

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene



*Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés*

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER  
En Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés industriels

Par : Ait-Ouaissa yasmine

**ELIMINATION DU CHROME (VI) PAR ADSORPTION SUR  
RESINE ECHANGEUSES D'IONS**

Soutenue le 11/ 03 / 2009 devant le jury

Mme. A. BENMAILI

Professeur à l'USTHB

Président

Mme Z. SADAOUI

Maître de Conférences à l'USTHB

Examinatrice

Mme N. LALAOUI

Maître de Conférences à l'USTHB

Examinatrice

Mme N. LAOUFI

Chargée de cours

Invitée

Mme M. CHABANI

Maître de Conférences à l'USTHB

Directrice de thèse

*Année 2009*

## Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Génie de la réaction. J'exprime ma reconnaissance à M<sup>me</sup> **Bensmaili** pour la confiance qu'elle m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Je remercie tout spécialement et beaucoup M<sup>me</sup> **Chabani** pour ces deux ans de collaboration, pour sa disponibilité, pour ses conseils et remarques pertinentes, pour sa gentillesse et sa patience. Tout mon respect et mon admiration, mille mercis....

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait le Professeur **Bensmaili**, en étant la présidente de mon jury. J'exprime mes profonds remerciements à Madame **Sadaoui** et Madame **Lalaoui**, Maîtres de Conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'elles me font en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Madame **Laoufi** chargée de cours à l' U.S.T.H.B d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Taleb**, Maître de Conférences à l'USTHB pour son aide et ses conseils.

Un gros merci à Dahmane et Soraya.

Un gros merci à Maamer, Amel, Malika, Samia, Wahiba et Mohamed.

Mes profondes amitiés et reconnaissances vont aux équipes de recherche de laboratoire de génie de la réaction.

Mes remerciements s'adressent également à mes amies

En outre, la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif de mes parents et surtout ma soeur. Je remercie ainsi tous les membres de ma famille qui ont su me comprendre dans les moments les plus difficiles lors de mes absences. Je remercie mes parents pour leur appui et leur dévotion durant toutes ces années.

En fin, mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux que nous avons oublié de citer leurs noms et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

## **Résumé**

L'adsorption du chrome hexavalent sur la résine anionique fortement basique du nom commercial IRA410 a été étudiée. Les expériences ont été conduites dans un réacteur agité fermé. L'équilibre d'adsorption a été déterminé par l'application de plusieurs modèles. Les résultats obtenus montrent que l'état d'équilibre est bien représenté par l'isotherme de l'isotherme de Toth à trois paramètres. Les paramètres sont calculés par régressions non-linéaire et linéaire. La capacité maximale de fixation dépend fortement de la valeur du pH du milieu et qu'à pH=3, on a la meilleure capacité de fixation. L'influence de la masse de la résine, la concentration initiale, la granulométrie, la vitesse d'agitation et la température a été examinée. Les résultats expérimentaux ont été interprétés sur la base de plusieurs modèles cinétiques. L'analyse des modèles cinétiques appliqués montre que le processus d'adsorption du chrome (VI) par l'Amberlite IRA410 fait intervenir les trois étapes: le transfert de masse externe, le transfert de masse interne et les réactions en surfaces. Les paramètres thermodynamiques ont été évalués. L'adsorption du chrome hexavalent est endothermique. L'adsorption du chrome hexavalent sur l'IRA410 a été également mise en oeuvre dans un réacteur à lit fluidisé. Une étude du comportement hydrodynamique a été effectuée et l'équation de Richardson et Zaki a été choisie pour représenter les résultats expérimentaux. L'effet de la masse de la résine sur la cinétique a été examiné. La comparaison entre les deux réacteurs montre que la quantité du chrome (VI) retenue par l'Amberlite IRA410 est la même.

## **Abstract**

The use of ion exchange technology was studied to remove chromium (VI) from aqueous solution by Amberlite IRA 410. Batch experimental tests were conducted. Equilibrium data have been analyzed and modelled in term of Freundlich, Langmuir, Sips, Toth and Redlich-Peterson adsorption isotherms and the results shown that adsorption behaviour of chromium (VI) could be described very well by the Toth model. The maximum adsorption capacity was determined to be 228, 02 mg/g at optimum pH=3. Several kinetic models were used to represent the kinetic data and the equation parameter values were also evaluated. All the ionic adsorption steps operate with a same importance in the hexavalent chromium retention global process. Various thermodynamic parameters have been calculated. The adsorption of chromium (VI) was also tested in the column experiments. The hydrodynamic of the fluidized bed was investigated and the Richardson – Zaki correlation was used to analyze the experimental data.

## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I.1. Pollution par le chrome</b>	4
<b>I.2. Procédés d'extraction du chrome (VI) en solution aqueuse</b>	4
I.2.1. Techniques membranaires	5
I.2.1.1. Osmose inverse	5
I.2.1.2. Ultrafiltration	6
I.2.2. Techniques électromembranaires	7
I.2.3. Adsorption	7
<b>I.3. Généralité sur les résines</b>	8
I.3.1. Définition	8
I.3.2. Classification des échangeurs d'ions	8
I.3.2.1. Résines échangeuses de cations	8
I.3.2.2. Résines échangeuses d'anions	8
I.3.3. Propriétés générales des résines	9
I.3.3.1. Capacité d'échange	9
I.3.3.2. Masse volumique	9
I.3.3.3. Granulométrie	9
<b>I.4. Revue sur l'adsorption des métaux lourds</b>	9
<b>I.5. Isothermes d'équilibre</b>	12
I.5.1. Introduction	12
I.5.2. Modélisation d'isothermes d'équilibre	13
I.5.2.1. Isotherme linéaire	14
I.5.2.2. Isotherme de Freundlich	14
I.5.2.3. Isotherme de Langmuir	15
I.5.2.4. Isotherme de type Bi- Langmuir	18
I.5.2.5. Isotherme de Freundlich –Langmuir	19
I.5.2.6. Isotherme de Tempkin	19
I.5.2.7. Isotherme de Toth (1971)	20
I.5.2.8. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965)	20
I.5.2.9. Isotherme de Redlich- Peterson (1958)	21
I.5.2.10. Isotherme de Sips (1948)	22
I.5.3. Conclusion	22
<b>I.6. Aspect cinétique de l'adsorption</b>	23
I.6.1. Modélisation de la cinétique d'échange	24
I.6.2. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la solution autour de la résine	27
I.6.3. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la résine	32
I.6.4. Cinétique de fixation contrôlée par la réaction chimique	35
I.6.5. Modèles globaux	40
<b>I.7. Etude thermodynamique de l'adsorption</b>	41

## CHAPITRE II : ETUDE DES ISOTHERMES D'EQUILIBRES

<b>II.1.Introduction</b>	44
<b>II.2. Matériels et méthodes</b>	44
II.2.1. Caractéristiques de l'adsorbant Amberlite IRA 410	45
II.2.2. Caractéristiques physiques de l'adsorbant	45
II.2.3. Granulométrie par tamisage	46
II.2.4. Prétraitement de la résine	46
II.2.5. Protocole analytique	46
II.2.6. Conception d'un réacteur standard	47
<b>II.3. Isotherme d'équilibre</b>	48
II.3.1. Mode opératoire	49
II.3.2. Résultats et discussion	49
II.3.2. 1. Temps de contact	49
II.3.2.2.Influence du pH	50
II.3.2.2.1. Vérification de l'isotherme de Langmuir	51
II.3.2.2.2. Vérification de l'isotherme de Freundlich	51
II.3.2.2.3. Vérification de l'isotherme de Sips	53
II.3.2.2.4. Vérification de l'isotherme de R- P	53
II.3.2.2.5. Vérification de l'isotherme de Toth	53
II.3.3. Analyse statistique	54
II.3.4. Analyse graphique	55
II.3.5. Discussion	55
II.3.6. Test de réadsorption	57
II.3.7. Conclusion	58

## CHAPITRE III : ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU CHROME (VI)

<b>III.1. Etude paramétrique de l'adsorption</b>	59
III.1.1. Introduction	59
III.1.2. Influence de la masse	59
III.1.3. Effet de la concentration initiale	61
III.1.4. Influence du diamètre de la résine	62
III.1.5. Influence de la vitesse d'agitation	64
III.1.6. Influence de la température	65
III.1.7. Conclusion	66

## CHAPITRE IV MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION EN MILIEU FERME:

<b>IV. Modélisation des cinétiques d'adsorption en milieu fermé</b>	68
IV.1. Modèle de la double exponentielle	68
IV.2. Modèle global de la constante unique	74
IV.3. Transfert de masse externe	80

IV.4. Phénomènes surfaciques ou cinétique chimique	82
IV.5. Transfert de masse interne	90
IV.6. Grandeurs thermodynamiques d'adsorption	95
IV.7. Conclusion	95
<b>CHAPITRE V. ADSORPTION DU CHROME HEXAVALENT EN COLONNE</b>	
<b>V. Adsorption du chrome hexavalent en colonne</b>	<b>96</b>
V.1 Introduction	96
V.2. Généralités sur la fluidisation	97
V.2.1. Définition	97
V.2.2. Types de fluidisation	97
V.2.3. Description d'un lit fluidisé	98
V.3. Cinétiques de la rétention en lit fluidisé	98
V.4. Matériels et méthodes	99
V.5. Etude hydrodynamique de la colonne de résine fluidisée	102
V.5.1. Notions théoriques	102
V.5.2.. Expansion des lits fluidisés	106
V.6. Etude expérimentale	106
V.6.1. Introduction	106
V.6.2 Etude hydrodynamique de la fluidisation	106
V.7. Etude de la fluidisation	108
V.7.1. Modélisation du degré de l'expansion	108
V.7.2. Interprétation des résultats selon la corrélation de Richardson –Zaki	109
V.7.3 Comparaison avec la corrélation de Richardson et Zaki	110
V.8. Conclusion	111
<b>Conclusion générale</b>	<b>112</b>

## Nomenclature

a	: Constante de taux d'adsorption de l'équation d'Elovich	m.mol/g.min
$a_R$	: Paramètre de l'isotherme de Redlich- Peterson	(1/L.mmol)
b	: Constante de Langmuir	(L/g)
$C_e$	: Concentration résiduelle à l'équilibre	(mg/l)
$C_0$	: Concentration initiale d'adsorbat	(mg/l)
C ou C(t)	: Concentration en chrome hexavalent à l'instant t	(mg/l)
$C_s$	: Concentration à l'interface solide/liquide	(mg/l)
$C_R$	: Concentration dans le solide	(mg/l)
$D_c$	: Diamètre de la colonne	(m)
$D_{eff}$	: Coefficient de diffusion effectif intraparticulaire	(cm <sup>2</sup> /s)
$D_M$	: Coefficient de diffusion moléculaire en solution	(cm <sup>2</sup> /s)
$D_1$ et $D_2$	Sont les paramètres d'adsorption	(mmol/l)
$d_p$	: Diamètre moyen des particules	(cm)
$D_p$	: Diffusivité poreuse ou macroporeuse	(cm <sup>2</sup> /s)
$D_s$	: Diffusivité superficielle	(cm <sup>2</sup> /s)
$D_t$	: Diamètre du réacteur cylindrique	(m)
$D_a$	: Diamètre de l'agitateur	(m)
$E_a$	: Energie d'activation	(j/mol)
g	: Accélération gravitationnelle	(m <sup>2</sup> /s)
$J_p$	: Flux de diffusion poreuse	(mg/s)
$J_s$	: Flux de diffusion superficielle	(mg/s)
J	: Flux de diffusion interne	(mg/s)
H	: Hauteur du lit ou du liquide	(cm)
$h_p$	: Constante de Planck	j.s.k
$h_0$	: Hauteur du solide sédimenté	(cm)
h	: Hauteur du lit fluidisé	(cm)
k	: Constante de la réaction en régime chimique	(unité varie selon le modèle)
$K_0$	: Facteur d'Arrhenius qui dépend de la température	(g/mol. s)
$K_b$	: Constante de Boltzman	j/K
$k_{ads}$	: Constante d'adsorption	(l.min <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
$k_d$	: Constante de désorption	(min <sup>-1</sup> )
$K_D$	: Constante de proportionnalité	
$K_{D1}$ et $K_{D2}$	: Paramètres contrôlant les mécanismes d'adsorption	(min <sup>-1</sup> )
$K_{di}$	: Constante de dissociation	M
$k_f$	: Coefficient de transfert de masse externe	(m/s)
$k_s$	: Coefficient de transfert de masse de la diffusion superficielle	(cm/s)
$K_i$	: Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	(mg/g.s <sup>1/2</sup> )
$k_1$	: Constante de vitesse du 1 <sup>er</sup> ordre	(s <sup>-1</sup> )
$k_2$	: Constante de vitesse du second ordre	(g.mg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$k_{fr}$	: Constante de Freundlich	/
$K_R$	: Paramètre de l'isotherme de Redlich- Peterson	l/g

---

$K_h$	: Facteur de forme	/
$m$	: Masse de la résine	(g)
$m_{ads}$	: concentration massique du chrome (VI)	(g/l)
$M$	: Masse molaire	(g/mol)
$N'$	: Vitesse rotative	(rpm)
$N$	: Nombre maximal de site occupé par les ions métalliques	/
$n$	: Constante de Freundlich ou de Sips ou Toth	/
$n_{RZ}$	: Coefficient empirique de Richardson et Zaki	/
$q$ ou $q(t)$	: capacité de fixation à l'instant $t$	(mg/g)
$Q$	: Débit volumique	(m <sup>3</sup> /s)
$q_e$	: Capacité de fixation à l'équilibre	(mg/g)
$q_0$	: Capacité de fixation maximale	(mg/g)
$q_{sat}$	: Capacité de l'adsorbant à la saturation.	(mg/g)
$R$	: Constante des gaz parfaits	kJ/K.mol
$r$	: Distance radiale	(cm)
$R_p$	: Rayon de la particule	(cm)
$Re_p$	: Nombre de Reynolds de pore	(/)
$Re_{lim}$	: Nombre de Reynolds de la particule à $U_{lim}$ .	(/)
$S_s$	: Surface spécifique de l'adsorbant	(m <sup>2</sup> /g)
$t$	: Temps	(min)
$t_{1/2}$	: Temps au bout duquel la moitié de la quantité est adsorbée	(min)
$T$	: Température	(K)
$U$	: Vitesse interstitielle	(m/s)
$U_0$	: Vitesse en fût vide (vitesse superficielle)	(m/s)
$U_{mf}$	: Vitesse minimale de fluidisation,	(m/s)
$U_{lim}$	: vitesse limite de chute d'une particule individuelle	(m/s)
$v$	: Volume de la solution	(l)
$V_0$	: Vitesse initiale apparente de la rétention	(mg/l. min)
$W$	: Hauteur de la lame	(cm)
$X$	: Taux de la conversion de la résine	/

### Lettres grecques

$\sigma$	: Epaisseur du film limite	(cm)
$\Delta G^0$	: Energie libre de Gibbs	(kJ/mol)
$\Delta H^0$	: Enthalpie	(kJ/mol)
$\Delta S^0$	: Entropie	(kJ/mol)
$\varepsilon$	: Porosité du milieu poreux fluidisé	/
$\varepsilon_0$	: Porosité externe du solide sédimenté	/
$\xi$	: Potentiel de Polanyi	/
$\beta$	: paramètre de l'isotherme de Redlich- Peterson	/
$\delta$	: Coefficient d'activité lié à l'énergie d'adsorption	(mol <sup>2</sup> / Kj)
$\mu$	: Viscosité dynamique	(Pa.s)
$\nu$	: Viscosité cinématique	(cm <sup>2</sup> /s)
$\rho$	: Masse volumique de la solution	(g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p$	: Masse volumique de la particule	(g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_s$	: Concentration de sites dans le volume de résine	(mg/cm <sup>3</sup> )
$\zeta$	: Expansion du lit fluidisé= $h/h_0$	/
$\tau_{diff}$	: Temps nécessaire à la conversion totale	(min)
$\theta$	: Taux de recouvrement:	/

# Introduction Générale

## *Introduction générale*

La pollution des eaux par les métaux lourds constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont souvent trouvés en quantités importantes dans certains rejets industriels tels que ceux provenant de la métallurgie, de l'industrie automobile ou du galvano plastique. Ces polluants inorganiques constituent une classe de produits très toxiques même lorsqu'ils sont à des concentrations très faibles. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout, le plomb, le mercure, le zinc et le chrome. Ce dernier métal est considéré comme étant un agent cancérigène puissant, il peut modifier la transcription de l'ADN causant d'importantes aberrations de chromosomes. De plus, sa présence dans les eaux pose des problèmes écologiques significatifs. Dans les eaux destinées à la consommation humaine, la concentration maximale admissible pour le chrome a été abaissée à  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  (*Rengay et al, 2003*).

De nombreux procédés peuvent être appliqués pour l'élimination des métaux lourds, notamment le chrome, dans les eaux, on citera : les techniques membranaires, et les techniques électromembranaires. Néanmoins ces approches sont marginalement rentables ou difficiles à mettre en application surtout dans les pays en voie de développement. Par conséquent, le besoin à une stratégie simple et robuste ne cesse de croître. Les opérations de sorption, y compris l'adsorption et l'échange ionique ont des potentiels alternatifs dans le traitement des eaux potables et les eaux résiduaires, et ils s'avèrent comme étant des procédés les plus efficaces et les plus économiques (*Öztürk, 2004*).

L'adsorption peut être définie comme une des opérations fondamentales de Génie Chimique, qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface, les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat ou plus couramment soluté. En adsorption, la phase de l'adsorbat peut exister sous trois formes; si elle est gazeuse, l'adsorption est en phase gazeuse, si elle est liquide et sous forme moléculaire, l'adsorption est en phase liquide et si la phase de l'adsorbat est liquide et sous forme ionique, l'adsorption est appelée souvent : échange d'ions (*Adour, 1996*).

1. L'échange d'ions est un processus à base d'adsorption lors duquel les ions associés avec l'adsorbant solide sont échangés réversiblement contre des ions présents en

solution aqueuse et comme tous les phénomènes d'échange entre deux phases, qui se produisent à travers l'interface séparant ces deux phases, les échanges entre une résine et la solution qui la baigne font intervenir le transport des solutés vers où à partir de l'interface. (*Chabani et al, 2007*).

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les résines synthétiques de la famille (Amberlite) caractérisées par des sites ioniques qu'on utilise dans le traitement des eaux. Ce choix est dû aux multiples avantages de cette résine : grande surface spécifique donc grand pouvoir adsorbant, affinité des sites vis-à-vis de certains composés ioniques, très bon rendement de régénération (*Bae ,2002*).

Dans la présente étude, un adsorbant ionisé de nom commercial Amberlite IRA410 a été employé pour l'élimination du chrome hexavalent.

Dans la première partie de ce travail, on présente le cadre théorique de l'étude .On commence par introduire la pollution du chrome, quelques généralités sur les résines et les aspects théoriques sur les isothermes d'adsorption et une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés, relatifs à l'adsorption des métaux et plus particulièrement du chrome (VI). Ensuite, on abordera l'aspect cinétique de l'adsorption en présentant les différentes théories et les différents modèles qui régissent ce phénomène. Enfin, on étudiera l'adsorption de point de vue thermodynamique.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale de ce travail, on étudiera l'adsorption, en réacteur discontinu, du chrome hexavalent. Les résultats seront présentés suivant une double approche: isothermes d'adsorption et cinétiques de rétention. Les paramètres d'équilibre et les paramètres cinétiques sont déterminés en utilisant quelques modèles mathématiques. Les résultats de l'influence de certains paramètres tels que: la masse de la résine, la concentration initiale, le diamètre de la résine, la vitesse d'agitation et la température, devraient conduire à l'identification de l'étape ou les étapes limitantes. L'exploitation des résultats de l'étude cinétique, mettant en évidence l'effet des paramètres retenus, permettra aussi d'évaluer les grandeurs thermodynamiques de la réaction de fixation du chrome (VI). Finalement, une étude d'adsorption du chrome (VI) en colonne a été également abordée dont la tâche est consacrée à l'hydrodynamique du système utilisé et au transfert de matière entre la résine et la solution qui la baigne.

Chapitre

---

I

**Synthèse Bibliographique**

## I. 1. Pollution par le chrome

Le chrome est un métal gris-blanc très résistant à l'usure. Il a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du plomb rouge de Sibérie, chromate naturel de plomb appelé depuis Crocoite (*Chiffolleau, 1994*). Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe 6) et comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation, du Cr (0) la forme métallique jusqu'à Cr (VI). Cependant, seules les formes Cr (III) et Cr (VI) sont rencontrées à l'état dissous dans le milieu aquatique. La présence de l'une ou l'autre forme chimique étant contrôlée théoriquement par les équilibres thermodynamiques. Ce métal fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde, il est en 4<sup>ème</sup> rang en tonnage avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales. Le récepteur final de ces deux voies étant constitué par le milieu marin. Les principales sources d'émission de chrome sont :

- L'industrie chimique ;
- La combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon ;
- Le transport par le vent des poussières de route ;
- Les usines de production de ciment ;
- Les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome, constituent d'autres sources d'émission atmosphérique.
- Les eaux provenant des installations de chromage telles que : le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et de pigments peuvent également libérer le chrome (III) et le chrome (VI) dans les cours d'eau.
- Le chrome est présent aussi naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, grains et levures.

Le chrome fait partie des métaux lourds aux potentiels les plus dangereux et qui ont un fort impact toxicologique pour l'environnement et pour l'homme. Actuellement, il est bien connu que la forme réduite Cr (III) fait partie des éléments essentiels dans la nutrition animale et humaine et peut provoquer des problèmes au cœur des perturbations du métabolisme ; et que la forme oxydée Cr (VI) est toxique et cancérigène à forte dose (*Saroj et al, 2006*). Le chrome Cr (VI) a diverses conséquences sur la santé (*Umesh et al, 2007*):

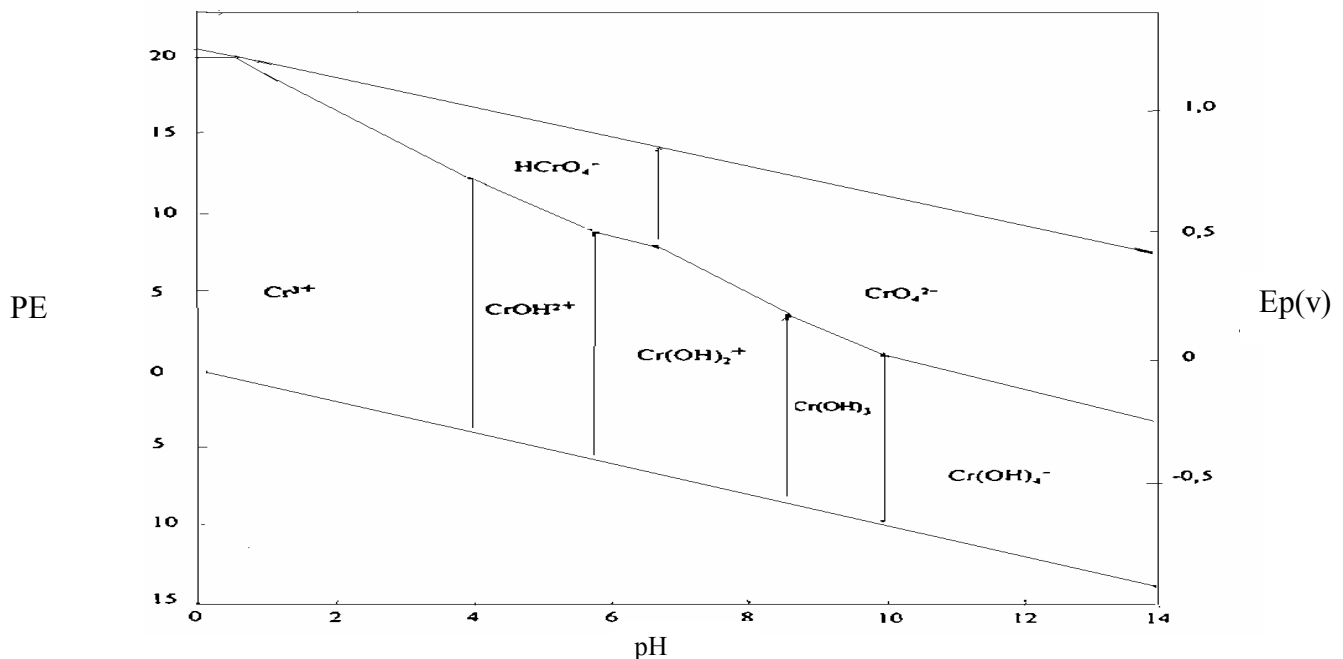
- il peut provoquer des réactions allergiques telles que des éruptions cutanées, des irritations nasales et des saignements de nez.
- Estomac dérangé et ulcère ;

- Problèmes respiratoires ;
- Dommages au foie et aux reins ;
- Altération du matériel génétique ;
- Cancer des poumons ;
- Anémie ;
- Mort.

Il a donc été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. Les standards et normes imposés aux industries dont les effluents contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeants. La teneur recommandée par Environmental Protection Agency (EPA) était de 50 et 200  $\mu\text{g/l}$  pour l'eau potable et les eaux résiduaires respectivement (*Gulay et al ,2005*). Ce resserrement des limites est essentiellement attribuable à la progression continue de la production industrielle, et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds qui sont non biodégradables.

### I.1.1. Spéciation chimique du chrome (VI)

Le chrome peut se rencontrer dans l'environnement aquatique sous deux états d'oxydation stables, Cr(III) et Cr(VI), la répartition des différentes espèces chimiques correspondant à ces deux états étant en théorie gouvernée par le diagramme pE - pH (Fig. I.1).



**Figure 2** - Diagramme d'équilibre thermodynamique du chrome ; d'après Baes et Mesmer (1976) et Hem (1977).

Le diagramme pE - pH montre que l'espèce dominante pour un pH entre 0,6 et 6 environ est  $HCrO_4^-$ . Pour des pH supérieurs à 6, c'est l'ion chromate  $CrO_4^{2-}$  qui prévaut. Au dessus d'une concentration de 10mM environ 520mg/l, on observe la dêmirisation du chrome  $CrO_4^{2-}$  en dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  surtout à de faibles valeurs de pH.

## I.2.Procédés d'élimination du chrome (VI) en solution aqueuse

Le traitement des eaux usées domestiques et industrielles contenant des métaux lourds est de nos jours un sujet très important en matière de protection de l'environnement et des textes réglementaires s'y rapportant. La réutilisation de ces eaux et le recyclage des produits industriels contenus se présentent comme des possibilités déjà mises en application. Les procédés de traitement qui permettent d'élargir l'éventail des possibilités de réutilisation sont nombreux, on cite :

- Les techniques membranaires (l'ultrafiltration et l'osmose inverse);
- Les techniques électromembranaires comme l'électrodialyse ;
- L'adsorption y compris l'échange ionique.

### I.2.1. Techniques membranaires

#### I.2.1.1. Osmose inverse

L'osmose inverse est une technique principalement appliquée au dessalement d'eau de mer. Un dispositif d'osmose inverse est constitué par deux compartiments séparés par une membrane perméable uniquement à l'eau, contenant une solution concentrée d'une part et de l'eau pure ou une solution diluée d' autre part. On applique à la solution une pression  $P$  supérieure à la pression osmotique  $\pi$  pour inverser le flux naturel de l'eau.

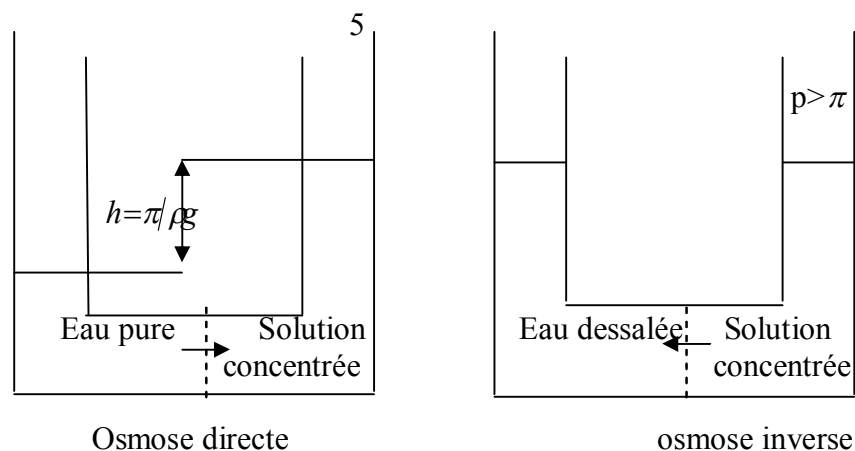


Fig.I.2. Principe de l'osmose directe et l'osmose inverse

La pression osmotique  $\pi$  est approximativement proportionnelle à la différence de concentration entre les deux solutions, et le flux d'eau entre les deux compartiments varie en fonction de la différence  $P - \pi$ . Les pressions utilisées en osmose inverse sont généralement situées entre 20 et 80 bars (*Bruno, 1997*).

La technologie est considérée comme problématique avec un risque dans la sécurité du procédé à cause des pressions à exercer. Le colmatage des membranes relativement rapide par des matières en suspension et leur coût élevé, limite l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement (*Hamane, 2005*).

### **I.2.1.2. Ultrafiltration**

L'ultrafiltration (UF) repose sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm. Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées. L'UF fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 5 bars environ). L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédé dans la fabrication de jus de fruits. Citons son emploi dans l'industrie textile pour le recyclage des eaux de lavage ou la récupération de tensioactifs ou d'enduit pour les fibres. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchissement de pâte à papier et même leur couleur. Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupure adapté, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le retentât d'UF génère souvent des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation (*Valérie, 1999*).

### **I.2.2. Techniques électromembranaires**

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. L'électrodialyse est l'un de ces procédés. Ce procédé utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique. Lorsque une solution est envoyée dans les compartiments

séparants les membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes, selon une structure de type presse, les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membranes anioniques et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même polarité augmente alors (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât). Le type et la concentration des charges fixées sur la membrane déterminent sa perméabilité et sa résistance des membranes (auxquelles elles sont sensibles), la polarité des électrodes est régulièrement inversée.

L'utilisation de techniques membranaires comme l'osmose inverse ou l'ultrafiltration permet d'obtenir une concentration en métal résiduelle très faible mais nécessite un pré conditionnement de l'eau à traiter et pose des problèmes de régénération. De plus, ces techniques présentent les inconvénients suivants :

- ➔ baisse de la perméabilité et modification de la sélectivité en cas de colmatage des membranes.
- ➔ Sélectivité entre les espèces chimiques « soluté » toujours inférieure à 100 %.
- ➔ Durée de vie limitée de membranes soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage (*Héctor , 2006*).

### **I.2.3. Adsorption**

L'adsorption ou l'échange d'ions est une méthode simple, elle permet de coupler dépollution et valorisation. Son adoption et son usage comme procédé de recyclage et de valorisation est gouvernée par plusieurs facteurs. D'abord, la possibilité d'obtenir des économies d'énergie importantes assure une part du succès. Les séparations à l'aide des résines échangeuses d'ions peuvent être réalisées à température ambiante et par conséquent l'énergie de chauffe est économisée. Puis cette méthode ne nécessite pas l'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution. L'adsorption sur résine ou l'échange ionique semble être le procédé le plus rentable sur les plans économique et technique (*Bae, 2002*).

## **I.3. Généralité sur les résines**

### **I.3.1. Définition**

Les échangeurs ioniques commerciaux sont, aujourd'hui, des résines synthétiques au sein desquelles des groupes chimiques fonctionnels jouent le rôle d'échangeurs. L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est-à-

dire gonflé d'eau comme une éponge. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50 % de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau dite eau de gonflement ou d'hydratation à l'intérieur de l'échangeur (*Dardel, 1989*).

### **I.3.2. Classification des échangeurs d'ions**

#### **I.3.2.1. Résines échangeuses de cations**

On peut subdiviser les résines échangeuses de cations en deux groupes : Les échangeurs fortement acides caractérisés par la présence des radicaux sulfuriques,  $HSO_3^-$  et les échangeurs faiblement acides caractérisés par la présence des radicaux carboxyliques.

#### **I.3.2.2. Résines échangeuses d'anions**

On peut subdiviser les résines échangeuses d'anions en deux groupes :

- **Les échangeurs fortement basiques** : fixent les acides faibles comme l'acide carbonique ou la silice. Ils peuvent également libérer les bases de leurs sels. Ils sont caractérisés par la présence d'ammoniums quaternaires. Toutes les résines fortement basiques utilisées en déminéralisation sont de l'un ou l'autre des deux types généraux suivants :

- Dans le premier type, on retrouve des radicaux ammoniums quaternaires simples. Ces résines sont fortement basiques, leur capacité d'échange est faible et l'efficacité de leur régénération médiocre.
- Dans le second type, on retrouve des radicaux ammoniums quaternaires alcoyles. Ces résines sont moins basiques que celles du premier type, leur capacité d'échange est plus élevée et l'efficacité de leur régénération supérieure.

- **Les échangeurs faiblement basiques** : ne fixent pas les acides faibles comme l'acide carbonique ou la silice (*Dejarins, 1990*).

### **I.3.3. Propriétés générales des résines**

#### **I.3.3.1. Capacité d'échange**

##### **I.3.3.1.1. Capacité totale**

La capacité totale d'échange d'une résine, exprimée en équivalent par unité de masse (ou de volume) représente le nombre de sites actifs disponibles.

##### **I.3.3.1.2. Capacité utile**

Par définition, c'est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale (*Dardel, 1989*).

##### **I.3.3.2. Masse volumique**

La densité des résines ou masse volumique des grains est une caractéristique importante car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. Dans une solution aqueuse, les résines microporeuses s'hydratent et se gonflent, de ce fait, il découle une masse volumique humide, une masse volumique sèche et une masse volumique apparente.

**La masse volumique sèche** : c'est le quotient de la masse de la résine sèche sur son volume. Pour les résines anioniques fortement basiques, la masse volumique sèche est comprise entre 1,07 et 1,12 g/cm<sup>3</sup>.

**La masse volumique humide** : c'est le quotient de la masse de la résine humide sur son volume.

**La masse volumique apparente** : c'est le quotient de la masse de la résine sur le volume du lit (*Dardel.F, 1989*).

### **I.3.3.3. Granulométrie**

En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter la perte de charge. La distribution granulométrique du nombre de billes répond approximativement à la loi de Gauss.

## **I.4. Revue sur l'adsorption des métaux lourds**

Cette partie décrit les différentes études réalisées sur l'élimination des métaux lourds, plus particulièrement, le chrome, par adsorption sur des supports de diverses origines.

*Chiron et al (2003)*, en étudiant l'élimination du Pb<sup>2+</sup> et du Cu<sup>2+</sup> par la silice greffée avec l'éthylènediamine, ont démontré que l'isotherme d'adsorption décrivant les systèmes (Pb<sup>2+</sup>/ silice greffée) et (Cu<sup>2+</sup> /silice greffée) est de type Langmuir avec des capacités maximales de 0.184 mmol/g et 0.261 mmol/g respectivement. Le phénomène d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> est régi par la diffusion à l'intérieur des pores de la silice greffée.

*Rengaraj et al (2003)* ont étudié l'adsorption du chrome (III) par des résines d'échange ionique : 1200H, 1500H, IRN97H. Le maximum d'adsorption du chrome est obtenu pour un pH varie entre 2-6, à une concentration initiale de 10mg/l et une concentration en adsorbant de 5g/l. Le temps d'équilibre est égal à 24h. Les données d'équilibres sont en bon accord avec l'isotherme linéaire, l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. L'adsorption du chrome sur ces résines d'échange cationique suit la cinétique réversible du

premier ordre et la cinétique du pseudo premier ordre. La diffusion intra particulaire est l'étape limitante.

**Garg et al, (2003)** ont observé dans une étude relative à l'adsorption du chrome (VI) sur trois types d'adsorbants : la sciure traitée par le formaldéhyde, la sciure traitée avec l'acide sulfurique et les rejets d'industrie de bois de construction, un temps d'équilibre de 15min, 60min et 180min respectivement. Ils ont examiné l'influence des paramètres opératoires (concentration initiale, pH, masse de l'adsorbant). Le maximum d'adsorption est noté à pH =3. L'adsorption suit une cinétique du premier ordre.

**Koby et al (2004)** ont utilisé le charbon actif pour l'élimination de quelques métaux lourds des eaux tels que :Ni (II), Co(II), Cd(II), Cu(II),Pb(II),Cr(III) et Cr( VI). Le charbon actif a été préparé à partir des noyaux d'abricot et traité dans une solution d'acide sulfurique à 200°C pendant 24 h. Les résultats d'adsorption effectués en batch montrent que les capacités maximales d'adsorption sont obtenues pour un pH compris entre 1 et 2 pour les ions Cr (VI).

**Adebawal et al (2004)** ont étudié aussi l'adsorption de :  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur deux types d'adsorbants : Sulfate Kaolin et Phosphate Kaolin. Les tests d'adsorption effectués sur ces deux adsorbants ont montré que le Phosphate Kaolin présente une grande affinité pour :  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  avec des capacités de fixation de 93.28%,80.94%, 68,99% et 61,44% respectivement. Lors de cette étude, il a été constaté que l'isotherme d'adsorption obéit de façon efficace aux isothermes de Langmuir et de Freundlich.

De leur côté, **Benhammou et al (2004)** ont examiné la possibilité d'élimination des  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur une argile naturelle appelée « rhassoul ». Deux modèles cinétiques ont été testés, le modèle de Lagergren (1989) et le modèle du second ordre présenté par Ho et MacKay (1998). Il a été montré que le modèle de Lagergren du premier ordre décrit de façon satisfaisante les données expérimentales pour l'ensemble des métaux. Les isothermes d'équilibre de Dubinin Radushkevich, Langmuir et redlich-Peterson appliqués aux résultats donnent des capacités d'adsorption dont l'ordre est : Cu (II) > Mn (II) >Cd (II) > Zn(II) >Pb (II).

**Algaucil et al (2004)** ont utilisé la résine IR120 comme adsorbant pour l'élimination du chrome (III). Leurs résultats indiquent que l'adsorption obéit au modèle de Langmuir et l'étape limitante est la diffusion dans le film.

*Ayhan et al (2004)* ont étudié l'adsorption de : Cu (II), Zn (II), Ni (II) et Pb (II) sur une résine synthétique Amberlite IRA 120. L'effet de paramètres tels que : la quantité de résine, le temps de contact, le pH de la solution et la température a été étudié. Les résultats d'analyse obtenus en batch à différentes concentrations ont montré que l'adsorption obéit à l'isotherme de Freundlich.

*Saha et al (2004)* ont étudié l'adsorption du chrome (VI) sur la résine Amberlite XAD-7 imbibée avec l'aliquat 336\*. Leurs résultats montrent que l'isotherme d'adsorption obtenue obéit de façon efficace à l'isotherme de Langmuir.

Les travaux menés par *Gulay et al (2005)*, sur l'adsorption des anions du chrome sur l'éthylènediamine, greffé (poly (glycidylmethacrylate -co-methylmethacrylate), ont montré que la capacité de fixation de ces anions est affectée par : la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le pH. Les données expérimentales d'équilibre ont été ajustées à trois modèles : le modèle de Freundlich, Langmuir, et Langmuir – Freundlich. La cinétique de fixation des anions  $CrO_4^-$  suit un ordre 2. Il a été remarqué que le modèle de Langmuir Freundlich décrit assez correctement les résultats expérimentaux.

*Soner et al (2006)* ont étudié l'élimination du chrome (VI) sur un adsorbant obtenu après la carbonisation de la pulpe de Betterave avec l'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont les suivants :

- La quantité maximale obtenue était de 80% après un temps de contact de 4h.
- 
- L'équilibre est atteint après 6h.
- La vitesse d'adsorption suit une cinétique du second ordre. Les phénomènes surfaciques l'emportent sur les phénomènes diffusionnels.

De leur part, *Suman et al (2006)* ont étudié l'effet de plusieurs paramètres pouvant influencer la capacité d'élimination du chrome (VI) sur deux types d'adsorbants à savoir, l'alumine activée (AA) et le charbon actif (CA). Les résultats obtenus sont les suivants :

- Pour l'alumine activée, la capacité d'adsorption diminue en augmentant la température de 25 à 50°C, ce qui indique que l'adsorption est exothermique. La quantité maximale adsorbée est obtenue à pH = 4.

- Pour le charbon actif, la quantité maximale fixée est atteinte à une température de 40°C et le pH optimum est de 2.
- Le pourcentage d'élimination du chrome (VI) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant et diminue lorsque la concentration initiale passe de 10 à 100mg/l pour une quantité fixe d'adsorbant.

Les travaux de **Emine et al (2006)** ont porté sur l'adsorption du chrome (VI) sur les résidus de transformation d'olive. Les expériences ont été conduites en batch et en colonne. Plusieurs paramètres thermodynamiques telles que : l'enthalpie, l'entropie, l'énergie d'activation et l'enthalpie libre ont été évaluées et ils ont conclu que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

## **I.5. Isothermes d'équilibre**

### **I.5.1. Introduction**

Dans les phénomènes de pollution des eaux par les métaux lourds, les interactions qui se produisent entre la résine et la solution qui la baigne jouent un rôle clé qui règle le comportement de ces métaux et leur distribution dans la phase solide. Depuis, les chercheurs se sont intéressés à étudier et à modéliser ces dernières (**Serpaud et al 1994**). Vers les années 40, l'approche envisagée par la majorité des auteurs, ayant étudiés la séparation par résine, était basée sur des modèles thermodynamiques, également désignés sous le terme de modèle d'action de masse (**Hellferich 1990**). Dans ces modèles, les auteurs considèrent les résines comme des quasi liquides, c'est-à-dire comme des électrolytes formés par des ions mobiles dans le solvant de la phase liquide. Cette hypothèse a rendu facile l'utilisation des lois cinétiques établies pour une cinétique chimique homogène. Cependant, une telle approche présente un grand inconvénient du fait qu'elle ne tienne pas compte des phénomènes intervenant à l'intérieure de la particule adsorbante. Par ailleurs, l'hypothèse qui consiste à supposer la capacité d'échange de la matrice est très problématique dans certains cas. De nombreuses résines ont des capacités d'échange variables avec le pH de la solution, la nature du milieu et la température. De ce fait les chercheurs se sont orientés vers l'utilisation d'autres modèles qui peuvent être plus descriptifs. Dans ces dernières années, on note une large utilisation des modèles d'isothermes d'équilibre pour décrire les équilibres entre la phase liquide et la phase solide (**Annesini 2000, Gomez 2001, Rengaraj 2002, Sun 2003, Alguacil 2004, Sivaiah 2005, Hung 2005, Rattana 2006**). Une isotherme d'adsorption représente la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité

adsorbée à une température constante. Les isothermes d'adsorption sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants. Les capacités d'adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les isothermes d'adsorptions permettent dans le cas où elles sont vérifiées d'accéder aux paramètres d'équilibre qui sont très précieux pour le dimensionnement d'un réacteur statique ou dynamique pour le traitement des eaux potables et les eaux résiduaires. Ces isothermes sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'équilibre expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures (*Sun et al, 2003*).

### **I.5.2. Modélisation d'isothermes d'équilibre**

La modélisation de l'adsorption d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à une température constante, la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{v}{m} \quad (I.1)$$

Où:

$q_e$  : Quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale d'adsorbat (mg/l).

$C_e$  : Concentration finale d'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

$v$  : Volume de la solution (l).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe  $q_e = f(C_e)$ .

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail pour reproduire les données expérimentales. L'isothermes de Langmuir,

Freundlich, Sips...ect, sont employées. Les principes généraux sont rappelés ici, cependant la littérature fournit de nombreux renseignements complémentaires.

#### **I.5.2.1. Isotherme linéaire**

Ce type d'isotherme est le premier en terme de simplicité puisqu'il se limite tout simplement à :

$$q_e = K_D C_e \quad (I.2)$$

Avec :

$K_D$  : Constante de proportionnalité, désignée souvent sous le nom du coefficient de partage.

La description de l'adsorption à l'aide d'un coefficient de distribution présente l'avantage de la simplicité. L'adsorption d'un métal peut souvent être considérée comme linéaire lorsque sa concentration est faible devant celle des autres cations présents en solution et le domaine de validité est souvent restreint (*Laurent, 2001*).

L'utilisation d'un  $K_D$  donne dans certains cas de très bons résultats comme le montrent les travaux de *Rengarj et al, (2003)* qui ont étudié l'adsorption du chrome sur trois types de résines échangeuses d'ions.

Ce résultat est relativement peut fréquent et l'utilisation de  $K_D$  est en général très critiquée (*Laurent, 2001*).

*Yong et al (1992)* font remarquer que très peu d'isothermes obtenues expérimentalement ont un comportement linéaire.  $K_D$  est une fonction dépendante des conditions physico-chimiques de la solution aqueuse (présence de complexant, de certains compétiteurs), quantités adsorbées et le pH.

#### **I.5.2.2. Isotherme de Freundlich**

Le modèle décrit par Freundlich est, peut être, le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface. L'équation de cette isotherme prend la forme suivante :

$$q_e = K_{fr} C_e^n \quad (I.3)$$

Avec :

$K_{fr}$  et  $n$  constantes caractéristiques du système adsorbant –adsorbé et déduites expérimentalement à une température donnée.

Certains auteurs attachent moins d'importance à ce modèle car il ne permet pas la mesure d'un maximum d'adsorption. Néanmoins, le coefficient de Freundlich  $K_{fr}$  est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée (*Nozoozi et al, 2006*).  $K_{fr}$  peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents matériaux. L'ajustement des paramètres  $K_{fr}$  et  $n$  est rendu plus facile en écrivant l'équation (I.3) sous forme logarithmique.

$$\ln q_e = \ln K_{fr} + n \ln C_e \quad (I.4)$$

L'équation (I.4) est celle d'une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_{fr}$ . La valeur de  $n$  décrit la nature de l'adsorption.

- Lorsque  $0,1 < n < 1$  l'adsorption est favorable
- Lorsque  $n \gg 1$  l'adsorption est plus importante (*KathiKcyam et al, 2005 ; Chabani et al 2005*).
- Lorsque  $n=1$ , il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide (*Kaichouh et al, 2004*).
- Lorsque  $n=0$  l'adsorption est irréversible (*Qin et al ,2006*).

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

L'isotherme de Freundlich a été largement utilisée pour décrire l'adsorption des métaux lourds sur différents types d'adsorbants (*Soner et al, 2006 ; Mehmet et al, 2006*).

### **I.5.2.3. Isotherme de Langmuir**

En partant des hypothèses suivantes:

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre particules adsorbées)
- L'adsorption est une monocouche.

La vitesse nette d'adsorption est une fonction du temps et s'annule au moment où l'équilibre dynamique (vitesses d'adsorption et désorption identiques) est atteint. Si l'on considère l'adsorption et la désorption comme des processus cinétiques élémentaires, l'évolution du taux de recouvrement  $\theta_t$  est donnée par l'expression suivante (*Chiron, 2003*):

$$\frac{d\theta_t}{dt} = K_{ads}(1-\theta_t)NC_t - K_d N\theta_t \quad (I.5)$$

Avec :

N : Le nombre maximal de sites occupés par les ions métalliques.

$K_{ads}$  : Constante d'adsorption

$K_d$  : Constante de désorption

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

$$\theta_t : \text{Taux de recouvrement défini par } \theta_t = \frac{q_t}{q_m} \quad (I.6)$$

A l'équilibre, on retrouve l'équation de l'isotherme de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (I.7)$$

$$b = \frac{K_{ads}}{K_d} \quad (I.8)$$

Avec :

$q_0$  : Capacité ultime d'adsorption (mg/g).

b : Constante de Langmuir (l/mg) (constante relative à l'énergie d'activation).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme  $b C_e$  peut être très inférieur à l'unité et il est alors négligeable. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide.

$$q_e = q_0 b C_e \quad (I.9)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme  $b C_e$  devient largement supérieur à l'unité. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_0$  ce qui correspond à une saturation monocouche de la surface (*Stephen et al, 2002*).

L'équation linéarisée de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0} C_e + \frac{1}{q_0 b} \quad (I.10)$$

Cette équation ne donnerait satisfaction que pour des gammes de concentrations peu étendues, le maximum d'adsorption à faible concentration pouvant être dépassé à forte concentration. Le non respect de cette contrainte se traduit dans les faits par une non linéarité dans les graphiques réalisés à partir de l'équation (I.10). L'introduction d'une courbure serait due à la non prise en compte dans le modèle du constat selon lequel l'affinité d'un ion pour une surface diminue avec l'augmentation de l'adsorption sur cette surface, de la variation de l'énergie d'adsorption due à l'hétérogénéité de la surface, ou d'une augmentation des interactions entre molécules adsorbées et molécules en solution avec l'augmentation du recouvrement de la surface (*Igor, 1997*).

La linéarisation de l'équation de Langmuir est très largement utilisée sous la forme présentée ci-dessus (équation I.10). Toutefois, d'autres linéarisations sont possibles :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (\text{I.11})$$

$$q_e = q_0 - \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.12})$$

Les auteurs *Hamadaouia et al, (2007)* ont proposé deux autres formes linéaires pour l'isotherme de Langmuir qui sont:

$$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + q_0 b \quad (\text{I.13})$$

$$\frac{1}{C_e} = q_0 b \frac{1}{q_e} - b \quad (\text{I.14})$$

Les différentes constantes sont obtenues par le calcul des pentes et des abscisses à l'origine dans la représentation  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (éq. I.11),  $q_e$  en fonction de  $q_e/C_e$  (éq.I.12),  $q_e/C_e$  en fonction de  $q_e$  (eq.I.13) et  $1/C_e$  en fonction de  $1/q_e$  (eq.I.14).

Plusieurs auteurs ont démontré que l'utilisation de l'équation (I.10) pour estimer les paramètres de l'équation (I.7) est préférable à l'utilisation de l'équation (I.11), puisque l'erreur sur la détermination de  $q_e$  peut être assez petite. D'autres auteurs ont suggéré de ne jamais utiliser l'équation (I.12). Dans certains travaux récents, les auteurs suggèrent d'utiliser un facteur sans dimension pour évaluer les données d'adsorption (*Soner et al, 2006*). De leur côté, *Kavithat et al, (2006)* ont proposé un paramètre adimensionnel  $R_L$  qui exprime les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir. Ce paramètre est représenté par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (I.15)$$

Où  $b$  est la constante de Langmuir et  $C_0$  (mg/l) la concentration initiale de la solution

Ce paramètre décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est :

- Défavorable      pour       $R_L > 1$
- Linéaire          pour       $R_L = 1$
- Favorable        pour       $0 < R_L < 1$
- Irréversible     pour       $R_L = 0$

*Stephen et al, (2002)* ont signalé dans leur étude qui porte sur l'adsorption des colorants basiques par le Kudzu que le modèle de Langmuir décrit assez correctement les données expérimentales pour des concentrations élevées. D'autre part *Marcost (2003)* a indiqué que l'isotherme de Freundlich décrit souvent l'adsorption des métaux traces Zinc, et Cadmium de manière satisfaisante à des concentrations intermédiaires

#### **I.5.2.4. Isotherme de type Bi- Langmuir (équation de Langmuir à double surface)**

Ce type d'isotherme est une extension de l'isotherme de Langmuir par le fait qu'elle considère non plus un seul type de sites sur l'adsorbant mais une adsorption compétitive sur deux types de sites. L'hypothèse qui est alors faite est que l'adsorption se fait sur deux types de sites d'énergies différentes (*Weima et al, 2006*). On doit théoriquement ajouter le même nombre de termes à l'équation qu'il y a des surfaces d'adsorption d'énergies différentes. Dans la pratique, l'utilisation de modèles descriptifs doit se baser sur un nombre minimum de paramètres. L'hypothèse sous-jacente dans l'équation binaire de Langmuir est que les deux types de sites définis arbitrairement regroupent en fait une grande diversité de sites d'adsorption (*Igor, 1997*).

Dans ce cas, l'expression formelle de la quantité adsorbée est :

$$q_e = \frac{q_1 b_1 C_e}{1 + b_1 C_e} + \frac{q_2 b_2 C_e}{1 + b_2 C_e} \quad (I.16)$$

Les constantes ont les mêmes significations que dans l'équation de Langmuir à un seul terme. Les indices numériques expriment l'adsorption sur des sites hypothétiques de hautes et de basses énergies. Les valeurs de quatre constantes ( $q_1, q_2, b_1, b_2$ ) peuvent être obtenues par régression non- linéaire.

*Weima et al (2006)* ont obtenu de très bonnes adéquations aux données expérimentales à l'aide de cette équation.

#### **I.5.2.5. Isotherme de Freundlich –Langmuir**

Ce modèle est une combinaison entre le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir et se traduit mathématiquement par la relation suivante (*Gulay et al, 2005*) :

$$q_e = \frac{q_0(C_e)^n}{K_d} + (C_e)^n \quad (\text{I.17})$$

Où :

$q_0$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$K_d$  : Constante de dissociation (M)

$n$  : Constante de l'isotherme de Langmuir -Freundlich

La constante de dissociation d'équilibre  $K_d$  est une mesure de la stabilité du complexe formé entre les ions métalliques et l'adsorbant dans des conditions expérimentales bien définies. Lorsque  $K_d$  est supérieur à  $10^{-7}$ , il y aurait une faible affinité entre les ions métalliques et l'adsorbant ce qui implique une désorption facile et rapide.

#### **I.5.2.6. Isotherme de Tempkin**

L'isotherme de Tempkin est basée sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de la saturation de la surface. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer par l'existence de quelques interactions indirectes entre les molécules adsorbées. L'équation la plus couramment utilisée est (*Stephen et al, 2002*):

$$q_e = \frac{RT}{b}(\ln(C_e)). \quad \text{Où} \quad B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.18})$$

Un graphique représentant  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  doit donc théoriquement donner une ligne droite. Cette représentation possède l'avantage de pouvoir représenter des résultats sur des gammes de concentrations étendues. L'hypothèse de fond du modèle est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface. Bien que la prise en compte de cette hypothèse soit une amélioration comparée aux équations de Langmuir, le modèle ne décrit généralement pas de manière satisfaisante les observations (*Igor ,1997*).

### I.5.2.7. Isotherme de Toth (1971)

Cette isotherme fait intervenir un paramètre supplémentaire par rapport à l'isotherme de Langmuir. L'expression ainsi obtenue est la suivante :

$$q_e = \frac{bq_0 C_e}{\left(1 + (bC_e)^n\right)^{1/n}} \quad (\text{I.19})$$

Avec :

$q_0$ ,  $b$ ,  $n$  ont la même signification que l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

Les paramètres de cette isotherme sont déterminés par la régression non linéaire.

L'isotherme de Toth est applicable à l'adsorption hétérogène et elle assume une distribution d'énergie quasi-gaussienne et que la plupart des sites ont une énergie d'adsorption inférieure à l'énergie maximale d'adsorption (*Jian-ing et al, 2006*).

### I.5.2.8. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965)

Le modèle d'équilibre de Dubinin – Raduskevich est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi. Raduskevich et Dubinin (R-D) ont signalé que la courbe caractéristique d'adsorption est reliée à la structure poreuse de l'adsorbant. Ce modèle est généralement applicable pour distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Le modèle de (R-D) est défini par l'équation :

$$\ln q_e = \ln q_0 - \delta \xi^2 \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$\delta$  : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}$ ).

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mol/g}$ ).

$q_0$  : Capacité d'adsorption d'une mono couche ( $\text{mg/g}$ ).

$\xi$  : Potentiel de Polanyi.

Le potentiel de Polanyi  $\xi$  est donné par :

$$\xi = RT \ln \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $\text{j/mol K}$ ).

$T$  : Température ( $\text{K}$ )

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mol/l}$ ).

La détermination de  $q_0$  et  $\delta$  est faite par l'exploitation de la droite en portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\xi$  et l'énergie moyenne d'adsorption est calculée à partir de la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \quad (\text{I.22})$$

Une valeur de E inférieure à 8 Kj/mol indique une physisorption.

Une valeur de E comprise entre 8 et 10 Kj/mol indique une chimisorption.

### I.5.2.9. Isotherme de Redlich- Peterson (1958)

Redlich et Peterson ont proposé une équation empirique à trois paramètres (eq.I.23), qui peut être utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption pour une grande gamme de concentrations.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \text{ .Où } \beta \ll 1 \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$K_R$ ,  $a_R$  et  $\beta$  les paramètres de l'isotherme de Redlich- Peterson

Cette équation se réduit à l'isotherme linéaire pour un faible taux de recouvrement, à l'équation de Freundlich pour des concentrations élevées du soluté, et à l'isotherme de Langmuir lorsque  $\beta = 1$ . Lorsque le taux de recouvrement est élevé, le terme  $BC_e^\beta$  est à l'inverse plus grand que l'unité, l'expression peut s'écrire :  $q_e = \frac{A}{B} C_e^{1-\beta}$  c'est l'équation de

Freundlich, avec  $K_{fr} = \frac{A}{B}$  et  $n = 1 - \beta$

La linéarisation de l'équation (I.23) donne :

$$\ln \left( \frac{K_R C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (\text{I.24})$$

Les paramètres de cette équation ne peuvent être déterminés que par la régression non linéaire.

### I.5.2.10. Isotherme de Sips (1948)

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface hétérogène, on peut utiliser le modèle de Sips :

$$q_e = \frac{b q_0 C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (\text{I.25})$$

Avec :

$n$  : une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

Le modèle de Sips se réduit au modèle de Langmuir pour  $n=1$ . Pour  $n<1$ , il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine ( $C_e=0$ ) tend vers l'infini. Les paramètres de l'isotherme de Sips sont déterminés par la régression non - linéaire (*Bae, 2006*).

### **I.5.3. Conclusion**

- Les modèles thermodynamiques, également désignés sous le terme de modèles d'action de masse ont été largement utilisés pour modéliser les interactions physico chimiques qui se produisent entre la résine et la solution qui la baigne. La modélisation à partir d'isothermes d'adsorption présente l'avantage d'être relativement simple, ce qui explique qu'elle était aussi largement employée et surtout ces dernières années.
- Une isotherme d'adsorption doit être déterminée expérimentalement dans des conditions précises, de température, de pH et de force ionique notamment.
- Les conditions physico-chimiques de détermination de l'isotherme sont alors très particulières et sa validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions.
- Les isothermes d'adsorption sont basées sur des hypothèses simplificatrices.
- Il faut également noter que le mode d'obtention de l'isotherme, réacteur continu ou colonne, n'est pas neutre. Les isothermes déterminées en réacteur discontinu aboutissent à une quantité fixée inférieure à celle déterminée par expérimentation en colonnes.

### **I.6. Aspect cinétique de l'adsorption**

Les impacts des cinétiques d'adsorption sur les performances des procédés d'adsorption sont généralement moins importants que ceux des propriétés thermodynamiques, sauf dans le cas des procédés basés sur des sélectivités cinétiques. Il reste, cependant, nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. Notons par ailleurs que la maîtrise de cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés d'adsorption industriels (*Sun et al, 2003*).

L'aspect cinétique de l'échange ionique implique un système hétérogène. Le traitement mathématique de ces systèmes est tout à fait différent par rapport aux systèmes homogènes. En système homogène il est facile de définir la cinétique, un seul paramètre suffit. Dans les processus hétérogènes, la cinétique devient plus complexe. En plus des paramètres de la cinétique homogène, s'ajoutent les phénomènes liés à l'hétérogénéité du milieu. Il s'agit d'un transfert de matière couplé à une réaction chimique. L'avancement de la réaction est la conséquence du déplacement de l'interface réactionnelle. Les modèles utilisés, en système résine/liquide, sont semblables à ceux développés pour les réactions non catalytiques solide- liquide. Ces modèles cinétiques ont été appliqués avec succès à quelques processus d'échange ionique *Chabani (2008), Aguacil (2004), Streat (1984)*.

### **I.6.1. Modélisation de la cinétique d'échange**

Lorsqu'une résine est mise au contact avec une solution et que des échanges doivent se produire, l'équilibre ne s'établit pratiquement qu'au bout d'un certain temps, pouvant aller de quelques secondes à plusieurs jours.

De nombreux facteurs influent sur les vitesses des réactions d'échange. L'examen du mécanisme des échanges, du point de vue cinétique, permettra de reconnaître ces différents facteurs, ainsi que le sens de leur action.

Les échanges qui se produisent entre la résine et la solution font intervenir les étapes suivantes (figure I.3) :

- 1 - Transfert de l'adsorbat du sein de la solution vers le film entourant le grain de résine, cette étape peut être négligée sous l'effet d'une bonne agitation.
- 2 - Transfert diffusionnel de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de la résine. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert externe  $k_f$ .
- 3 - la diffusion des ions dans la résine sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :

3a)- soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse  $D_p$ .

3b)- soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  caractérise cette étape. La différence entre les coefficients  $D_p$  et  $D_s$  n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ .

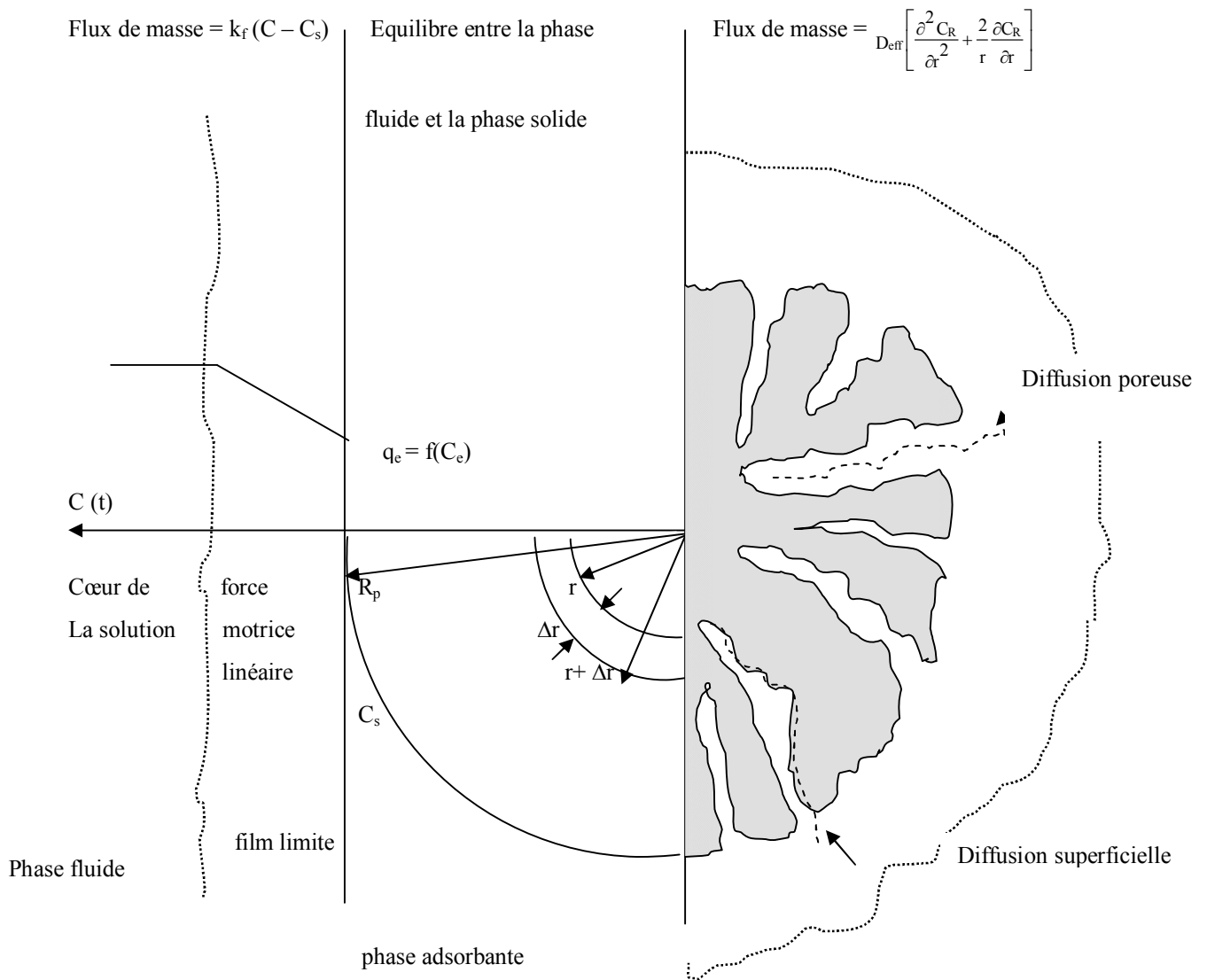


Fig.I.3 : Schéma des mécanismes d'adsorption sur un solide, tiré de Jarvie (2005)

3 - la diffusion des ions dans la résine sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :

3a)- soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse  $D_p$ .

3b)- soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  caractérise cette étape. La différence entre les coefficients  $D_p$  et  $D_s$  n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ .

4 – Le passage des ions, à travers l'interface séparant le grain de la solution, est généralement suffisamment rapide pour ne pas intervenir dans la vitesse globale d'échange.

5 – Lorsque des liaisons chimiques existent entre les ions échangés et les groupements fonctionnels de la résine, les réactions de dissociation et de formation de complexes se produisent avec une vitesse finie qui peut limiter la vitesse globale de l'échange. Cette étape est caractérisée par une constante de vitesse  $k$ .

Puisque la rétention des ions par la résine s'effectue en plusieurs étapes en série. La vitesse du processus est déterminée par l'étape la plus lente. L'étape 4 est rapide par rapport au reste des étapes et sa contribution dans la cinétique du processus est donc négligeable. Au cours d'une adsorption, en régime statique ou dynamique, les conditions hydrodynamiques du système sont généralement contrôlées pour favoriser un contact maximum entre la phase liquide et l'adsorbant, c'est pourquoi l'étape (1) n'est plus considérée comme l'étape limitante. De ce fait pour la plupart des auteurs, la cinétique de fixation sur un grain de résine est régie soit par des réactions en surface (phénomènes surfaciques) étape 5, soit par les phénomènes diffusionnels (étapes 2 et 3), soit les trois étapes simultanément.

Finalement, afin de caractériser la cinétique de fixation d'un soluté donné sur une résine donnée, il est donc nécessaire d'établir un bilan de matière dans le grain et dans le réacteur concerné d'une part et de parvenir à calculer les coefficients cinétiques  $k$ ,  $k_f$ ,  $D_s$  et  $D_p$  d'autre part.

La cinétique de l'échange d'ions a été étudiée par de nombreux **auteurs** *Liberti (1987)*, *Helfferich (1990)* et *Alguacil (2004)*. Comme les systèmes réels sont très complexes, il y a un certain nombre d'hypothèses de base sur lesquelles tous les auteurs s'accordent, à savoir :

- les résines échangeuses d'ions sont formées de particules sphériques de diamètres identiques, indépendants des conditions du milieu.
- La réaction d'adsorption ou d'échange d'ions a lieu entre une particule de résine et les espèces ioniques en solution au sein du milieu qui l'entoure. Le volume de ce milieu homogène est important par rapport au volume de solution contenu dans la phase solide
- Il n'y a pas de résistance au transfert de masse à l'interface solide/liquide.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles simples pour mettre en évidence le nombre d'étapes qui interviennent dans le processus d'adsorption, à savoir le modèle de Bangham et le modèle double exponentiel.

### **Modèle de Bangham**

L'équation de Bangham peut être présentée sous sa forme linéaire suivante

$$\log \log \left( \frac{C_o}{C_o - q m} \right) = \log \left( \frac{k_b m}{2.303 v} \right) + a \log t \quad (\text{I.26})$$

Cette équation est souvent utilisée pour mettre en évidence le nombre d'étapes intervenant lors de l'adsorption. La vérification de cette équation pour un système donné implique que la cinétique est contrôlée par la diffusion interne (*Bilgili 2006*), dans le cas contraire, la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme prépondérant (*Yunus, 2006*).

### **Modèle de la double -exponentielle**

Le modèle double -exponentiel décrit l'adsorption de point de vue chimique et mathématique. Ce modèle s'exprime de la manière suivante :

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-K_{D1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-K_{D2} t) \quad (\text{I.27})$$

Où :

$D_1$  et  $D_2$  sont les paramètres d'adsorption (mmol/l)

$K_{D1}$  et  $K_{D2}$  sont les paramètres contrôlant les mécanismes d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ )

1 et 2 désignent l'étape rapide et l'étape lente respectivement.

Ce modèle fait donc intervenir deux étapes de la cinétique d'adsorption. Une étape rapide qui regroupe le transfert de masse externe et la diffusion interne et une étape lente qui tient compte de la diffusion intra particulaire seulement. En partant de l'hypothèse que la première étape est négligeable c'est-à-dire  $K_{D2} \gg \gg K_{D1}$ , on peut alors écrire :

$$q_t = q_e - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-K_{D2} t) \quad (\text{I.28})$$

La linéarisation de l'équation (I.28) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln \frac{D_2}{m_{ads}} - K_{D2} t \quad (\text{I.29})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $-K_{D2}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln \frac{D_2}{m_{ads}}$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'étape lente.

Connaissant  $D_2$  et  $K_{D2}$ , les paramètres  $D_1$  et  $K_{D1}$  sont obtenus par le biais de l'équation suivante :

$$\ln \left( q_t - q_e - \ln \frac{D_2}{m_{ads}} - \exp(K_{D2} t) \right) = \ln \frac{D_1}{m_{ads}} - K_{D1} t \quad (I.30)$$

### I.6.2. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la solution autour de la résine

En supposant que la solution est à tout instant homogène, sauf dans un film liquide autour du grain de résine ; dans ce film, l'agitation ne se propage pas et le transport des solutés échangés avec la résine s'effectue par diffusion moléculaire (*Tremillon.B, 1965*). L'expression mathématique de la diffusion à travers le film selon la loi de Fick est:

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{3D_M}{R_p \sigma} (C(t) - C_s(t)) \quad (I.31)$$

Avec:

$D_M$  : est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la solution (cm<sup>2</sup>/s).

$\sigma$  : L'épaisseur du film limite (cm).

$C$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution (mg/l).

$C_s$  : Concentration de l'adsorbat à l'interface solide –liquide (mg/l).

$R_p$  : Rayon de la particule adsorbante (mm).

$t$  : Temps (s).

L'applicabilité de l'équation se fait sous les conditions aux limites définies comme suit :

- Le film est fin et il n'y a pas de courbure du film ni d'accumulation d'espèce ionique dans le film. Ainsi, la diffusion à travers la couche est supposée être à l'état quasi stationnaire, même si les conditions aux limites changent au cours du temps
- La concentration à l'interface film/sein de la solution est celle du sein de la solution et la concentration à l'interface film/résine correspond toujours à

l'équilibre d'adsorption correspondant aux actuelles concentrations dans la phase résine.

Généralement, le nombre adimensionnel approprié pour caractériser le transfert de masse externe est le nombre Sherwood, défini par  $Sh = \frac{2 R_p k_f}{D_M}$ . Si  $Sh \gg 1$ , le transfert de masse externe est négligeable. **Ratto et al. (2000)** Plusieurs corrélations et plusieurs modèles peuvent être utilisées pour estimer  $k_f$  dans le cas d'un grain sphérique. Les modèles suivants privilégient une diffusion externe comme étape cinétiquement limitante.

### **Modèle de Spahn et Schlünder (1975)**

La variation de la concentration du soluté en phase liquide obéit à l'équation

$$v \frac{dC(t)}{dt} = -k_f A (C(t) - C_s(t)) \quad (I.32)$$

$A$  est la surface d'échange concernée par la diffusion externe,  $k_f$  le coefficient de transfert externe et  $C_s$  la concentration de l'ion à l'interface solide- liquide.

Ces auteurs estiment que la concentration peut être considérée comme négligeable aux premiers instants à la surface du matériau. Dans ces conditions l'équation s'écrit :

$$v \frac{dC(t)}{dt} = -k_f A C(t) \quad (I.33)$$

Après intégration :

$$- \ln \frac{C(t)}{C_0} = k_f \frac{A}{v} t \quad (I.34)$$

Le tracé de  $\ln \frac{C(t)}{C_0}$  en fonction du temps permet de connaître le coefficient  $k_f \frac{A}{v}$ .

Dans le cas des particules sphériques le rapport  $\frac{A}{v}$  vaut  $\frac{6 m}{d_p \rho_p}$ .

Avec

$m$  : La masse de la résine (kg)

$v$  : Volume de la solution (m<sup>3</sup>)  
 $d_p$  : Diamètre moyen des particules (m)  
 $\rho_p$  : Masse volumique des grains de résine (kg/m<sup>3</sup>)

Une méthode plus rapide pour déterminer  $k_f$ , dérivée de la condition aux limites de l'équation (I.33), est définie par :

$$\text{Lim} \left[ \frac{d \left( \frac{C_t}{C_0} \right)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = k_f \frac{A}{V} \quad (\text{I.35})$$

De leur part, **Mehmet et al (2006)** ont proposé l'équation suivante pour estimer le coefficient de transfert de masse externe :

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + mb} \right) = \ln \left( \frac{mb}{1 + mb} \right) - \frac{1 + mb}{mb} K_f S_s t \quad (\text{I.36})$$

Avec :

$b$  : Constante de Langmuir (l/g).

$S_s$  : Surface spécifique de l'adsorbant (m<sup>2</sup>/g)

En portant  $\ln \left( \frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + mb} \right)$  en fonction du temps, la pente et l'intersection avec

l'axe des ordonnées conduisent aux valeurs de  $K_f S_s$ .

**Mckay et al (1986)** ont étudié l'adsorption en réacteur agité fermé et ont montré que  $k_f$  peut être corrélé avec le terme sans dimension  $Sh/Sc^{1/3}$  selon l'équation suivante :

$$\frac{Sh}{Sc^{1/3}} = A (\text{variable})^B \quad (\text{I.37})$$

Les constantes  $A$  et  $B$  sont évaluées en effectuant une série d'expérimentations sur différentes variables telles l'agitation ; la concentration initiale en soluté ; la taille de la particule ; la masse du matériau et la température. Ces auteurs rapportent que, suivant la polarité du soluté,  $k_f$  augmente ou décroît avec la concentration initiale appliquée. Par contre **Zhou et al. (1995)** relatent qu'en réacteur agité discontinu, le coefficient de transfert de masse est indépendant de la concentration initiale du soluté dans une large gamme de

concentrations. D'après **Lazaridis (2003)**, une diminution de  $k_f$  avec l'augmentation de la concentration initiale indique une réduction de la diffusion dans le film et l'augmentation de celle dans le solide.

Le coefficient de transfert correspondant " $k_f$ " peut être estimé aussi par des corrélations, obtenues de manière empirique, disponibles dans la littérature. Un exemple simple de ce type de corrélations est celle de **Letterman et al. (1974)**.

$$Sh = 2 + 0.64 R_{e(Lett)}^{1.182} Sc^{1/3} \quad (I.38)$$

Avec :

$$R_{e(Lett)} = \sqrt{\left(\frac{d_p^{4/3}}{\nu}\right) \cdot E}^{1/3} \quad (I.39)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_M} \quad (I.40)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_M} \quad (I.41)$$

$$E = 0.47 \frac{N^3 D_a^5}{D_t^2 H} \quad (I.42)$$

Un autre exemple de ce type de corrélations est celle de **Levin et Glastonbury (1972)** :

$$Sh = 2 + 0.47 \left[ \left( \frac{d_p^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu} \right) * \left( \frac{D_a}{D_t} \right)^{0.28} \right]^{0.62} Sc^{0.36} \quad (I.43)$$

$$Sh = \frac{K_f d_p}{D_M} \quad (I.44)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_M} \quad (I.45)$$

$$\varepsilon = \frac{N^3 D_a^5}{D_t^2 H} \quad (I.46)$$

Avec :

$d_p$  : Diamètre de la particule (m).

$\nu$  : Viscosité cinématique du fluide (m<sup>2</sup>/s).

$D_a$  : Diamètre de l'agitateur (m).

$D_t$  : Diamètre du réacteur (m).

$N'$  : Vitesse d'agitation (tr/s)

$H$  : Hauteur du liquide (m).

$D_M$  : Coefficient de diffusion moléculaire (m/s).

D'après *Villermoux (1982)*, l'importance de transfert de masse externe est caractérisée par une variation de la vitesse apparente en fonction de l'agitation et de la dimension des particules. Les relations suivantes sont proposées en cas d'un régime limité par la diffusion externe:

$$V_{\text{apparente}} \approx N^\beta \quad (\text{I.47})$$

$$V_{\text{apparente}} \approx \left( \frac{6}{d_p} \right)^\alpha \quad (\text{I.48})$$

$\alpha$  et  $\beta$  des constantes inférieures à un.

De leur part, *Chabani et al, (2005); Mehmet et al, (2006)* ont calculé la constante de diffusion dans le film par la relation suivante :

$$D_f = 0.23 \frac{R_p}{t_{1/2}} \sigma \frac{q}{C_0} \quad (\text{I.49})$$

Avec :

$\sigma$  : Epaisseur du film

$t_{1/2}$  : Temps au bout du quel la moitié de la quantité est adsorbée (min).

Dans leurs études, ils ont mis en évidence que la diffusion dans le film est l'étape limitante, si seulement si, le coefficient  $D_f$  est compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s.

Le coefficient de transfert de masse  $k_f$  dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de  $10^{-2}$  cm/s pour les résines fortement basiques (*Chabani, 2008 et Levin 1972*).

### **I.6.3. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la résine**

La cinétique de pénétration d'un liquide dans un milieu poreux a fait l'objet d'un grand nombre d'études où divers modèles phénoménologiques sont proposés sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte (*Vermeulen et al, 1984*).

#### ***Diffusion poreuse***

Dans le cas de la diffusion poreuse, le soluté migre à l'intérieur des pores, au sein du liquide intraparticulaire, et est ensuite adsorbé. Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment de la taille des pores et de celle de l'adsorbat.

La densité du flux de matière due à la diffusion poreuse ( $J_p$ ) s'écrit ainsi:

$$J_p = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (\text{I.50})$$

**Helfferich (1962)** a relié le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  au coefficient de diffusion poreuse par la relation suivante :

$$t_{1/2} = 0.03 \frac{R_p^2}{D_p} \quad (\text{I.51})$$

Si la diffusion poreuse est limitante, la valeur du coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  doit se situer entre  $10^{-11}$  et  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s.

### ***Diffusion superficielle***

Dans le cas de la diffusion superficielle, les molécules de soluté diffusent sur la surface interne des pores, en migrant d'un site actif à l'autre tout en restant à l'état adsorbé. Ce type de diffusion de surface est une étape limitante au flux de matière au sein de la particule adsorbante. Cette migration étant quantifiée par le coefficient  $D_s$ , la densité de flux de matière ( $J_s$ ) s'exprime selon la relation suivante:

$$J_s = -\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{I.52})$$

$\rho_p$  : étant la masse volumique de la particule adsorbante.

Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  ainsi que le coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  sont fonctions, non seulement, de la nature et de la taille du soluté mais aussi de la structure poreuse de la particule adsorbante (**Agulair ,2007**). D'après **Neretnieks (1974)**, l'effet de diffusion de pore est négligeable vis-à-vis de la diffusion de surface qui est le mécanisme de transport limitant dans la plupart des cas. . En effet, il a été mis en évidence par différents auteurs que la contribution moyenne de la diffusion superficielle au transfert de masse interne est 20 fois supérieure à la contribution moyenne de la diffusion poreuse

(*Komiyama et smith 1974 ; Al Duri 1996*). La contribution de la diffusion poreuse n'est accrue que pour des concentrations élevées en soluté (*Mckay et coll. 2001*), son apport maximal au transfert de masse interne étant estimé en moyenne à 10%. *Mackay et al (2003)* ont montré que la diffusion effective est fonction de la diffusion superficielle et de la diffusion poreuse. A ce stade des modèles mathématiques compliqués ont été proposés et leurs résolutions nécessitent une bonne maîtrise de l'outil informatique. D'autre ou bien la majorité des auteurs ne font pas la différence entre la diffusion poreuse et la diffusion superficielle les deux diffusions sont regroupées sous une seule étape caractérisée par le coefficient de diffusion effectif. *Van liet (1983)*, ayant étudié à la fois ces deux types de diffusion a conclu qu'il était tout à fait envisageable de modéliser la diffusion intraparticulaire par un coefficient de diffusion effective unique.

Les modèles suivants privilégient une diffusion intraparticulaire comme étape cinétiquement limitante.

#### **Modèle de Vermeulen (1953)**

*Vermeulen (1953)* prévoit, dans son modèle de diffusion, une variation exponentielle de la fonction  $q(t) = f(\sqrt{t})$  (eq, I.53):

$$q = q_e \sqrt{1 - \exp\left(\frac{-4 \cdot \pi^2 D_{eff} \cdot t}{d_p^2}\right)} \quad (I.53)$$

La régression non linéaire permettra de déterminer le coefficient de diffusion  $D_{eff}$

#### **Modèle de Weber et Morris (1963)**

Weber et Morris (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire en supposant cette dernière dominante. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe est négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer le coefficient cinétique de diffusion  $K_i$ , il s'écrit :

$$q = K_i t^{1/2} + C \quad (I.54)$$

Où  $K_i$  est le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{s}^{1/2}$ )

On évalue les valeurs de  $K_i$  et  $C$  en portant  $q$  en fonction du temps à la puissance un demi. Les valeurs de  $C$  donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite et les valeurs des coefficients de la régression linéaire renseignent sur la validité du modèle.

#### **Modèle d'Urano et Tachikawa (1991)**

Urano et Tachikawa ont développé le modèle suivant, où seul le mécanisme de diffusion intraparticulaire peut être considéré comme limitant :

$$-\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 D_{eff}}{2.3 d_p^2} t \quad (I.55)$$

$q/q_e$  représente le rapport entre la concentration du soluté à l'instant  $t$  et à l'équilibre dans le solide,  $D_{eff}$  le coefficient de diffusion intraparticulaire et  $d_p$  le diamètre moyen des particules.

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire. Lorsque les tailles des molécules sont du même ordre de grandeur que les tailles des pores, les coefficients de diffusion sont réduits en raison des interactions entre les molécules et les parois des pores (*Sun et al, 2003*). Dans ce contexte, *Xiao et al, (2006)* ont étudié l'effet de la taille de l'adsorbat et la structure poreuse de l'adsorbant sur les mécanismes d'adsorption et sur la capacité fixée par l'adsorbant. Cette étude montre que la capacité fixée du phénol et du bleu méthylène par la résine mésoporeuse (Amberlite XAD-4) et beaucoup plus grande que celle fixée par la résine microporeuse (ZCH-101), et ils ont conclu aussi que la taille de l'adsorbat et la structure poreuse de l'adsorbant n'influent pas sur l'ordre de la réaction.

#### **I.6. 4. Cinétique de fixation contrôlée par réaction chimique**

Lorsqu' il se produit, à l'intérieure de la résine, des réactions de formation ou de dissociation de complexes, celles-ci obéissent aux lois habituelles de la cinétique chimique (*Tremillon, 1965*).

#### **Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren (1889)**

Le modèle de Lagergren est le modèle cinétique le plus utilisé, il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.56})$$

Après l'application des conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , l'équation (I.56) devient :

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t \quad (\text{I.57})$$

L'équation I.57 peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.58})$$

Avec :

$K_1$  : constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $s^{-1}$ )

#### ***Modèle cinétique du pseudo second ordre (Ho, 1998)***

Le modèle du pseudo second ordre est sous la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.59})$$

L'intégration de l'équation (I.59) mène à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.60})$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse du pseudo second ordre (g/mg .min).

Les quantités fixées peuvent être exprimées en fonction du temps, pour les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre en utilisant les équations (I.61) et (I.62) respectivement, sous les formes non linéaires suivantes :

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-K_1 t}\right) \quad (\text{I.61})$$

$$q_t = q_e \frac{q_e K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{I.62})$$

***Mehmet et al (2006)*** ont signalé que le modèle de pseudo premier ordre est plus approprié pour les faibles concentrations en adsorbat.

### **Modèle d'Elovitch (Yuh et al,2006)**

La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-\alpha q} \quad (\text{I.63})$$

Avec :

q : Quantité adsorbée durant un temps t.

$\alpha$  : Taux initial d'adsorption.

a : Constante de désorption d'Elovitch

Cette équation cinétique de la chimisorption a été bien démontrée par les travaux de **Zeldowtsch (1934)**. Dans son étude, il a montré que la constante de vitesse d'adsorption du monoxyde de carbone sur le dioxyde de manganèse diminue exponentiellement avec l'augmentation de la quantité du gaz adsorbé.

La forme intégrée de l'équation (I.63) peut être écrite sous la forme :

$$q = \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log(t + t_0) - \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log t_0 \quad \text{où} \quad t_0 = \frac{1}{\alpha a} \quad (\text{I.64})$$

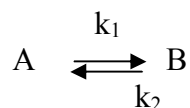
Pour simplifier l'équation d'Elovitch, **Chien et al (1980)** suppose que  $\alpha t \gg 1$  et par l'application des conditions aux limites ( $q = 0$  à  $t=0$ ) et ( $q=q$  à  $t=t$ ), l'équation (I.64) devient :

$$q = \alpha \ln(\alpha a) + \alpha \ln(t) \quad (\text{I.65})$$

Si l'équation d'Elovitch est applicable, une droite de pente  $\alpha$  interceptant l'axe des ordonnées à la valeur  $\alpha \ln(\alpha a)$ , devrait être obtenue avec un coefficient de régression proche de 1.

### **Modèle cinétique réversible du premier ordre**

Ce modèle a été développé avec l'hypothèse qu'une seule espèce adsorbée est considérée sur la surface hétérogène. L'équilibre hétérogène entre le soluté et l'adsorbant peut être exprimé par :



où  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) la constante de vitesse d'adsorption et  $k_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) la constante de vitesse de désorption,  $C_0$  (mg/l) la concentration initiale en soluté et  $q$  (mg/l) la quantité transférée de la solution vers l'adsorbant à chaque instant  $t$ , on a alors :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{-d(C_0 - q)}{dt} = K(C_0 - q) \quad (\text{I.66})$$

$$K = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C_0 - q}\right) \quad (\text{I.67})$$

Avec :

$K$  : Constante globale de la vitesse de la réaction ( $\text{min}^{-1}$ )

Le taux d'adsorption  $\frac{dq}{dt}$  peut être aussi exprimé en fonction de  $k_1$  et  $k_2$  comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(C_0 - q) - k_2q \quad (\text{I.68})$$

Soit  $X_e$  (mg/l) la concentration du soluté adsorbé à l'équilibre, donc à l'équilibre on a

$$\frac{dq}{dt} = 0$$

D'où

$$k_1(C_0 - X_e) - k_2X_e = 0 \quad (\text{I.69})$$

$$\text{Où : } k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_e}{C_0 - X_e} \quad (\text{I.70})$$

$k_c$  : Constante d'équilibre

$$\text{D'où : } \frac{dq}{dt} = (k_1(C_0 - q) - k_2q) - (k_1(C_0 - X_e) - k_2X_e) \quad (\text{I.71})$$

$$\frac{dq}{dt} = (k_1 + k_2)(X_e - q) \quad (\text{I.72})$$

L'équation (I.72) est sous la forme  $dq/dt = K(C_0 - q)$ , par conséquent :

$$k_1 + k_2 = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left(\frac{X_e}{X_e - q}\right) \quad (\text{I.73})$$

$$\text{Où encore : } -\ln\left(1 - \frac{q}{X_e}\right) = (k_1 + k_2)t \quad (\text{I.74})$$

Après intégration, l'équation ci-dessus devient :

$$\ln(1 - U_t) = -(k_1 + k_2)t = -Kt \quad (I.75)$$

$$U_t = \frac{q}{X_e} = \frac{C_0 - C_t}{C_e - C_t} \quad (I.76)$$

$U_t$  Représente l'accomplissement partiel à l'équilibre. En utilisant les équations cinétiques précédentes ((I.70) et (I.75)), les constantes  $k_1$  et  $k_2$  peuvent être calculées. La constante de vitesse globale est donnée par la pente de la droite du tracé de  $\ln(1 - U_t) = f(t)$ .

Les auteurs **Gasser et al (2006)** ont proposé un autre modèle cinétique qui combine entre le modèle de Lagergren et le modèle réversible. Dans ce modèle, le coefficient de vitesse globale est déterminé à partir de l'équation de Lagergren du premier ordre. Les constantes  $k_1$  et  $k_2$  sont déterminées en utilisant les équations définies par :

$$K = k_1 \left( 1 + \frac{1}{k_c} \right) = k_2 + k_2 \quad (I.77)$$

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{q_e}{C_e} \quad (I.78)$$

### **Modèle cinétique de Langmuir**

Le modèle de Langmuir est employé pour décrire l'isotherme d'adsorption, mais il peut être également employé pour décrire les mécanismes cinétiques. En combinant les équations (I.1, I.2 et I.3 page 14) et après réarrangement, on obtient (**Chiron et al, 2003**):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ads} N (C_0 - m_{ads} q_t) (q_0 - q_t) - K_d N q_t \quad (I.79)$$

En substituant  $b = \frac{K_{ads}}{K_d}$  dans l'équation (I.79), on fait apparaître la constante de Langmuir  $b$ .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_d N (b(C_0 - m_{ads} q_t) (q_0 - q_t) - q_t) \quad (I.80)$$

Où encore

$$\frac{dq_t}{m_{ads} b q_t^2 - (1 + b C_0 + m_{ads} b q_0) q_t + b C_0 q_0} = K_d N dt \quad (I.81)$$

Après intégration par l'application des conditions initiales :  $q_t = 0$  à  $t = 0$  , l'équation (I.81) devient :

$$\frac{1}{m_{ads}b(q_e - q_L)} \ln \frac{q_L q_t - q_e}{q_e q_t - q_L} = K_d N \quad (I.82)$$

Avec :

$q_e$  et  $q_L$  sont les solutions de l'expression polynomiale de second ordre  $p(q)$  ( $q_e < q_L$ )

$$p(q) = m_{ads}bq^2 - (1 + bC_0 + m_{ads}bq_0)q + bC_0q_0 \quad (I.83)$$

Connaissant  $m$  et  $C_0$ , la quantité adsorbée à l'équilibre peut être calculée à partir de l'équation (I.83).

En traçant la courbe  $\frac{1}{m_{ads}b(q_e - q_L)} \ln \frac{q_L q_t - q_e}{q_e q_t - q_L} = f(t)$  on en déduit les valeurs de  $K_d N$  (eq I.82). Ainsi, la quantité fixée en ions métalliques est déterminée par la relation suivante :

$$q_t = q_e \frac{q_L \left( 1 - e^{m_{ads} b (q_e - q_L) K_d N t} \right)}{q_L - q_e e^{m_{ads} b (q_e - q_L) K_d N t}} \quad (I.84)$$

### I.6.5. Modèles globaux

Les modèles cités ci-dessus, sont des modèles simples, définis par un seul paramètre, ce sont des modèles proposés dans le cas où une seule étape est dominante, et les autres étapes sont négligeables. Les modèles qui tiennent compte des trois étapes simultanément sont parfois fort compliqués, leur exploitation nécessite l'outil informatique. Ils sont de manière générale, définis par un seul paramètre et / ou par trois paramètres, on peut citer le modèle à cœur rétrécissant et le modèle de la constante unique.

#### **Modèle à cœur rétrécissant**

Le modèle cinétique à cœur rétrécissant, établi initialement pour les réactions gaz/solide, est souvent choisi, par plusieurs auteurs, pour décrire les cinétiques de rétention par résines ou autres adsorbants *streat (1984), Alguacil (2004), Mckay (2004)*.

Le modèle du cœur rétrécissant appelé modèle du « shrinking-core » suppose qu'au fur et à mesure que la réaction avance, il se forme une couche de sites chargée et que la couche réactive se déplace vers le centre de la particule sphérique. Le modèle tient compte de deux modes de transfert de matière à savoir le transfert de matière entre le sein de la solution et la surface de la particule, le transfert de matière interne par diffusion à travers la couche de produits formés et de la réaction chimique.

Le modèle correspond à la situation où aucune des trois étapes présentées ci-dessus ne peut être considérée comme limitante. Pour une réaction chimique d'ordre *un* et toutes les résistances en série, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{3C}{R_p} \left[ \frac{1}{k_f} + \frac{R_p}{D_{\text{eff}}} \left( \frac{1}{(1-X)^{1/3}} - 1 \right) + \frac{1}{k(1-X)^{2/3}} \right]^{-1} \quad (\text{I.85})$$

Dans un réacteur discontinu, l'intégration analytique de l'équation est possible, en appliquant l'hypothèse d'un état quasi stationnaire car la vitesse de diminution du rayon de la couche réactive du noyau est plus petite que la vitesse de diffusion à l'intérieur des particules, c'est-à-dire que la concentration de sites d'adsorption est élevée dans la résine, l'état de charge du solide se modifie relativement lentement, autrement dit, la quantité de soluté en solution est beaucoup plus élevée qu'en solide. En supposant la concentration en solution constante, l'intégration analytique donne :

$$t = \frac{\rho_s R_p}{KC} \left\{ (1-(1-X))^{1/3} \left[ 1 + \frac{K}{3k_f} \left[ (1-X)^{2/3} + (1-X)^{1/3} + 1 \right] + \frac{KR_p}{6D_{\text{eff}}} \left[ (1-X)^{1/3} + 1 - 2(1-X)^{2/3} \right] \right] \right\} \quad (\text{I.86})$$

### **Modèle de la constante cinétique unique**

Le modèle de la constante cinétique unique décrit l'adsorption par une cinétique réversible. Ce modèle est défini par :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 \cdot C \cdot (q_0 - q) - K_{-1} \cdot q = K_1 [C \cdot (q_0 - q) - K_d \cdot q] \quad (\text{I.87})$$

C'est une approche empirique qui est basée sur une seule constante cinétique globale  $K_1$  contenant toutes les résistances au transfert de matière, les constantes  $K_d$  et  $q_0$  étant déterminées indépendamment. Dans le cas d'une adsorption en cuve agitée fermée, l'équation (I.87) peut être intégrée analytiquement en tenant compte du bilan de matière:

$$m.q(t) + C(t)v = C(0).v \quad (\text{I.88})$$

Avec:

m: Masse de la résine sèche

v: Volume du liquide extérieur aux particules

La solution sous forme partiellement adimensionnelle est donnée par:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{m}{C(0).v} \left\{ \frac{(\alpha + \beta) \left( 1 - \exp \left[ -\frac{2.\alpha.m}{v} . K_1 . t \right] \right)}{\left( \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \right) - \exp \left[ -\frac{2.\alpha.m}{v} . K_1 . t \right]} \right\} \quad (\text{I.89})$$

Où:

$$\alpha = \sqrt{\beta^2 - q_0 \cdot \left( \frac{C(0).v}{m} \right)} \quad (\text{I.90})$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left( \frac{C(0).v}{m} + q_0 + \frac{K_d.v}{m} \right) \quad (\text{I.91})$$

## I.7. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques qu'on peut déterminer expérimentalement en appuyant sur des relations mathématiques sont : l'enthalpie, l'entropie, l'énergie d'activation et l'enthalpie libre. La variation de l'enthalpie libre est donnée par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.92})$$

Les constantes de vitesse sont employées pour déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius.

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{R T} \quad (\text{I.93})$$

Avec :

$E_a$  : Energie d'activation (J/mol) ;

$K_2$  : Constante de vitesse de la réaction ;

$K_0$  : Facteur d'Arrhenius qui dépend de la température (g/mol. s) ;

R : Constante des gaz parfaits (J/K. mol) ;

T : Température de la solution (K).

Pour déterminer l'énergie d'activation, la méthode requiert donc d'obtenir une droite représentant la variation de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$ . La pente de la droite est alors la valeur de  $E_a$ . La chaleur d'adsorption  $\Delta H^0$  peut être évaluée par (*Jian-Ring et al, 2006*):

$$\Delta H^0 = E_a - RT \quad (I.94)$$

L'énergie d'activation  $E_a$  peut être également déterminée en traçant  $\ln D_{eff} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Dans ce cas l'énergie d'activation est donnée par :

$$D_{eff} = D_0 e^{-E_a/R T} \quad (I.95)$$

La valeur de l'entropie est donnée par l'équation proposée par *Gasser et al (2006)* :

$$D_0 = 2.72 \left( \frac{K_b T d_p^2}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad (I.96)$$

$K_b$  et  $h$  sont les constantes de Boltzman et Planck respectivement.

L'énergie libre d'activation ( $\Delta G^0$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et l'entropie peuvent être calculées par l'équation d'Eyring :

$$\ln \left( \frac{K}{T} \right) = \ln \left( \frac{K_b}{h} \right) + \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R T} \quad (I.97)$$

Selon l'équation précédente, le tracé de  $\ln \left( \frac{K}{T} \right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  devrait être une droite linéaire de pente  $-\frac{\Delta H^0}{R_g}$  et d'ordonnée à l'origine  $\left[ \ln \left( \frac{K_b}{h} \right) + \frac{\Delta S}{R} \right]$ .

L'énergie d'activation de Gibbs, indiquant le degré de la spontanéité du processus d'adsorption, peut être écrite en terme d'entropie et d'enthalpie comme suit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (I.98)$$

L'adsorption physique est spontanée et ne nécessite pas d'énergie d'activation, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de 10kJ/mol. L'adsorption chimique nécessite une énergie

d'activation, par conséquent, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de 400 kJ/mol. La valeur négative de  $\Delta G^0$  indique la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption

Les valeurs négatives de  $\Delta H^0$ , impliquent que l'adsorption est exothermique, si par contre elles sont positives, alors l'adsorption est endothermique.

En fin, les valeurs positives de l'entropie  $\Delta S^0$  montrent l'irréversibilité du processus d'adsorption et révèlent l'augmentation du désordre à l'interface solide - liquide.

## **1.8. Conclusion**

Cette synthèse bibliographique nous a permis tout d'abord d'identifier les différents mécanismes dont la compétition est nécessaire à l'étude de l'adsorption. Différents modèles d'isothermes permettant de connaître la capacité maximale d'adsorption ont été présentés. Les équations permettant de décrire les différents modes de transfert de matière ont été ensuite présentées. Les phénomènes mis en jeu sont complexes et leur détermination n'est pas toujours aisée. Les travaux des chercheurs ont porté sur l'élaboration de modèles prenant en compte simultanément la diffusion interne et la diffusion externe, les réactions impliquées en surfaces ont été souvent négligées sous prétexte qu'elles étaient rapides. Actuellement, de nombreux auteurs se penchent sur l'élaboration de modèles qui impliquent les trois étapes. Ces modèles, qu'ils soient à deux paramètres ou à trois paramètres, font appel à des formulations plus complexes, impliquant une gestion informatique lourde des données, mais un fort succès dans la représentation des données expérimentales. Dans cette étude, des modèles simples et complexes ont été utilisés pour mettre en évidence l'étape où les étapes limitantes. Les paramètres cinétiques et d'équilibre seront en suite déterminés en se basant sur plusieurs techniques d'analyse.

---

**Chapitre**

**III**

**Etude des Isothermes d'Equilibres**

## II.1.Introduction

Pour l'élimination du chrome (VI), on a utilisé une résine fortement basique du nom commercial Amberlite IRA 410. Ce choix est du aux multiples avantages de cette résine : grande surface spécifique donc grand pouvoir adsorbant, affinité des sites actifs vis-à-vis de certains composés ioniques et le très bon rendement de régénération.

## II.2. Matériels et méthodes

### II.2.1. Caractéristiques de l'adsorbant Amberlite IRA 410

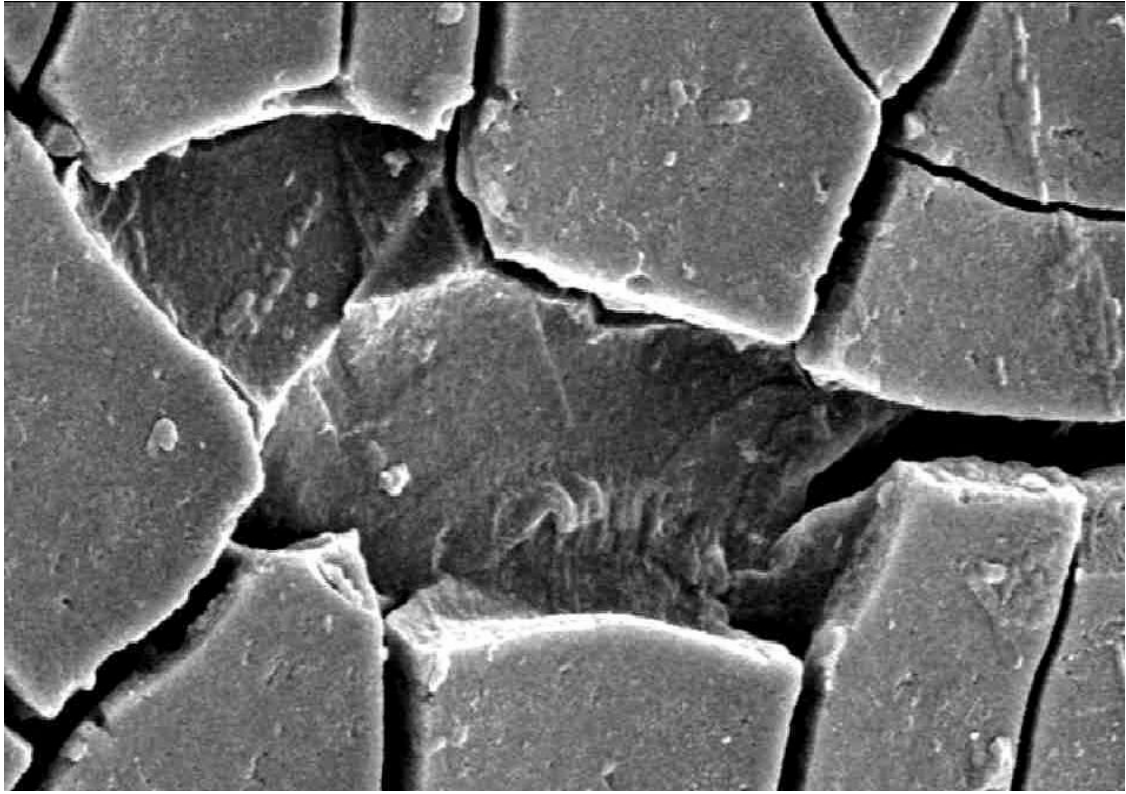
L'adsorbant ionisé est une résine classique anionique, fortement basique sous forme  $\text{Cl}^-$ , de type (2) polystyrène ammonium quaternaire, sa capacité d'échange 3.0 eq/Kg de résine, son squelette est à base de polystyrène réticulé. Elle est caractérisée par un excellent aspect optique, un bon rendement de régénération et elle se rince facilement. L'Amberlite IRA 410 a une meilleure régénération que les résines de type 1 et offre une capacité plus élevée. Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques données par le fournisseur *Aldrich (Rohm and Haas Co)*.

**Tableau II.1 : Propriétés de l'Amberlite IRA 410**

Squelette.....	copolymère styrène divinylbenzène
Groupement fonctionnel.....	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
Aspect physique.....	bille transparente jaune pâle
Forme ionique livrée.....	chlorure
Rétention d'humidité.....	45 à 51%(forme $\text{Cl}^-$ )
Densité.....	1.085 à 1.115 (forme $\text{Cl}^-$ )
Granulométrie	
Moyenne harmonique.....	$\geq 600$ à $750 \mu\text{m}$
Coefficient d'uniformité.....	$\leq 1.6$

#### II.2.1.1. Analyse par microscope électronique

L'examen par microscope électronique à balayage, révèle que la résine Ambrelite IRA410 est une résine macroporeuse à texture homogène (Fig. II.1).



*Fig.II.1. Analyse par microscope électronique de l'IRA410x5000*

### **II.2.2. Caractéristiques physiques de l'adsorbant**

Plusieurs grandeurs physiques caractérisant l'adsorbant ont été mesurées au début de cette étude, il s'agit du taux d'humidité, du diamètre moyen des particules, et de la masse volumique de la résine. Le tableau suivant regroupe quelques propriétés déterminées expérimentalement dont le détail du mode opératoire est donné en annexe (1).

**Tableau II.2: Propriétés physiques de la résine Amberlite IRA410**

<i>Résine</i>	<i>Masse volumique apparente (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Masse volumique sèche (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Masse volumique humide (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Aire spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Taux d'humidité (%)</i>
Amberlite IRA 410	0,77	1,08±0,5	1,20±0,015	0,8	45,5±0,5

### **II.2.3. Granulométrie par tamisage**

Le diamètre moyen de la résine est obtenu à l'aide d'un tamisage à sec. Le principe de la mesure consiste à mettre une masse de la résine dans un vibreur contenant six tamis dont les ouvertures sont celles énumérées dans le tableau (II.3).

**Tableau II.3: Granulométrie par tamisage**

Les classes	Ouvertures des tamis ( $\mu\text{m}$ )	Diamètres moyens* ( $\mu\text{m}$ )
C1	250 < $\emptyset$ < 315	283
C2	315 < $\emptyset$ < 400	358
C3	400 < $\emptyset$ < 630	515
C4	630 < $\emptyset$ < 800	715
C5	800 < $\emptyset$ < 850	825
C6	> 850	> 850

(\*) Moyenne arithmétique

#### **II.2.4. Prétraitement de la résine**

Avant son utilisation une résine neuve doit être préparée, afin de pouvoir utiliser sa capacité d'échange au maximum. Le prétraitement consiste à faire subir à la résine un simple lavage pendant 1h30 à l'eau distillée pour enlever les impuretés adsorbées à sa surface, puis elle est séchée dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures.

#### **II.2.5. Protocole analytique du dosage du chrome (VI)**

Le dosage de chrome est réalisé selon un protocole dont le mode opératoire est détaillé en annexe 2. La courbe d'étalonnage portant l'absorbance en fonction de la concentration en chrome est une droite qui passe par l'origine et qui indique que la loi de **Beer –Lambert** représentée par l'équation ci-dessous est vérifiée.

$$A = \zeta . L . C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : absorbance, elle est égale au logarithme du rapport de l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident sur l'intensité du faisceau lumineux émergent.

C : concentration du corps absorbant dans la solution (mg/l).

L : épaisseur de la cuve, la cuve utilisée a un centimètre d'épaisseur.

$\zeta$  : coefficient d'extinction molaire. Sa valeur est fonction de la température, de la nature du colorant, de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'espèce considérée dans un solvant donné. Le spectrophotomètre utilisé est de marque **Jenwy** et de type **UV** visible.

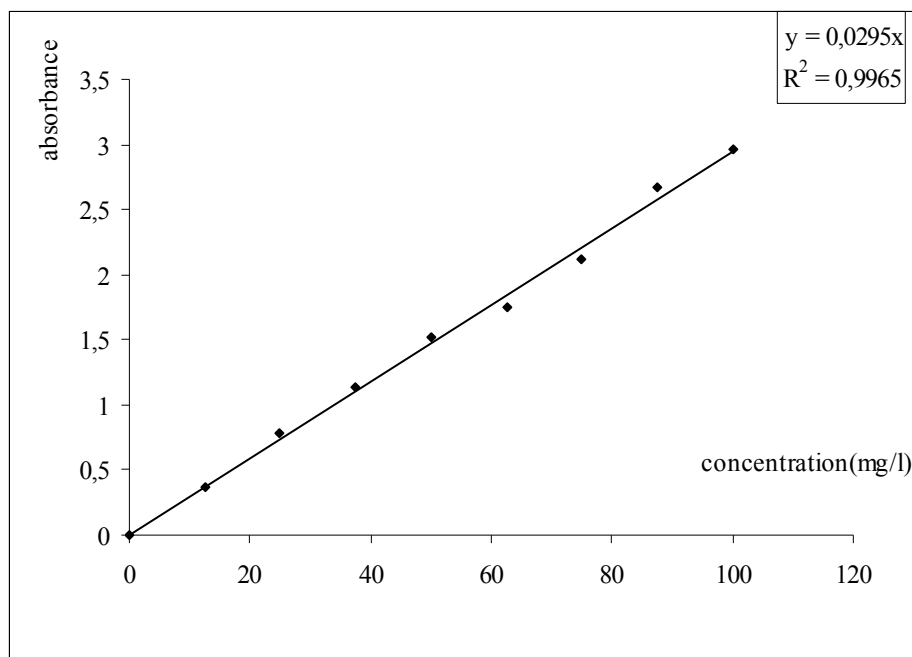


Fig.II.2.Courbe d'étalonnage pour le dosage de chrome (VI)

## II.2.6. Conception d'un réacteur standard

Il est préférable d'effectuer les mesures cinétiques dans un réacteur dont les conditions hydrodynamiques sont parfaitement connues. La majorité des études cinétiques sont menées dans des cuves agitées, ce type de réacteur est particulièrement indiqué, il permet d'éviter les problèmes de dispersion rencontrés dans les autres types de réacteurs.

Dans le but d'étudier la cinétique de fixation du chrome hexavalent sur la résine Amberlite IRA 410, on a réalisé un réacteur de type **Rushton (Holland F.A., Chapman F.S. (1966))**, il est conçu pour éliminer d'un mélange un, ou plusieurs composés, il est de forme cylindrique avec un axe vertical, le couvercle peut être ouvert ou fermé, le fond est plat afin d'éliminer les coins aigus, le diamètre du réacteur est presque égal à la profondeur du liquide. L'agitateur est fixé sur une tige verticale dirigée par un moteur à régulation mécanique de marque **JEK-WERK et de type RW20** ayant un domaine de variation de vitesse entre **60 et 500tr/min**. La tige est fixée au centre du réacteur afin de minimiser la formation du vortex, et pour l'empêcher de se former, on a installé quatre chicanes à la paroi interne du réacteur. L'agitateur génère des courants circulaires à l'axe de la tige et ceci dont le but de suspendre les particules solides, mélanger le liquide et améliorer le transfert de matière. Le mobile d'agitation se compose de quatre lames positionnées sur un disque de façon symétrique.

La conception est faite en respectant les proportions typiques suivantes :

$$D_a/D_t = 1/3, \quad J/D_t = 1/12, \quad H/D_t = 1, \quad E/D_a = 1, \quad W/D_a = 1/5, \quad L/D_a = 1/4$$

$D_t$  : diamètre du réacteur

$D_a$  : diamètre du disque

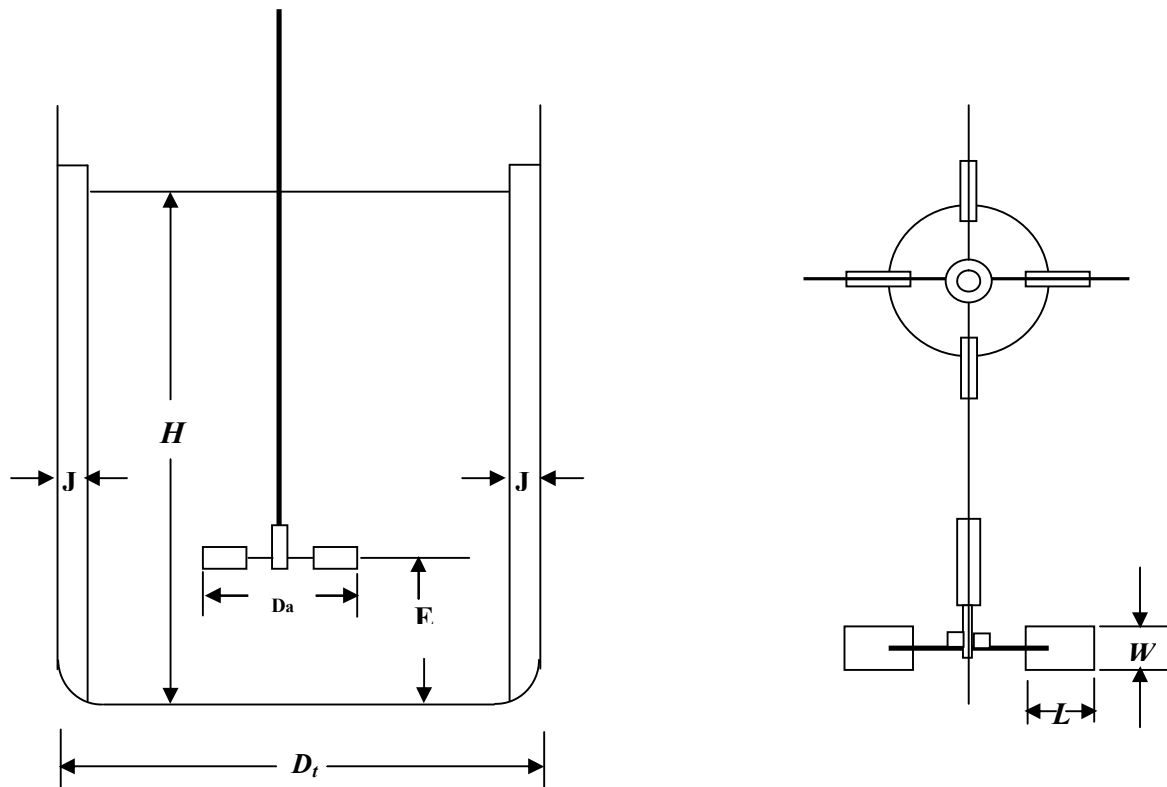
$H$  : hauteur du liquide

$j$  : largeur de la chicane .

$W$  : hauteur de la lame

$L$  : largeur de la lame

Le schéma représentatif du réacteur est donné ci-dessous.



*Fig.II.3. Réacteur standard*

## II.7. Isotherme d'équilibre

Pour étudier l'adsorption du chrome (VI) sur la résine Amberlite IRA410 ; il est indispensable d'étudier en premier lieu les équilibres d'adsorption afin d'apprécier la capacité de la résine à retenir le chrome (VI). Dans cette partie, on présente les résultats concernant les équilibres entre la résine et la solution, ainsi que les résultats relatifs à l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption.

### II.7.1. Mode opératoire

Les essais d'isothermes d'équilibre ont été réalisés en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 400 ml. Des quantités de résines bien définies ont été introduites dans chaque flacon, auxquelles on ajoute un même volume (200ml) de la solution de Dichromate de potassium de concentration variables allant de 50-200 (mg/l). Ces flacons sont placés sur un agitateur multi poste de marque BARNSTEAD/STEM avec une oscillation réglée à 400 tr/min pendant un temps de contact suffisant au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Par la suite le contenu du flacon est filtré. Les filtrats sont analysés par UV-Visible selon le même protocole analytique que l'établissement de la courbe d'étalonnage. L'analyse effectuée par spectrophotomètre permet de déterminer la concentration d'adsorbat à l'équilibre  $C_e$  (mg/l) dans la phase liquide, et pour calculer la concentration d'adsorbat dans la phase solide, on utilise la relation suivante

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II.1.})$$

Le rapport  $V/m$  est maintenu constant est égal à 1 pour l'ensemble des isothermes.

Les isothermes d'équilibre sont réalisées à température constante (20°C) et à différents pH compris entre (2 et 10), en ajoutant HCl ou NaOH pour l'ajuster.

### II.7.2. Résultats et discussion

#### II.7.2. 1. Temps de contact

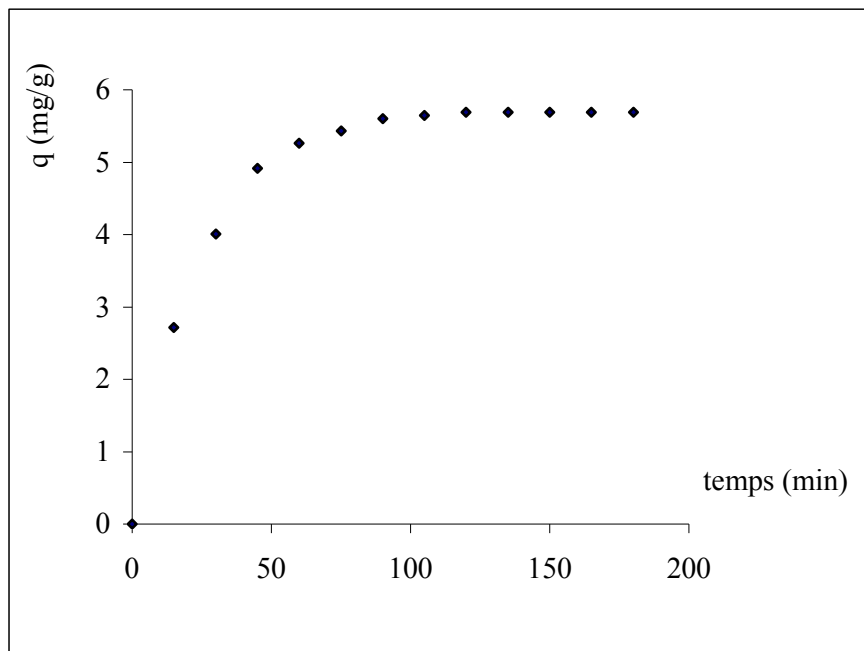
Dans un premier temps, afin de mesurer le temps de contact nécessaire pour obtenir une fixation complète du chrome (VI) sur la résine IRA 410, une étude cinétique a été réalisée : 1 g de résine de diamètre 715 $\mu$ m est agité (400tr/min) en présence d'un litre de la solution de dichromate de potassium à 5 mg/l. Les résultats sont présentés dans la figure II.4:

Dans les conditions expérimentales choisies, un temps de contact de 2 h est nécessaire pour obtenir la fixation complète de Cr (VI) sur la résine IRA 410.

L'allure de la courbe, représentant la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur la résine Amberlite IRA 410, permet de mettre en évidence deux zones :

La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de l'ordre de 92% au bout de 1h.

La deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.



*Fig.II.4.Effet du temps de contact*

La cinétique d'adsorption rapide, constatée pendant la première heure de la réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui de sites restant après un certain temps de contact.

### **II.7.2.2.Influence du pH**

Aux pH basiques, on a obtenu des points très dispersés, difficilement exploitables, ce qui indique que le milieu basique est défavorable pour l'adsorption du chrome hexavalent par la résine Amberlite IRA410 . Ce résultat a été démontré dans de nombreuses études (*Fethige et al, 2005; Taizhong et al ,2008*) .De ce fait, l'influence du pH de la solution est examinée seulement en milieu acide. Les isothermes d'adsorption, représentant la quantité de métal fixé par g de support, en fonction de la concentration en chrome (IV) en solution, sont représentées sur la figure II.5.

Les courbes de la figure II.5 sont, pour les pH étudiés, des isothermes typiques d'une adsorption monocouche. Ces isothermes sont caractérisées par une pente qui croît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée à une diminution du nombre de sites adsorbants.

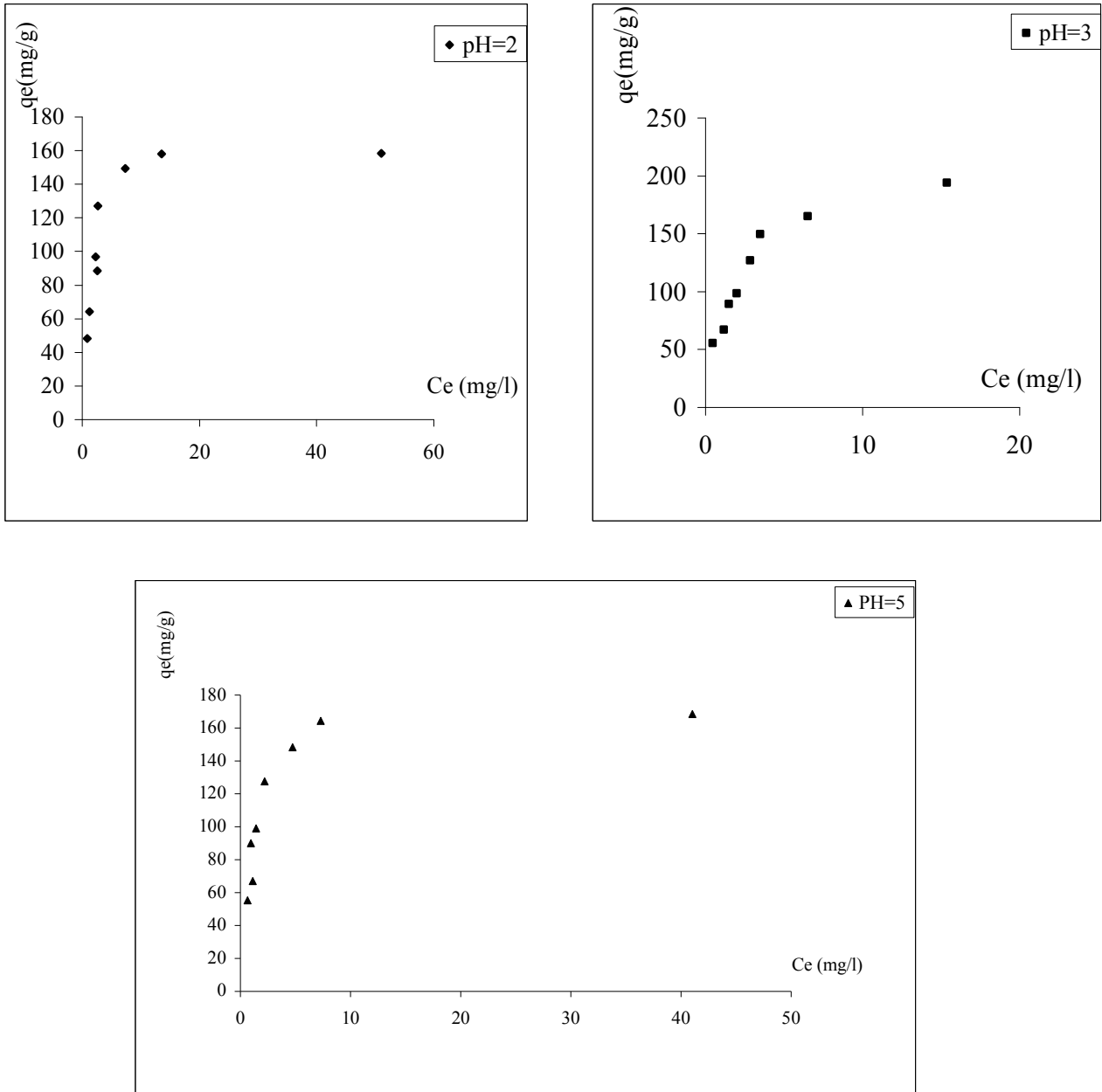


Fig.II.5. Isothermes d'équilibre à différents pH,  $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$

Les paramètres d'équilibre sont déterminés en appliquant les modèles de *Langmuir* et de *Freundlich* à deux paramètres ainsi que les équations de *Sips*, *Redlich -Peterson* et *Toth* à trois paramètres.

### II.7.2.3. Vérification de l'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est représenté sous cinq formes linéaires déjà citées. A partir des valeurs expérimentales de  $C_e$  et  $q_e$ , on a calculé au moyen de la régression linéaire et non linéaire les valeurs de  $b$  et  $q_0$ . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.4

On constate que la régression non linéaire n'a pas amélioré le lissage des points expérimentaux. Les coefficients de régression les plus élevés sont obtenus avec la première forme linéaire. Les autres formes ont donné des coefficients trop faibles et différents. Ce résultat montre que le mode de la linéarisation influe sur l'estimation des paramètres. Les valeurs calculées de  $q_0$  et  $b$  sont fonction du mode de la linéarisation. La capacité maximale de fixation du chrome (VI) est obtenue pour un pH =3

### II.7.2.4. Vérification de l'isotherme de Freundlich

L'ajustement des données expérimentales au modèle de Freundlich, sous ses formes linéaire et non – linéaire conduit aux résultats regroupés dans le tableau II.5:

**Tableau. II. 5 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich**

pH	Régression linéaire			Régression non - linéaire		
	$K_{fr}$	$n$	$R^2$	$K_{fr}$	$n$	$R^2$
5	82,52	0,26	0,7236	91,74±10,65	0,19±0,05	0,7111
3	74,59	0,40	0,9271	81,63±6,87	0,34±0,04	0,9133
2	69,31	0,28	0,7353	80,98±11,49	0,20±0,05	0,7038

On constate que la régression linéaire et la régression non linéaire ont donné la même qualité du lissage des points expérimentaux au modèle de Freundlich. Les valeurs de  $R^2$  sont faibles pour valider le modèle de Freundlich.

### II.7.2.5. Vérification de l'isotherme de Sips

Dans le tableau II.6 sont repris les résultats de la capacité d'adsorption de la résine Amberlite IRA 410 en fonction du pH. Ces résultats ont été traités à l'aide de la relation de Sips à trois paramètres.

**Tableau .II. 6 : Paramètres de l'isotherme de Sips**

pH	$q_0(\text{mg/g})$	$b (\text{l/mg})$	$n$	$R^2$
5	172,07 ± 10,66	0,84± 0,14	0,84	0,9545
3	232,52± 33,85	0,44± 0,09	0,91	0,9665
2	163,43 ± 10,59	0,49 ± 0,11	1,43	0,9428

**Tableau II.4: Paramètres de l'isotherme de Langmuir**

<i>Première forme linéaire (eq.I.10)</i>			
<b>pH</b>	<b>q<sub>0</sub> (mg/g)</b>	<b>b (l/mg)</b>	<b>Coefficient de régression (R<sup>2</sup>)</b>
5	172,41	0,98	0,9991
3	222,22	0,47	0,9933
2	163,93	0,7	0,9985
<i>Deuxième forme linéaire (eq.I.11)</i>			
<b>pH</b>	<b>q<sub>0</sub> (mg/g)</b>	<b>b (l/mg)</b>	<b>Coefficient de régression (R<sup>2</sup>)</b>
5	196,07	0,64	0,8904
3	166,66	0,92	0,8644
2	192,30	0,41	0,9629
<i>Troisième forme linéaire (eq.I.12)</i>			
<b>pH</b>	<b>q<sub>0</sub> (mg/g)</b>	<b>b (l/mg)</b>	<b>Coefficient de régression (R<sup>2</sup>)</b>
5	178,94	0,83	0,7550
3	187,66	0,73	0,7372
2	174,82	0,53	0,7652
<i>Quatrième forme linéaire (eq.I.13)</i>			
<b>pH</b>	<b>q<sub>0</sub>(mg/g)</b>	<b>b (l/mg)</b>	<b>Coefficient de régression (R<sup>2</sup>)</b>
5	199,69	0,63	0,7550
3	212,40	0,54	0,7372
2	194,32	0,41	0,7652
<i>Cinquième forme linéaire (eq.I.14)</i>			
<b>pH</b>	<b>q<sub>0</sub>(mg/g)</b>	<b>b (l/mg)</b>	<b>Coefficient de régression (R<sup>2</sup>)</b>
5	224,55	0,49	0,8904
3	187,00	0,71	0,8644
2	199,60	0,38	0,9629
<i>Régression non linéaire</i>			
<b>pH</b>	<b>q<sub>0</sub>(mg/g)</b>	<b>b (l/mg)</b>	<b>Coefficient de régression (R<sup>2</sup>)</b>
5	183,32±10,10	0,80±0,14	0,9372
3	222,74±12,83	0,46±0,07	0,9655
2	174,69±10,00	0,55±0,	0,9203

On constate que le modèle de Sips à trois paramètres donne une description satisfaisante avec des coefficients de régression acceptables. Les résultats montrent que les paramètres d'équilibre de Sips sont sensibles au pH de la solution. La capacité maximale la plus élevée est obtenue au pH de 3.

#### **II.7.2.6. Vérification de l'isotherme de Redlich – Petron**

Les paramètres de l'isotherme de Redlich –Peterson déterminés par le biais de la régression non linéaire sont récapitulés dans le tableau II.7

On constate que le modèle de R.P décrit les résultats expérimentaux avec des coefficients de régression acceptables pour les pH étudiés. Les valeurs de  $\beta$  obtenus sont égales à 1 ce qui réduit l'isotherme de Redlich-Peterson à l'isothermes de Langmuir.

**Tableau .II.7 : Paramètres de l'isotherme de Rdlich-Peterson**

<i>pH</i>	<i>K<sub>R</sub>(l/g)</i>	<i>a<sub>R</sub>(l/mg)</i>	<i>β</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
5	117,38±20,5	0,48 ± 0,17	1,08±0,062	0,9555
3	100,10±27,82	0,43± 0,28	1,01±0,14	0,9656
2	73,66±14,79	0,28±0,085	1,11±0,085	0,9444

### II.7.2.7. Vérification de l'isotherme de Toth

Les paramètres de l'isotherme de **Toth** sont identifiés par la régression non linéaire. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant:

**Tableau. II. 8 : Paramètres de l'isotherme de Toth**

<i>pH</i>	<i>q<sub>0</sub>(mg/g)</i>	<i>b</i>	<i>n</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
5	170,02±10,5	0,5± 0,11	1,65±0,61	0,9559
3	228,02±39,82	0,48± 0,15	0,93±0,38	0,9657
2	160,51±9,95	0,35±0,08	1,92±0,91	0,9460

On remarque que les coefficients de corrélations  $R^2$  pour l'équation de Toth sont presque similaires à ceux de l'équation de Sips, donc on peut dire que l'isotherme de Toth décrit de façon acceptable les données expérimentales.

### II.7.3. Analyse statistique

L'analyse statistique permet d'optimiser et de tirer le modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales. *Zhou (1998) et Chabani (2008)* ont montré que le coefficient de corrélation ne joue pas un rôle important dans la validation ou l'invalidation d'un modèle. Une analyse statique complétée par une analyse graphique est plus représentative.

L'analyse statistique effectuée à l'aide des fonctions d'erreur ci- dessous conduit aux résultats regroupés dans le tableau II.9:

Le test de khi-deux: 
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (II.2)$$

La somme des écarts relatifs au carré: 
$$SUM_1 = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad (II.3)$$

La somme des écarts absolus au carré

$$SUM_2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2 \quad (II.4)$$

**Tableau II.9: Analyse statistique**

pH	Langmuir			Freundlich			Sips		
	$\chi^2$	$SUM_2$	$SUM_1$	$\chi^2$	$SUM_2$	$SUM_1$	$\chi^2$	$SUM_2$	$SUM_1$
5	10,82	0,18	1032,08	37,32	0,37	4971,76	7,15	0,1	605,46
3	9,05	0,11	582,06	13,26	0,10	1882,64	7,26	0,10	572,34
2	12,81	0,16	1255,09	41,29	0,38	5303,80	7,14	0,07	746,62
pH	Redlich-Peterson			Toth					
	$\chi^2$	$SUM_2$	$SUM_1$	$\chi^2$	$SUM_2$	$SUM_1$			
5	7,40	0,10	669,64	7,15	0,09	590,38			
3	9,65	0,12	589,67	8,75	0,11	579,28			
2	7,26	0,067	787,10	6,9	0,06	709,60			

D'après le tableau (II.9), la non applicabilité de l'isotherme de Freundlich apparaît clairement avec des valeurs élevées de  $\chi^2$  et  $SUM_1$ . Les modèles à trois paramètres donnent une description des isothermes expérimentales, meilleure que celle du modèle de Langmuir avec des valeurs de  $\chi^2$  et  $SUM_1$  inférieures à celles obtenues avec l'isotherme de Langmuir. Pour valider ces paramètres et dégager le plus approprié à décrire les isothermes expérimentales, on a comparé les capacités maximales lues et celles calculées à partir des modèles.

**Tableau II.10 : Les écarts entre les capacités maximales lues et prédites**

pH	$q_{0,exp}$ (mg/g)	Selon Langmuir (%)	Selon Sips (%)	Selon Toth (%)
5	168,44	2,35	2,15	0,93
3	194,69	14,49	19,80	17,48
2	158,49	3,43	3,11	1,27

D'après les résultats obtenus, on remarque que les performances d'adsorption du chrome (VI) par IRA410 sont très sensibles au pH. Les capacités maximales estimées selon Langmuir, Sips et Toth varient avec le pH et qu'à pH=3, on obtient la meilleure capacité de fixation. Une compatibilité entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par les trois modèles est également observée. L'écart le plus faible entre les capacités maximales lues et prédites est celui obtenu avec l'isotherme de Toth sauf à pH=3. Une autre technique peut être

appliquée pour valider un modèle, il s'agit de l'analyse graphique qui peut être plus représentative.

#### II.7.4. Analyse graphique

L'analyse graphique qui consiste à présenter les isothermes calculées selon Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et Toth est illustrée par la figure II.6. Les résultats montrent que les points expérimentaux se mettent sur les courbes théoriques de Sips et de Toth. La nature de l'adsorption est qualifiée en calculant le facteur de séparation définie par la relation suivante :  $R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$ . Les valeurs calculées (voir annexe, tableau 5) comprise entre 0 et 1 sous toutes les conditions expérimentales indiquent une adsorption favorable avec pratiquement pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

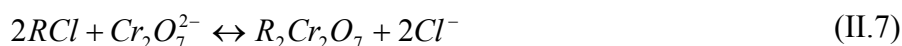
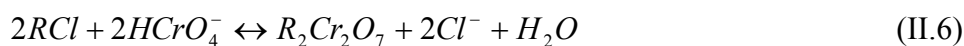
Des résultats similaires ont été rapportés par *Mustafa et al (1997)* dans leur étude qui porte sur l'adsorption du chrome hexavalent par l'Amberlite IRA400.

#### II.7.4. Discussion

Le pH joue un rôle important sur la capacité d'adsorption du chrome hexavalent. Cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. L'étude de l'adsorption du chrome hexavalent (VI) est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2-5. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentées en fonction du pH.

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption de la résine Amberlite IRA 410 peut être attribué à l'effet combiné de la nature de l'adsorbant, à l'état ionique des groupements fonctionnels présents sur l'adsorbant et à la chimie du métal en solution. Pour cela, il est nécessaire de connaître la chimie du chrome hexavalent en solution aqueuse. Les formes les plus répandues du Cr (VI) en solution aqueuse sont : l'acide du chromate ( $HCrO_4^-$ ), les chromates ( $CrO_4^{2-}$ ), le dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) et d'autre oxyanions tels que ( $CrO_{10}^{2-}$ ) et ( $CrO_{13}^{2-}$ ) qui sont présents en quantités négligeables. Au pH=1, les ions de chrome (IV) existent sous forme de  $H_2CrO_4$  (*Kathikyan et al2005*). Lorsque le pH augmente il y a une légère augmentation dans la capacité et elle est maximale à pH = 3. L'espèce dominante est l'acide de chromate ( $HCrO_4^-$ ). Lorsque le pH passe de 5 à 2 une diminution dans la capacité maximale est observée. Pour les pH basiques, l'adsorption du chrome hexavalent est défavorable, ceci peut être expliqué par la concurrence entre les ( $OH^-$ ) et les ions dichromates

( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) qui sont les espèces dominantes à des valeurs plus élevées du pH. Les équilibres entre les différentes espèces présentées dans la solution et la résine Amberlite IRA 410 peuvent être décrites par les réactions suivantes:



### II.2.6. Test de réadsorption

La possibilité d'une réadsorption est testée. La matrice de la résine chargée en chrome (VI) est lavée à l'eau distillée puis séchée à 50°C pendant 24 heures. La résine, sans qu'elle soit régénérée sous sa forme de  $\text{Cl}^-$ , est remise en contact avec la solution de chrome (VI) dans les mêmes conditions que lors de la première fixation. Deux expériences ont été conduites, une pour les faibles concentrations et l'autre pour les fortes concentrations. Pour les faibles concentrations, on a remarqué que le comportement des résines est similaire à celui de la première rétention. La variation de la capacité est insignifiante (tableau II.11). L'échange d'ions n'est pas le seul phénomène intervenant dans la rétention de chrome hexavalent. Pour les fortes concentrations, on a constaté que la régénération n'est pas possible par un simple lavage avec l'eau distillée, cependant elle nécessite d'autres techniques de régénération.

**Tableau II.11 : Test de réadsorption pour les faibles concentration**

	Capacité de rétention à l'équilibre (mg/g)
Résine neuve IRA 410	49.5
Résine régénérée IRA 410	48

### II.7.5. Conclusion

L'étude des isothermes d'équilibre a permis de dégager les conclusions suivantes :

- Les isothermes obtenues expérimentalement sont caractérisées par une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration, et un palier horizontal où la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration traduisant la saturation de la résine et la formation d'une monocouche.
- Le milieu basique est défavorable pour la rétention du chrome (VI) par l'Amberlite IRA410.

- Les cinq formes linéaires de l'isotherme de Langmuir ainsi que la régression –non linéaire ne donnent pas les mêmes résultats. La régression non linéaire n'améliore pas la qualité du lissage des points expérimentaux.
- Le facteur de séparation  $R_L$  compris entre 0 et 1 pour tous les pH étudiés indique une adsorption favorable.
- La capacité maximale est affectée par le pH et qu'à pH=3, on obtient la meilleure rétention du chrome (IV).
- L'analyse statistique et la représentation graphique ont montré que le modèle le plus approprié pour représenter les isothermes expérimentales, est le modèle de Toth.
- La valeur de  $R^2$  seule, n'est pas suffisante pour valider ou invalider un modèle.

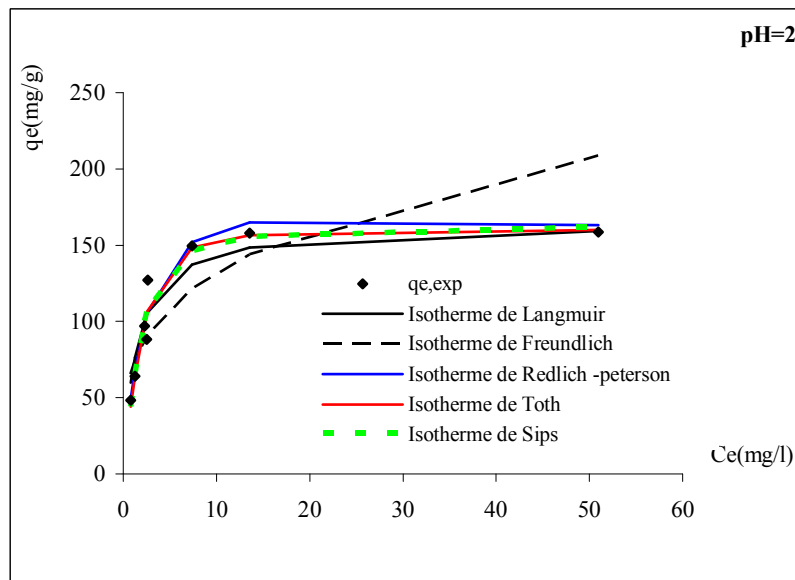
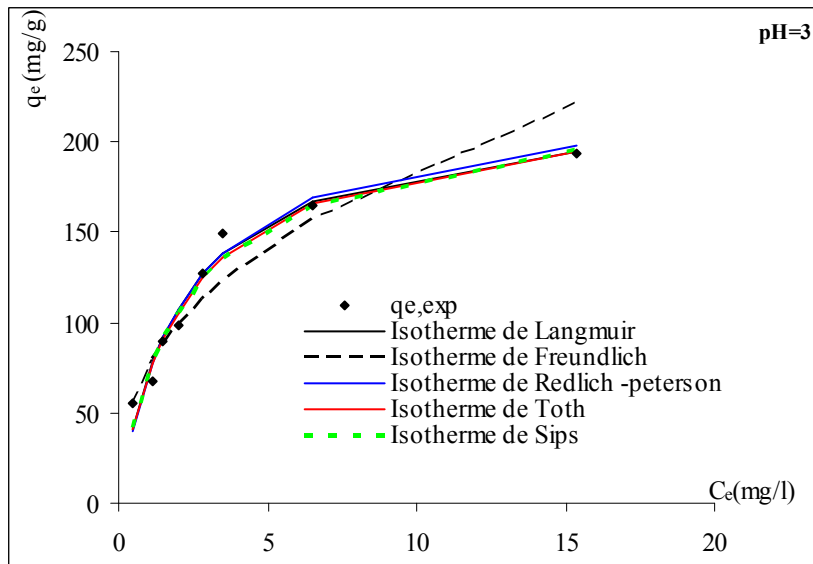
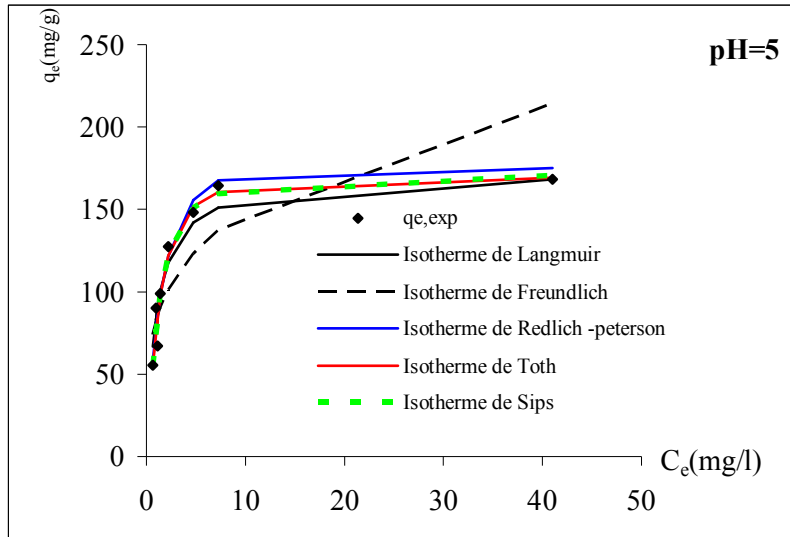


Fig.II.6. Isothermes expérimentales et simulées pour différents pH

# Chapitre

# III

## Etude Paramétrique de l'adsorption du Chrome (VI)

### III. Etude paramétrique de l'adsorption

#### III.1. Introduction

L'étude paramétrique permet de fixer les conditions opératoires favorables à la meilleure rétention du chrome hexavalent sur la résine Amberlite IRA 410. Elle permet aussi de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu. Pour cela plusieurs paramètres doivent être pris en considération, il s'agit, en effet, d'étudier l'influence de :

1. La concentration initiale ;
2. La masse de la résine ;
3. La taille des particules ;
4. La vitesse d'agitation ;
5. La température du milieu.

Tous les essais ont été réalisés en discontinu suivant un même protocole expérimental à température ambiante et à pH de la solution. Une quantité définie de la résine Amberlite IRA410, préalablement lavée et séchée, est agitée dans un réacteur fermé rempli d'une solution aqueuse de dichromate de potassium de concentration donnée. A intervalles de temps réguliers, on fait des prélèvements de 2 ml qu'on filtre, puis la concentration en chrome (IV) résiduelle est déterminée par spectrophotométrie U.V. visible.

#### III.2. Influence de la masse

Afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre, on a réalisé une série d'expériences en prenant quatre échantillons de résine de masses différentes (0,5; 1 ; 1,5; 2 g).

Les autres paramètres sont maintenus constants :

- La concentration initiale:  $C_0=100$  mg /l.
- La vitesse d'agitation  $N=400$ tr/min
- Le diamètre de la résine  $d=515\mu\text{m}$ .

Les quantités de chrome hexavalent fixées au cours du temps et à l'équilibre sont déterminées en employant les deux lois de conservation de la masse suivantes :

$$q(t) = (C_0 - C(t)) \frac{V}{m} \quad (\text{III.1})$$

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

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale (mg/l).

$C(t)$  : Concentration à l'instant (t) (mg/l).

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

v : Volume de la solution (l).

m :Masse de la résine (g).

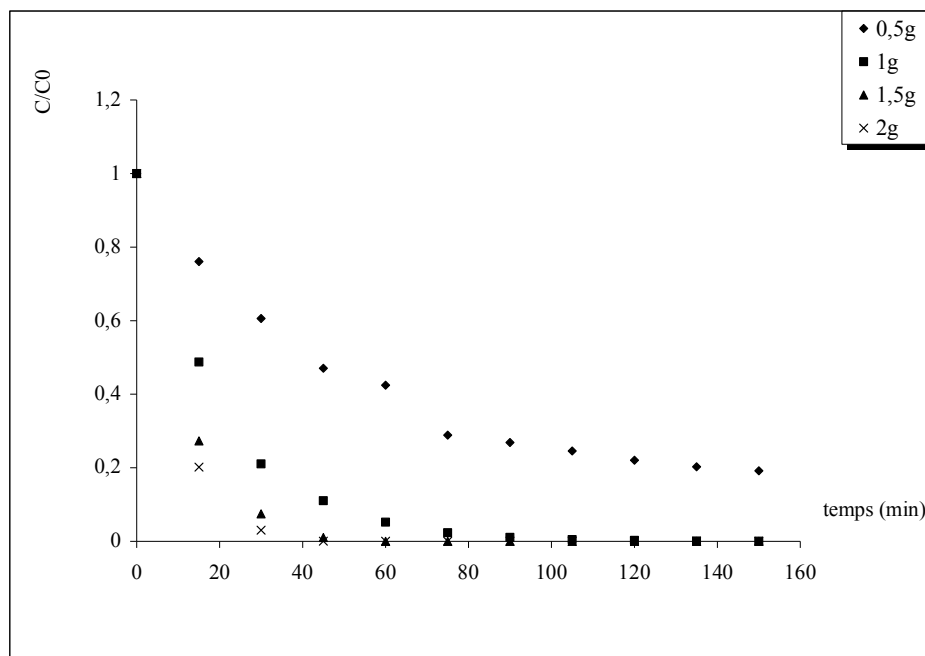
Les résultats obtenus pour la variation de la concentration du chrome hexavalent en fonction du temps par rapport à la concentration initiale et de la capacité de fixation en fonction du temps sont rassemblés dans les tableaux de 6 à 14 (voir annexe 14).

Les vitesses initiales d'élimination, représentent les pentes à l'origine des courbes cinétiques  $C(t)$ .

Les résultats de la cinétique sont représentés sur la figure (III.1) et consignés dans le tableau (III.1)

**Tableau III.1: Cinétique d'élimination pour les différentes masses.**

Masse de la résine (g)	0,5	1	1,5	2
Vitesse initiale d'élimination $V_0$ (mg/l. min)	1,59	3,40	4,82	5,29
Temps d'équilibre (min)	90	75	45	30



*Fig.III.1. Effet de la masse sur l'élimination du chrome (VI)*

Les courbes donnant la variation de  $C/C_0$  en fonction du temps sont décroissantes. Cette diminution correspond à l'élimination du chrome (VI) par l'Amberlite IRA 410. Après un certain temps de contact, apparaît un palier horizontal qui indique l'équilibre.

D'après les calculs (tableau III.1), on constate que la vitesse initiale d'élimination augmente en augmentant la masse de la résine, l'équilibre est atteint en un temps plus court pour les grandes masses.

On peut voir pour la masse  $m = 2$  g, l'apparition du palier horizontal à 30 minutes alors que pour une masse  $m = 0,5$  g (soit le quart de 2g) l'équilibre n'est atteint qu'après 90min.

On constate également qu'il y a une élimination totale pour les masses 1, 1,5 et 2g par contre pour la masse de 0,5g, la résine est saturée après 90min et il reste environ 20 % de la quantité initiale non éliminée.

Une masse élevée offre une surface d'échange grande, ceci implique une meilleure élimination et une cinétique rapide.

### III.3. Effet de la concentration initiale

On prépare 5 solutions de concentration différentes (5, 10, 50, 100, 200 mg/l) en gardant les autres paramètres constants :

- la vitesse d'agitation  $N=400$  tr/min
- le diamètre de la résine  $d=715$   $\mu\text{m}$
- la masse de la résine  $m=1$ g

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (III.2) et représentés par la figure (III.2)

**Tableau III.2 : Cinétiques d'élimination pour les différentes concentrations initiales**

Concentration initiale (mg/l)	10	50	100	200
Vitesse initiale d'élimination $V_0$ (mg/l. min)	0,33	1,32	2,76	5,27
Capacité de fixation à l'équilibre (mg/g)	9,09	49,48	79,8	153,1

D'après les courbes obtenues (Fig. III.2), on constate que la quantité adsorbée du chrome hexavalent augmente avec l'augmentation de la teneur initiale en chrome. Les solutions concentrées sont plus ionisées, ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution et facilite la diffusion des ions dans les grains de résines. Les calculs

effectués dans le tableau (III.2) montrent que la vitesse initiale croît avec la concentration initiale. Ces résultats sont en bon accord avec les études de *Umesh et al (2007)*.

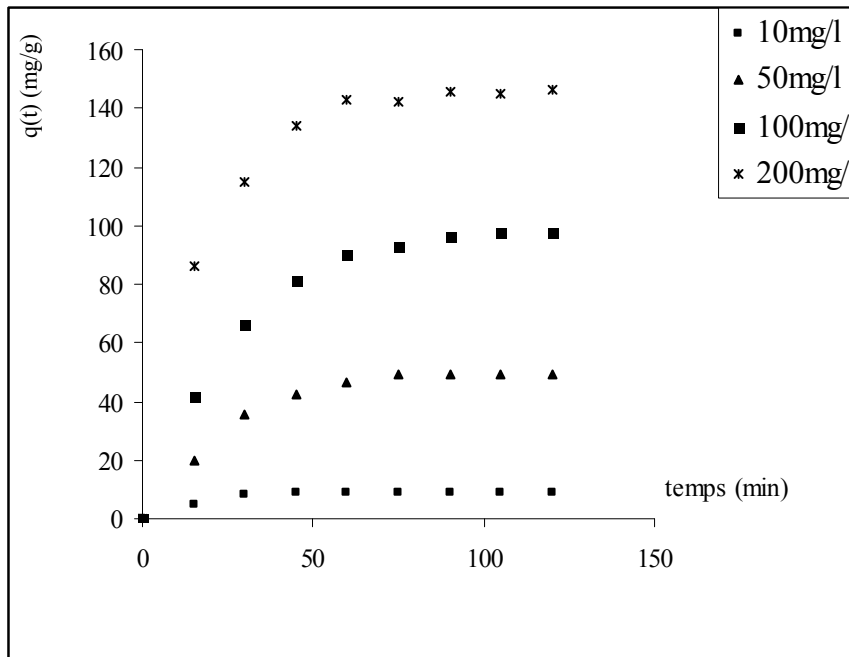


Fig.III.2. Effet de la concentration initiale sur la capacité de fixation

#### III.4. Influence du diamètre

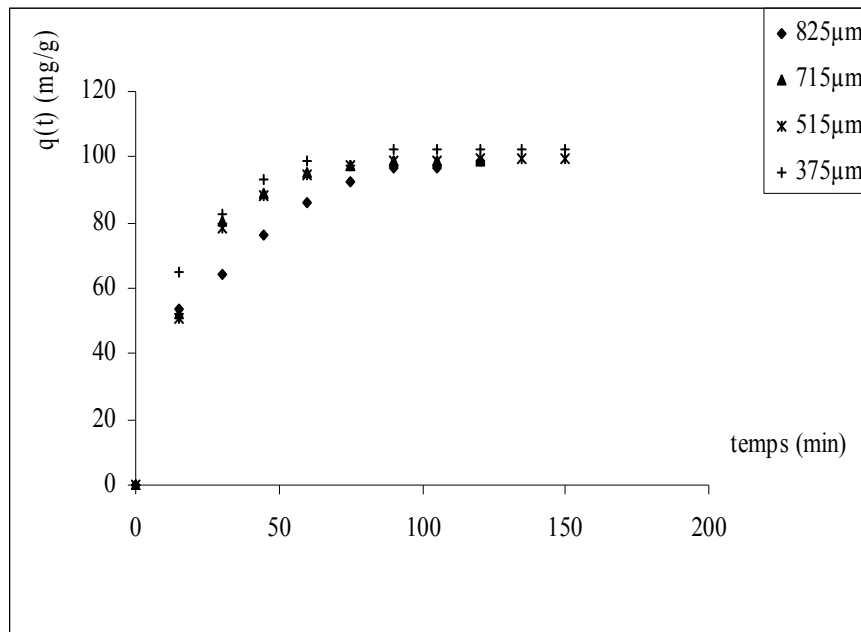
L'étude de l'influence du diamètre sur l'adsorption s'est déroulée comme suit : A une solution de dichromate de potassium de concentration 100 mg/l est ajoutée la résine à une densité de 1g/l. Le mélange est agité mécaniquement à une vitesse de 400tr/min. Les diamètres moyens utilisés sont :  $d_1=375\mu\text{m}$ ,  $d_2=515\mu\text{m}$ ,  $d_3=715\mu\text{m}$ ,  $d_4=825\mu\text{m}$ .

La figure (III.3) illustre les résultats expérimentaux obtenus.

Les résultats du calcul des vitesses initiales d'élimination sont regroupés dans le tableau III.3 :

Tableau III.3: Cinétique d'élimination pour les différents diamètres

Diamètre de la résine ( $\mu\text{m}$ )	$d_1=357$	$d_2=515$	$d_3=715$	$d_4=825$
Vitesse initiale d'élimination $V_0$ (mg/l. min)	4,42	4,03	3,64	3,52
Capacité de fixation (mg/g)	99,64	99,52	99,13	98,53
Temps d'équilibre	75	90	90	105



*Fig.III.3. Effet du diamètre sur la capacité de fixation*

D'après les courbes obtenues, on remarque que la variation de la concentration en Cr (VI) est d'autant plus grande que le diamètre des grains est plus faible et d'après les calculs des vitesses initiales d'élimination, on constate que le diamètre le plus faible a la plus grande vitesse d'élimination et que l'équilibre est d'autant plus vite atteint que les grains sont plus petits. En effet, pour un temps de contact de 30 min, le taux d'adsorption est de l'ordre de 63.34 % pour un diamètre de 825µm alors qu'il atteint 82.51% pour un diamètre de 375µm. Ceci est probablement dû à la plus grande surface spécifique développée par la résine la plus divisée.

Pour la capacité de fixation, on constate qu'à partir de 75 minutes, elle tend vers la même valeur. Ceci conduit à conclure que la granulométrie influe sur la vitesse d'élimination et non pas sur la capacité de fixation.

### **III.5. Influence de la vitesse d'agitation**

La vitesse d'agitation est un paramètre hydrodynamique important dans le processus d'adsorption solide/liquide en système batch. En effet l'agitation a pour but de réduire l'épaisseur du film limite qui s'établit autour du grain, et de maintenir les particules en suspension, ou toute leur surface externe sera vue par la solution.

La figure suivante montre les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une série d'expériences effectuées avec des vitesses d'agitation allant de 100 à 500 tr/min. Les autres paramètres, maintenus constants, ont été fixés à :

- La concentration initiale 100mg/l ;
- Le diamètre de la résine  $d=515 \mu\text{m}$  ;
- La masse de la résine  $m=1\text{g}$ .

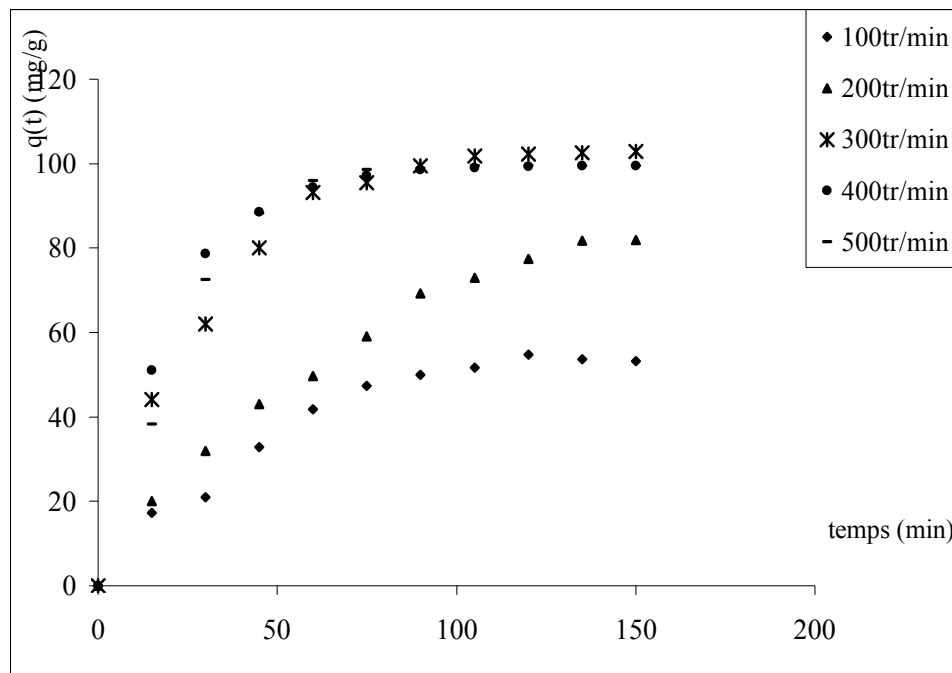


Fig.III.4. Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation

D'après la figure (III.4), il ressort que l'adsorption du chrome hexavalent dépend fortement de la vitesse d'agitation. Le maximum d'adsorption est obtenu à une vitesse de 300 tr/min. Au delà de cette vitesse, la quantité retenue reste constante. A des vitesses inférieures à 300tr/min, la quantité fixée par l'Amberlite IRA 410 diminue au fur et à mesure que la vitesse d'agitation diminue. L'équilibre est atteint plus rapidement pour les grandes vitesses que pour les faibles vitesses, car si la solution subit une faible agitation, le transport du chrome (VI) vers la résine est plus lent. En effet le transport rencontre la résistance développée par le film limite qui entoure le grain de résine, l'épaisseur de ce film, proportionnelle à la résistance, est d'autant plus grande que l'agitation est faible. Les valeurs de la vitesse initiale sont calculées et récapitulées dans le tableau III.4:

**Tableau III.4: Cinétique d'élimination pour les différentes vitesses d'agitation**

Vitesse d'agitation (tr/min)	100	200	300	400	500
Vitesse initiale d'élimination $V_0$ (mg/l. min)	1,14	1,33	2,94	3,4	2,54

Capacité de fixation (mg/g)	53,14	81,85	102,89	99,52	99,52
Temps d'équilibre (min)	120	100	50	50	50

On remarque que la vitesse initiale d'élimination du chrome (VI) augmente en augmentant la vitesse d'agitation. Ceci indique l'importance du transfert de masse externe.

L'application de la corrélation proposée par Villiermaux (1982) aux résultats expérimentaux donne une valeur de  $\alpha = 0.84$  et une valeur de  $\beta = 0.29$ , toutes les deux inférieures à un. Ce résultat suggère une limitation par la diffusion externe.

### III.6. Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température, on a retenu les températures 15, 30 et 40°C Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes :

- la concentration initiale 100mg/l ;
- le diamètre de la résine  $d=515 \mu\text{m}$  ;
- la masse de la résine  $m=1\text{g}$  ;
- la vitesse d'agitation 400tr/min

Les résultats obtenus sont présentés par le tableau (III.5) et la figure suivante :

**Tableau III.5: Cinétique d'élimination pour les différentes températures**

Température (T)	15°C	24°C	30°C	40°C
Vitesse initiale d'élimination $V_0$ (mg/l. min)	2,26	3,63	3,41	4,31
Capacité de fixation (mg/g)	100	102,97	104,31	100
Temps d'équilibre (min)	75	60	45	45

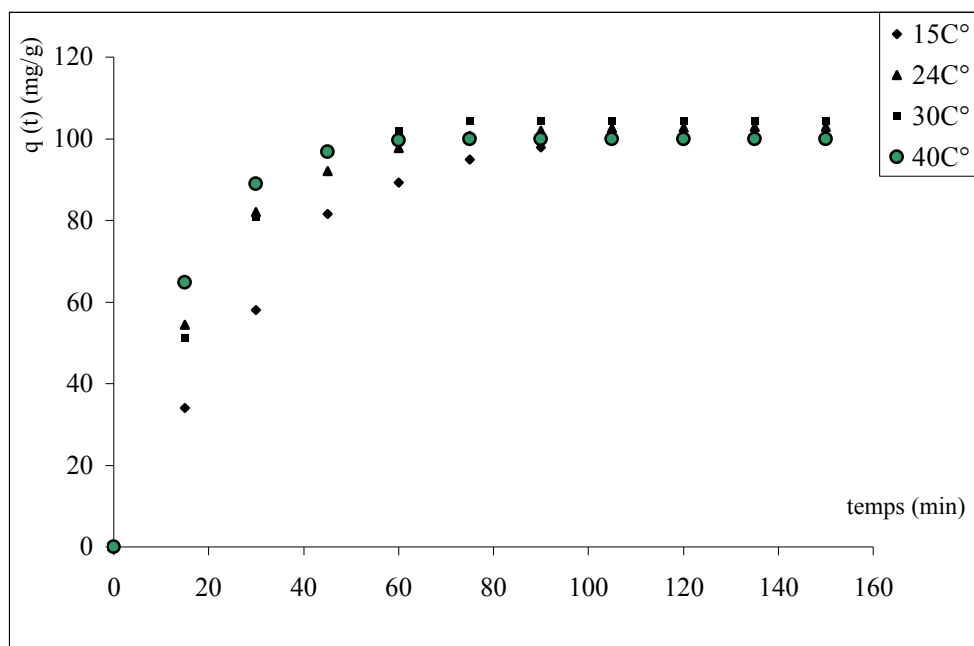


Fig.III.5. Effet de la température sur la capacité de fixation

D'après les courbes obtenues, on remarque que la quantité fixée varie avec la température, elle augmente lorsque la température augmente. Lorsque la température passe de 15 à 40 °C, la capacité d'adsorption augmente de 58.1 mg/g à 93.24mg/g pour un temps de contact de 30 min. Ceci indique que la réaction d'adsorption est de nature endothermique. Après un temps de contact de 90 min, le chrome hexavalent est totalement éliminé pour toutes les températures étudiées.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec la température peut être due à l'accroissement de l'énergie cinétique des particules adsorbantes, à l'augmentation de la fréquence de collision entre l'adsorbat et l'adsorbant et à la rupture des groupes fonctionnels résultant une augmentation du nombre de sites actifs. Des résultats similaires ont été obtenus par *Karthikeyan et al (2005)* lors de leur étude qui porte sur l'adsorption du chrome (VI) par la sciure de Brasilinesis (bois en caoutchouc).

### III.7. Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étude paramétrique de la rétention du chrome (VI) sur la résine Amberlite IRA410 ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- la cinétique de fixation du chrome (VI) par l'Amberlite IRA410 la plus rapide est favorisée par : les grandes masses, les faibles diamètres, les solutions les plus concentrées, les vitesses d'agitation les plus élevées et les températures les plus élevées.

- La capacité de fixation est importante pour les grandes masses, les solutions les plus concentrées, les vitesses d'agitation les plus élevées et les températures les plus élevées. Par contre elle n'est pas influencée par la granulométrie.
- La capacité de fixation, ne varie pas lorsqu' on dépasse une vitesse de 300 tr/min.
- Une élimination totale du chrome (VI) est observée à partir d'une masse de 1g.

**Chapitre**

---

**IV**

**Modélisation des Cinétiques d'Adsorption**

#### IV. Modélisation des cinétiques d'adsorption en milieu fermé

Pour construire un modèle cinétique, il faut connaître certains paramètres cinétiques étroitement liés au transfert de matière externe, à la diffusion des molécules dans les pores de l'adsorbant et à la réaction d'adsorption proprement dite. Dans ce volet, on essaye d'appliquer plusieurs modèles mathématiques qui peuvent décrire les cinétiques de rétention. Commencant par le modèle de la double exponentielle qui permet de mettre en évidence le nombre d'étapes intervenant dans le processus global de la fixation du chrome hexavalent. Par la suite le modèle de la constante unique est appliqué et ceci dans le but de quantifier l'importance de chaque étape par rapport aux autres étapes et de délimiter le domaine des paramètres étudiés pour les quels une des étapes est prédominante par rapport aux autres. Finalement, pour déterminer les paramètres cinétiques on applique des modèles mathématiques simples qui traitent chaque étape indépendamment, à savoir le modèle de Spahn et Schlünder, le modèle de Ho et McKay, le modèle de Weber et Morris .... Etc. L'application de l'un de ces modèles ou autres permet d'acquérir les lois relatives à la cinétique de la rétention du chrome (VI) par l'Amberlite IRA 410.

##### IV.1. Modèle de la double exponentielle

L'ajustement des données expérimentales au modèle de la double exponentielle conduit aux résultats regroupés dans le tableau ci-dessous et représentés par les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, IV.5). Rappelant que l'expression mathématique du modèle est sous la forme suivante:

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-K_{D_1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-K_{D_2} t) \quad (IV.1)$$

**Tableau IV.1 : Détermination des paramètres du modèle double exponentielle**

Paramètres	Etape rapide			Etape lente			R <sup>2</sup>
	$D_1$ (mg/l)	$K_{D1}$ (min <sup>-1</sup> )	$r_{01}$ (mg/min.g)	$D_2$ (mg/l)	$K_{D2}$ (min <sup>-1</sup> )	$r_{02}$ (mg/min g)	
0.5 (g)	55,06	0,0243	1,33	26,73	0,0243	0,649	0,9903
1	79,43	0,0515	4,09	23,45	0,0515	1,20	0,9997
1.5	70,93	0,087	6,17	28,66	0,087	2,49	0,9998
2	67,55	0,108	7,29	32,01	0,108	3,47	0,9998
10 (mg/l)	5,82	0,0654	0,38	3,25	0,0654	0,21	0,9897
50	29,64	0,0422	1,25	20,92	0,0422	0,88	0,9903
100	95,90	0,0525	5,034	3,67	0,0525	0,192	0,9989
200	127,52	0,0676	8,62	25,64	0,0676	1,73	0,9995
357 (μm)	88,11	0,0767	6,75	8,96	0,0159	0,142	0,9997
515	79,43	0,0515	4,09	23,45	0,0515	1,20	0,9997
715	95,90	0,0525	5,034	3,67	0,0525	0,192	0,9989
825	55,51	0,0723	4,01	42,18	0,021	0,88	0,9857
100(tr/mn)	51,48	0,0243	1,25	2,79	0,0243	0,067	0,9687
200	62,48	0,0177	1,10	20,02	0,0177	0,354	0,9844
300	67,65	0,0346	2,34	35,05	0,0346	1,21	0,9956
400	79,43	0,0515	4,09	23,45	0,0515	1,20	0,9997
500	42,73	0,0430	1,83	59,64	0,043	2,56	0,9888
15(°C)	50,23	0,0342	1,71	52,68	0,0342	1,80	0,9910
24	79,43	0,0515	4,09	23,45	0,0515	1,20	0,9997
30	50,29	0,0506	2,54	55,26	0,0506	2,79	0,9964
40	47,62	0,0715	3,40	52,57	0,0715	3,75	0,9996

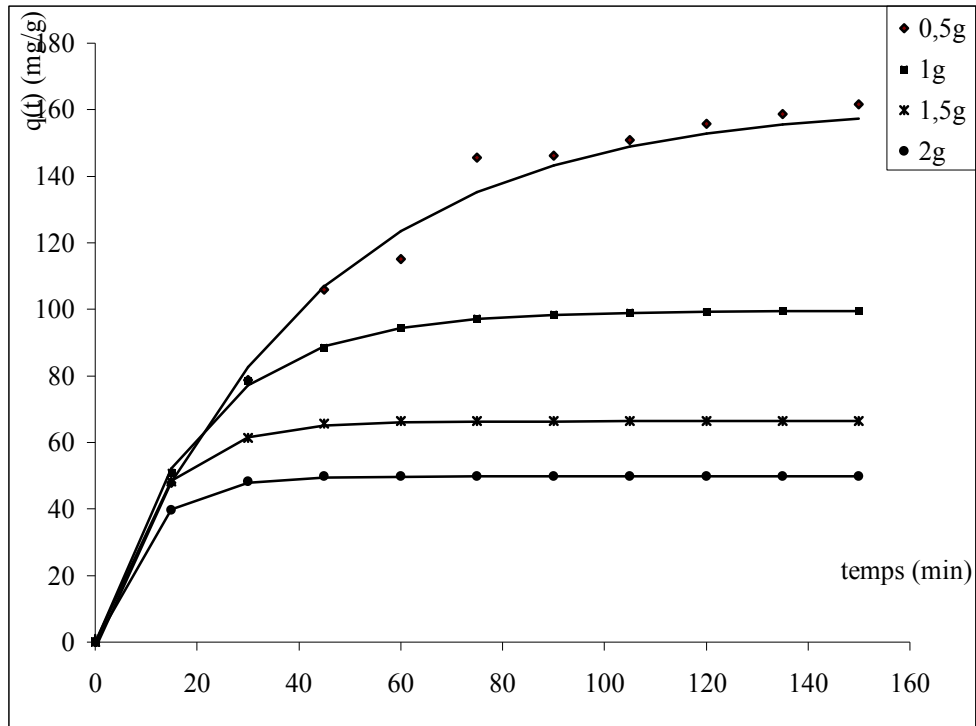


Fig. IV.1. Ajustement des données expérimentales au modèle de al double exponentielle ( — ) pour la masse

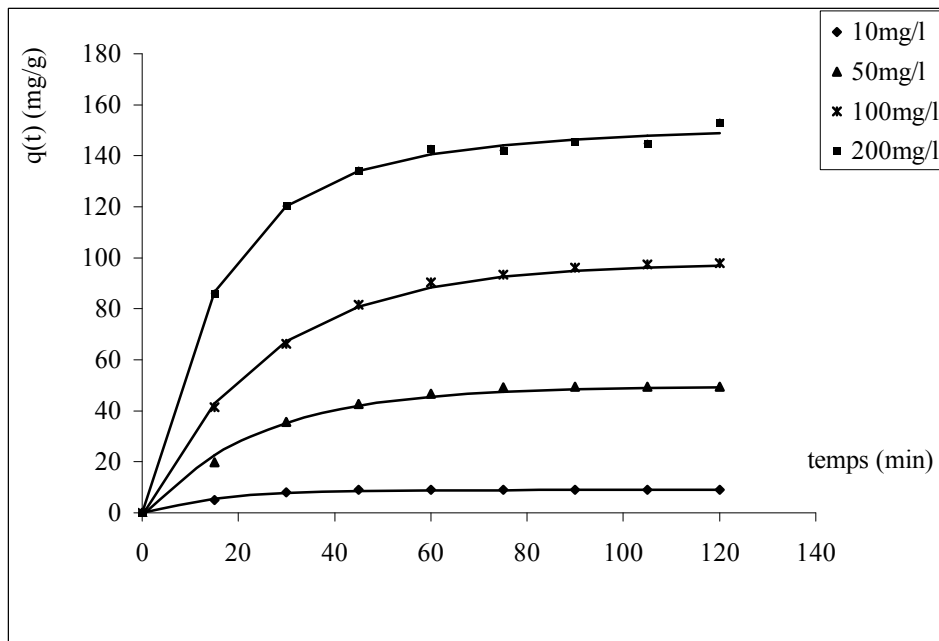


Fig. IV.2. Ajustement des données expérimentales au modèle de la double exponentielle ( — ) pour la concentration initiale

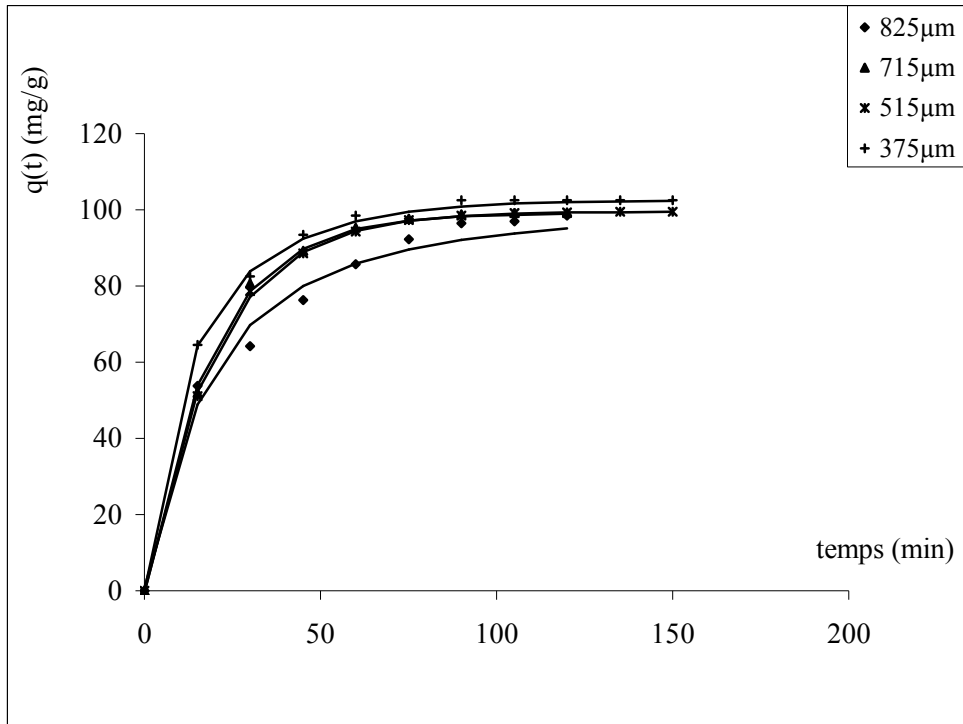


Fig.IV.3. Ajustement des données expérimentales au modèle de la double exponentielle (—) pour le diamètre

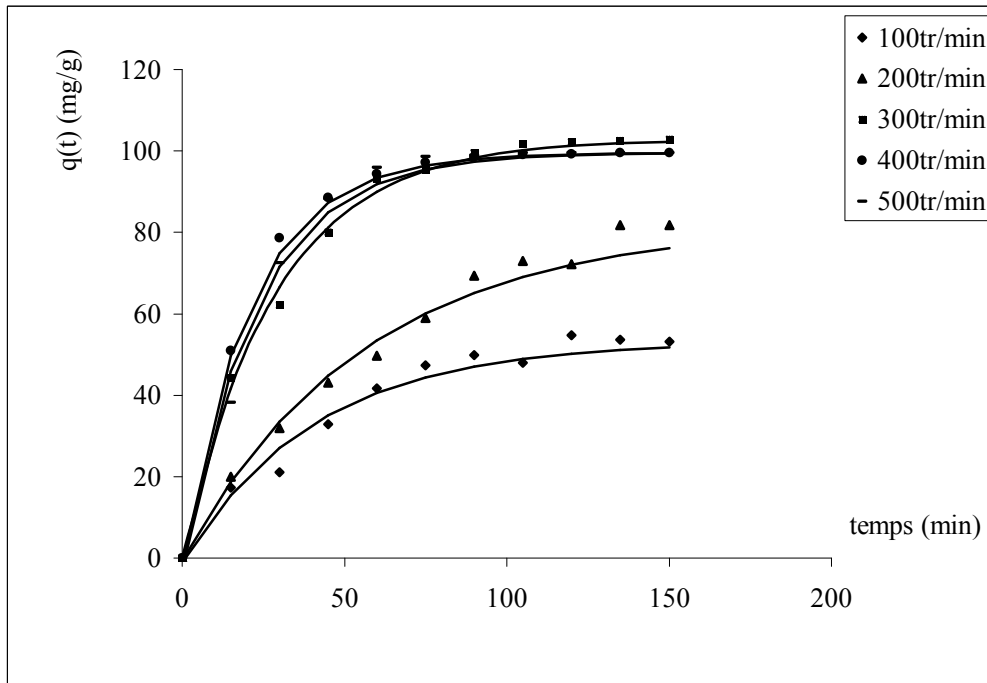


Fig.IV.4. Ajustement des données expérimentales au modèle de la double exponentielle (—) pour la vitesse d'agitation

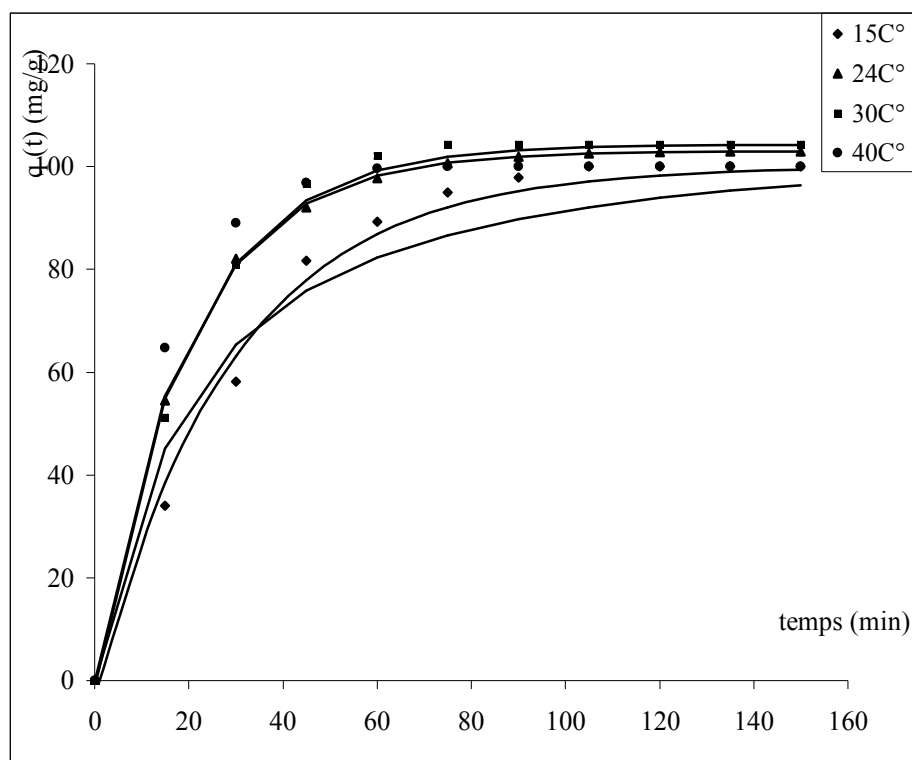


Fig.IV.5. Ajustement des données expérimentales au modèle de la double exponentielle (—) pour la température

L'allures des courbes d'évolution de  $q(t)$  en fonction du temps montre au cours des premières minutes une rétention très rapide du chrome (VI), suivie d'une montée étroite, puis d'un pallier horizontal. Cette allure semble indiquer une combinaison de plusieurs phénomènes. Selon (Chiron et al, 2003, Michard, 1996), la première étape, regroupe le transfert de masse externe et la diffusion interne, la deuxième étape, c'est la diffusion intraparticulaire et finalement, la dernière étape représente l'état d'équilibre. Ces auteurs ont proposé comme solution analytique à cette situation le modèle de la double exponentielle. L'application de ce modèle conduit à des représentations graphiques en parfait accord avec les résultats expérimentaux. A signaler qu'on a obtenu pour l'ensemble des paramètres étudiés, des coefficients de régression supérieurs en moyenne à 98%. Les paramètres cinétiques de l'étape rapide ( $K_{D1}$ ) et l'étape lente ( $K_{D2}$ ) sont ainsi déterminés. Selon l'équation du modèle et mathématiquement, la somme de  $D_1/m_{ads}$  et  $D_2/m_{ads}$  devrait être égale à  $q_e$  pour vérifier la condition initiale  $t=0, q=0$ . L'analyse des résultats, suivant cette hypothèse, conduit à des écarts relatifs qui ne dépassent pas 3%, comme montré dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.2: Les écarts relatifs entre  $q_e$  calculées et  $q_e$  mesurées.**

Paramètres	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$ERE = \left  \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})}{q_{e,exp}} \right  * 100 (\%)$
<i>Masse (g)</i>			
0,5	161,63	163,58	1,19
1	99,52	99,79	0,26
1,5	66,37	66,38	0,015
2	49,76	49,78	0,04
<i>Concentration initiale (mg/l)</i>			
10	8,96	9,07	1,21
50	49,48	50,56	2,13
100	97,80	98,68	0,89
200	153,10	153,16	0,037
<i>Diamètre (<math>\mu m</math>)</i>			
357	97,74	97,07	0,68
515	99,52	99,78	0,26
715	99,13	99,57	0,44
825	98,53	97,69	0,85
<i>Vitesse d'agitation (tr/min)</i>			
100	54,78	54,27	0,93
200	81,85	82,50	0,78
300	102,84	102,69	0,14
400	99,52	99,79	0,26
500	99,56	102,37	2,72
<i>Température (<math>^{\circ}C</math>)</i>			
15	100	102,91	2,82
24	99,52	99,79	0,26
30	104,31	105,55	1,17
40	100	108,19	7,57

La dérivation de l'équation (IV.1) conduit à:

$$r = \frac{dq_t}{dt} = \frac{D_1}{m_{ads}} K_{D1} \exp(-K_{D1}t) + \frac{D_2}{m_{ads}} K_{D2} \exp(-K_{D2}t) \quad (IV.2)$$

Aux conditions initiales:

$$t=0 \quad r = r_0 = r_{01} + r_{02} = \frac{D_1}{m_{ads}} K_{D1} + \frac{D_2}{m_{ads}} K_{D2} \quad (IV.3)$$

Les valeurs calculées de  $r_{01}$  et  $r_{02}$  représentées dans le tableau IV.2 montrent et confirment que la vitesse d'adsorption se décompose en deux étapes (rapide et lente). On peut donc en déduire que l'adsorption du chrome hexavalent se fait en plusieurs étapes. L'étape rapide implique la diffusion externe et interne et une étape lente contrôlée par la diffusion intraparticulaire. Il est très important de signaler que cette même fonction peut être utilisée pour expliquer et interpréter un autre phénomène lorsque un adsorbant offre deux types différents de sites d'adsorption.

#### IV.2. Modèle global de la constante unique

Les résultats des cinétiques d'adsorption sont traités en ajustant les données expérimentales avec l'équation ((I.87) page (40)),  $K_1$ , le seul paramètre inconnu, est optimisé par la régression non linéaire. Les valeurs de  $K_1$  pour les différents paramètres étudiés sont énumérées dans le tableau (IV.3). Les résultats de l'ajustement sont illustrés par les figures (IV.6, IV.7, IV.8, IV.9, IV.10):

**Tableau IV.3. Détermination de la constante cinétique globale**

Masse (g)	Concentration initiale (mg/l)	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_1$ (l/g.min) $10^{+4}$	$R^2$
0,5 1 1,5 2	100	515	400	24	5,4 5,5 5,4 4,7	0,8824 0,9828 0,9970 0,9990
1	10 50 100 200	715	400	24	4,5 3,6 5,9 6,3	0,9854 0,9785 0,9808 0,9767
1	100	357 515 715 825	400	24	6,4 5,5 5,9 4,1	0,9981 0,9828 0,9808 0,9868
1	100	515	100 200 300 400 500	24	0,06 1,1 3,7 5,5 4,6	0,8645 0,9880 0,9750 0,9828 0,9504
1	100	515	400	15 24 30 40	3,6 5,5 5,7 8,4	0,9504 0,9828 0,9692 0,9854

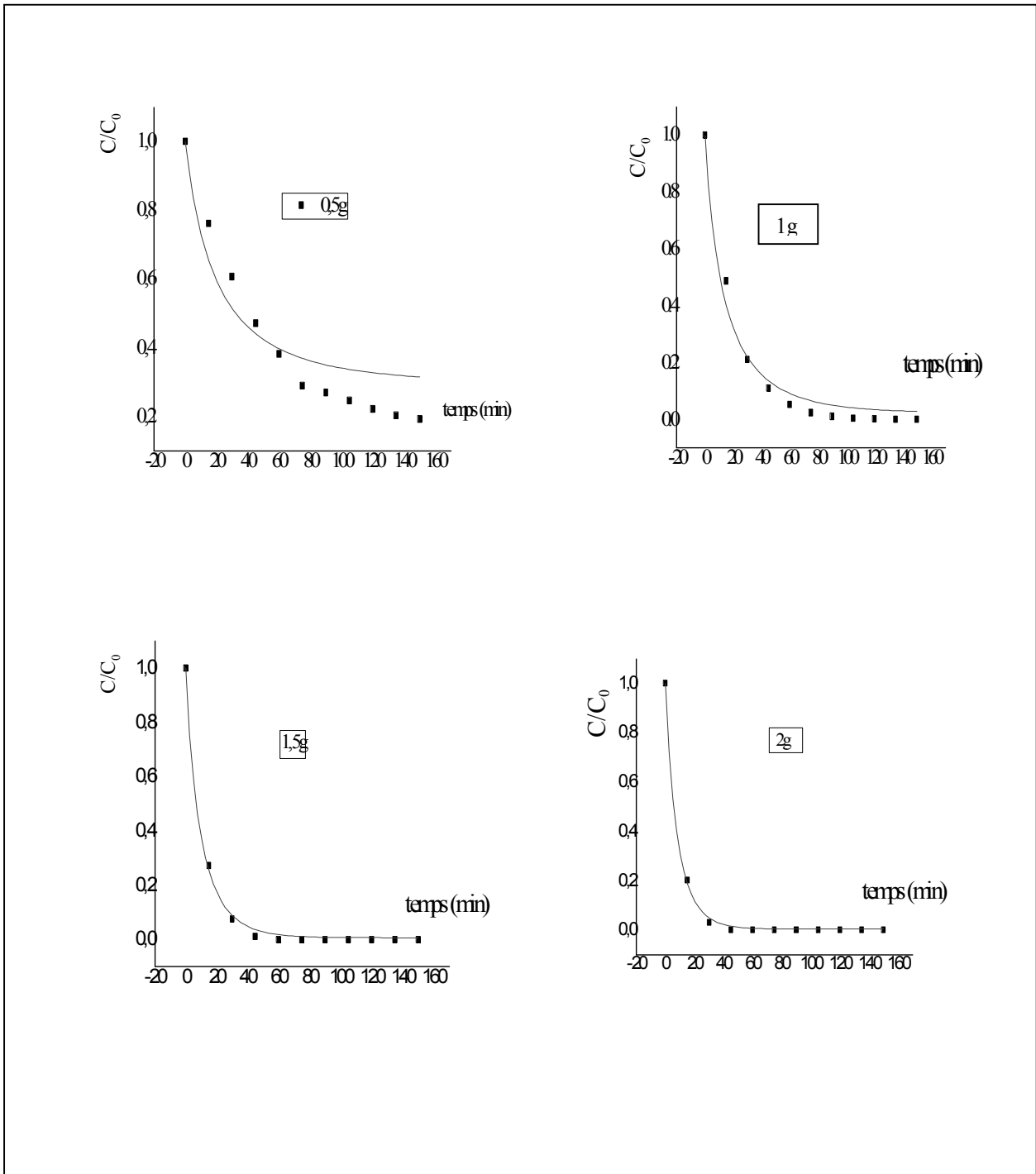


Fig. IV.6. Application du modèle de la constante unique pour la masse  
 ( ■ Points expérimentaux, — modèle de la constante unique)

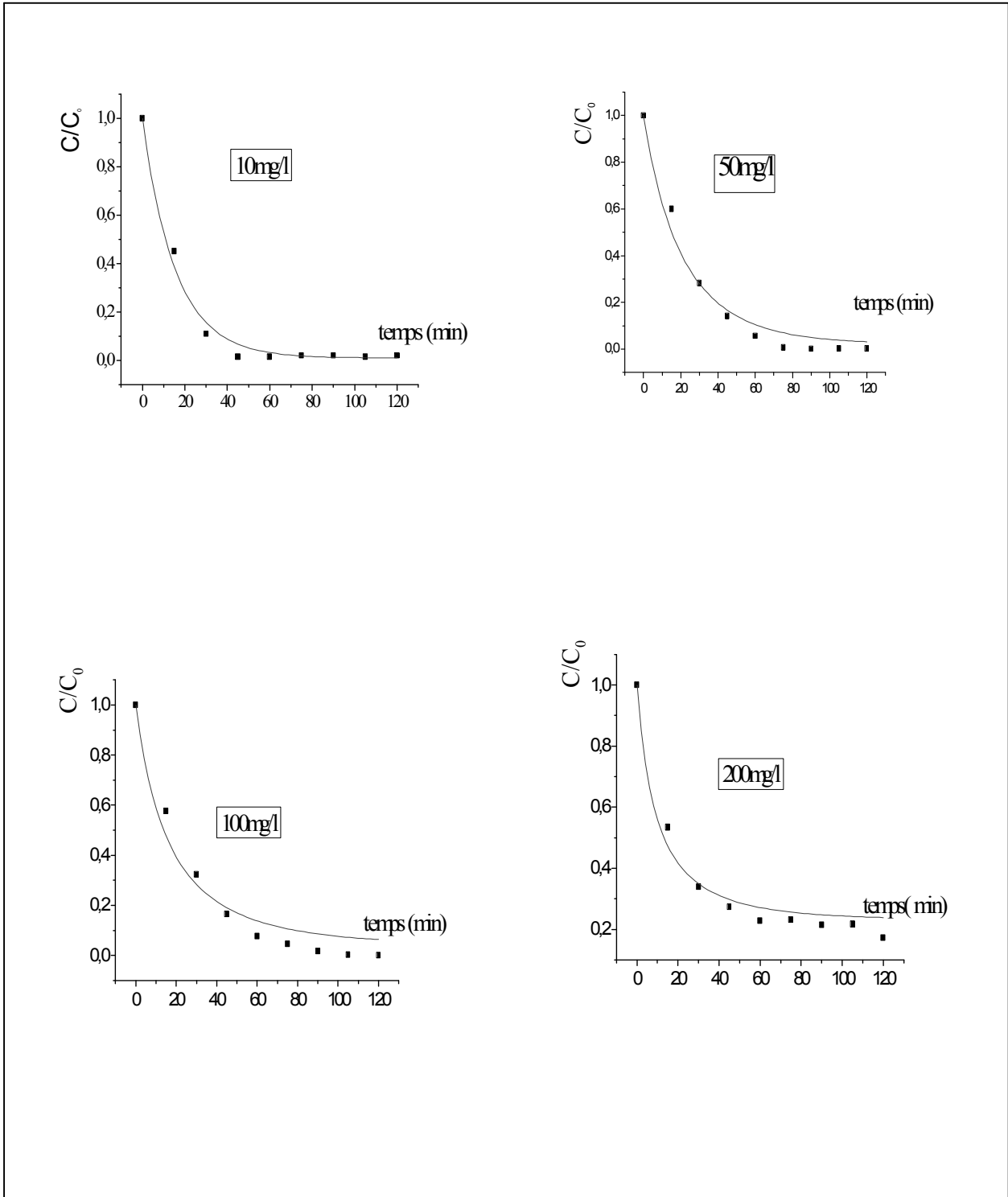


Fig. IV.8. Application du modèle de la constante unique pour la concentration initiale  
 ( ■ Points expérimentaux, — modèle de la constante unique)

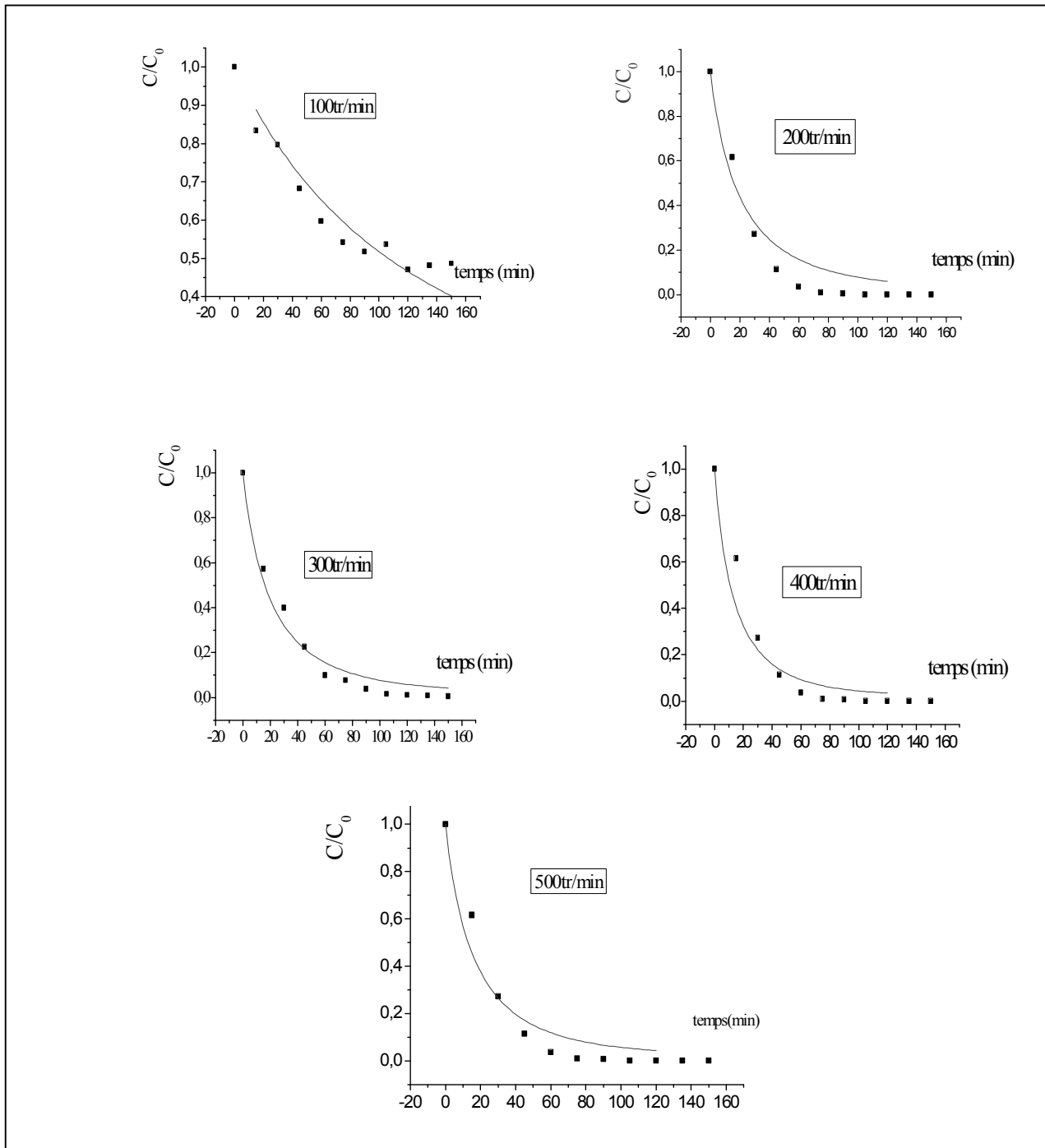


Fig.IV.9. Application du modèle de la constante unique pour la vitesse d'agitation  
 ( ■ Points expérimentaux, — modèle de la constante unique)

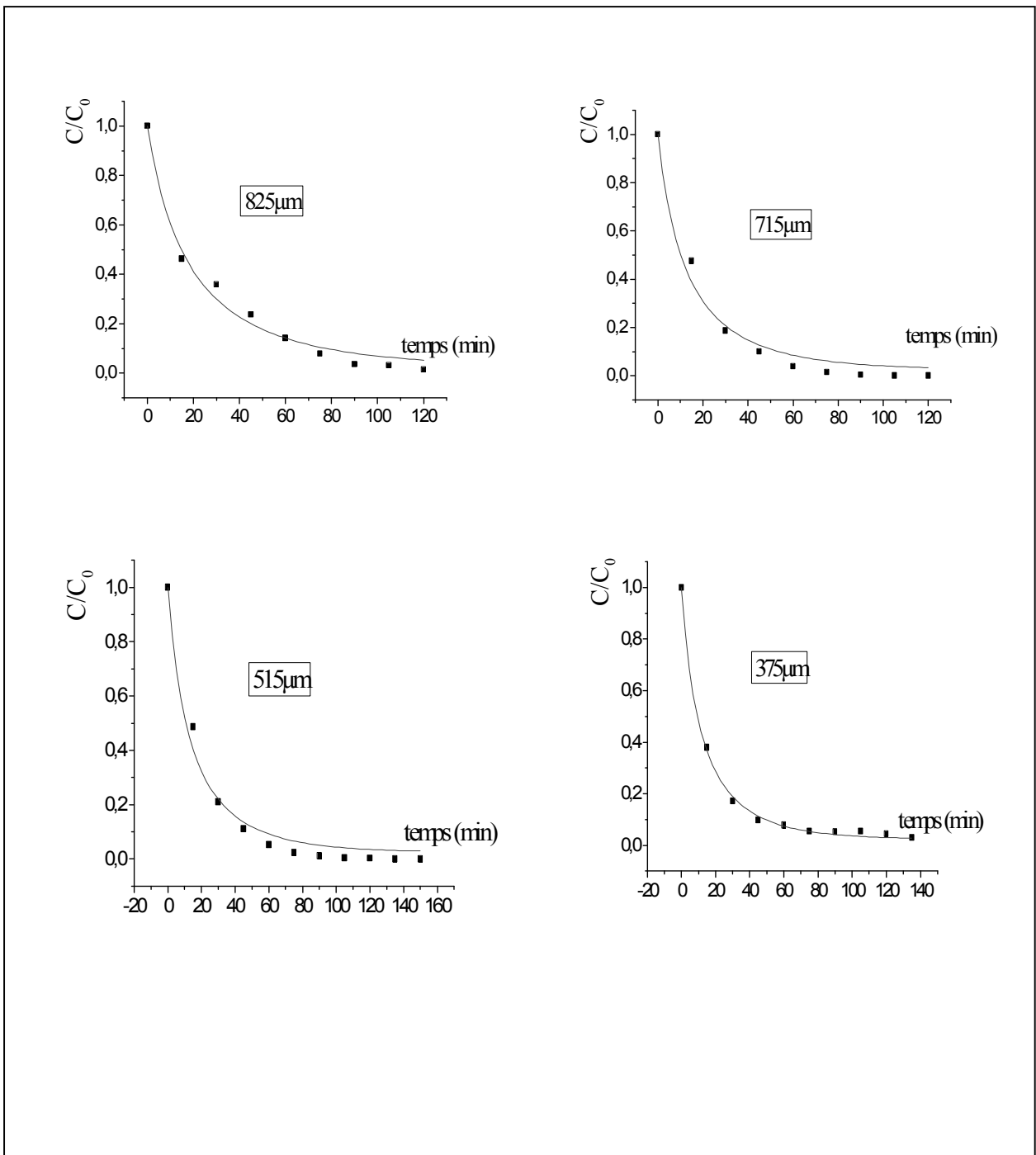
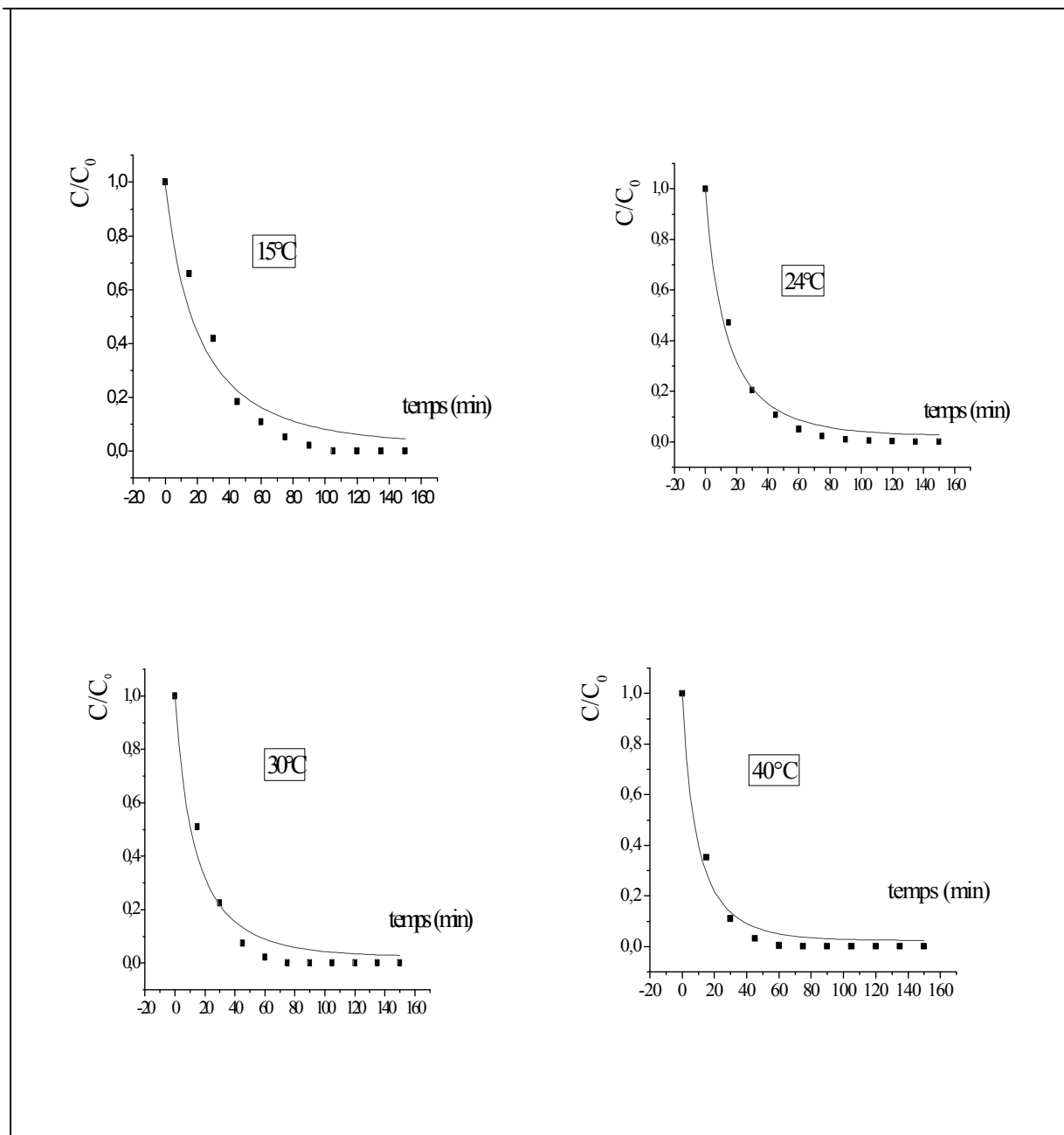


Fig. IV.10. Application du modèle de la constante unique pour la granulométrie  
 ( ■ Points expérimentaux, — modèle de la constante unique)



*Fig.IV.11. Application du modèle de la constante unique pour la température  
 ( ■ Points expérimentaux, — modèle de la constante unique)*

On remarque que le modèle de la constante unique représente bien les expériences réalisées pour les différents paramètres étudiés, avec des coefficients de régression supérieurs en moyenne à 97%, ce qui montre que toutes les étapes interviennent avec la même importance dans le processus global de la rétention du chrome hexavalent. Le coefficient de régression le plus faible est obtenu pour une vitesse d'agitation de 100 tr/min, ce résultat est logique, car à de faibles vitesses d'agitation, les auteurs suggèrent que l'étape limitante c'est bien le transfert de masse externe.

Le modèle de la double exponentielle et le modèle de la constante unique convergent vers la même conclusion, à savoir, l'importance de chaque étape dans le processus de rétention du chrome (VI) par la résine Amberlite IRA410.

### **IV.3. Transfert de masse externe**

Le coefficient de transfert de masse externe est calculé par deux méthodes. Il est déterminé graphiquement à partir de la pente à l'origine de la courbe  $C/C_0$  en fonction du temps et par l'application de modèle de Spahn et Schlünder dont le principe est détaillé dans la partie théorique. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (IV.4) et (IV.5):

On constate que les deux méthodes ne convergent pas vers les mêmes valeurs, mais elles donnent le même ordre de grandeur qui est en bon accord avec la littérature (*Levin, 1972*).

Le coefficient de transfert de masse externe; calculé selon la méthode de *Spahn et Schlünder*, augmente en augmentant la masse .Il diminue lorsque la concentration croit, et il est pratiquement constant pour la granulométrie. L'augmentation de  $K_f$  lorsque la masse augmente s'explique par le fait que la surface spécifique offerte est plus grande. Les valeurs de  $K_f$  montrent aussi que le taux d'adsorption du chrome (VI) est contrôlé par le degré d'agitation. La résistance au transfert de masse, de la couche limite, est réduite à une agitation élevée. La diminution de  $K_f$  lorsque la concentration croit peut s'expliquer par l'augmentation de l'encombrement stérique autour de la particule adsorbante. On note également une croissance de  $K_f$  avec la température, impliquant un bon transfert de matière dû à l'augmentation de la diffusivité du chrome (VI).

**Tableau IV.4: Détermination du coefficient de transfert de masse externe par la méthode graphique**

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (μm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (tr/min)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>K<sub>f</sub>(10<sup>2</sup>) cm/s</i>
0,5 1 1,5 2	100	515	400	24	0,54 0,58 0,54 0,45
1	10 50 100 200	715	400	24	0,87 0,63 0,67 0,73
1	100	357 515 715 825	400	24	0,42 0,58 0,83 0,98
1	100	515	100 200 300 400 500	24	0,19 0,22 0,48 0,58 0,43
1	100	515	400	15 24 30 40	0,38 0,58 0,56 0,74

**Tableau IV.5 : Détermination du coefficient de transfert de masse externe (modèle de Spahn et Schlünder)**

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (μm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (tr/min)</i>	<i>Température (C°)</i>	<i>K<sub>f</sub> (10<sup>2</sup>) cm/s</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
0.5 1 1.5 2	100	515	400	24	0,53 0,84 1,09 0,98	0,9814 0,9987 0,9856 0,9972
1	10 50 100 200	715	400	24	2,04 1,08 0,98 0,63	0,9501 0,9863 0,9925 0,9449
1	100	357 515 715 825	400	24	0,70 0,84 0,98 0,90	0,9825 0,9987 0,9965 0,9628
1	100	515	100 200 300 400 500	24	0,14 0,20 0,61 0,84 0,87	0,9755 0,9867 0,9786 0,9987 0,9701
1	100	515	400	15 24 30 40	0,61 0,84 1,02 1,44	0,9800 0,9984 0,9786 0,9721

Une autre façon de valider le modèle de *Spahn et Schlünder* est de comparer les concentrations initiales prédites par le modèle (eq (VI.4)) et les concentrations mesurées expérimentalement. Les résultats de la comparaison sont récapitulés dans le tableau (IV.6):

$$C(t) = C_o \exp\left(k_f \frac{A}{V} t\right) \quad (\text{IV.4})$$

**Tableau IV.6: Validation du modèle de Spahn et Schlünder**

<b>Concentration initiale (mg/l)</b>	<b><math>C_{0exp}</math></b>	<b><math>C_{0théo}</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>ERE</b>
10	9,09	9,51	0,96	4,62
50	49,56	51,52	0,99	3,95
100	97,84	99,90	0,99	2,10
200	184,91	174,14	0,95	5,82

L'examen du tableau montre que les concentrations prédites par le modèle de *Spahn et Schlünder* sont proches de celles mesurées expérimentalement, ce qui montre que le modèle décrit assez correctement les données expérimentales, d'où l'importance du transfert de masse externe dans le processus global de la fixation du chrome hexavalent.

Les résultats présentés par *Mackay (1982)* montrent que la variation de  $K_f$  avec la vitesse d'agitation est plus considérable seulement si la vitesse d'agitation est très faible (<50 tr/min). Dans la littérature, le coefficient de transfert de masse externe est inversement proportionnel à la taille des particules, ce qui n'est pas le cas des résultats obtenus par les deux méthodes employées.

#### IV.4. Phénomènes surfaciques ou cinétique chimique

Dans le cas où les phénomènes surfaciques (physiques ou chimiques) telles l'adsorption, les réactions de complexation, de dissociation sont dominantes: l'ajustement des données expérimentales aux équations, proposées par *Lagergren et Ho*, donnera des écarts très faibles et des coefficients de corrélation proches de un. Les coefficients de corrélations permettent de déduire l'ordre de la réaction et l'importance des réactions en surface. Les résultats de l'ajustement sont donnés par le tableau (IV.6) et illustrés par les figures (IV.12, IV.13, IV.14, IV.15, IV.16). L'écart entre l'expérimentation et les modèles est quantifié en calculant la fonction d'erreur  $SUM_2$  :

La somme des écarts relatifs au carré :

$$SUM_2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2 \quad (\text{IV.5})$$

D'après le tableau (IV.7), on constate que les valeurs de  $R^2$  ne sont pas suffisantes pour tirer une conclusion tranchante sur la méthode de modélisation. Avec le modèle du pseudo premier ordre, la régression non linéaire a amélioré le lissage des points expérimentaux. Avec le modèle du pseudo second ordre, la régression linéaire donne les  $R^2$  les plus élevés par rapport à ceux donnés par la régression non linéaire. Les plus faibles valeurs de  $SUM_2$  correspondent aux paramètres cinétiques du modèle d'ordre un, déterminés par régression non linéaire. Les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre régression non linéaire sont presque similaires à celles obtenues expérimentalement.

Pour tirer les modèles cinétiques les plus représentatifs des expériences, on a réalisé une analyse graphique, on a porté dans un même diagramme, les cinétiques simulées et l'expérimentation. Les figures (IV.12, IV.13, IV.14, IV.15, IV.16) montrent que les points expérimentaux sont très proches du modèle du pseudo premier ordre dont les paramètres cinétiques sont obtenus par régression non linéaire. On peut dire donc que la cinétique de fixation du chrome (VI) suit l'ordre un.

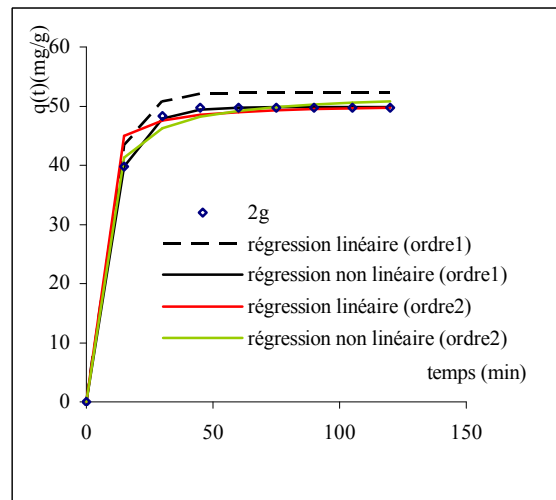
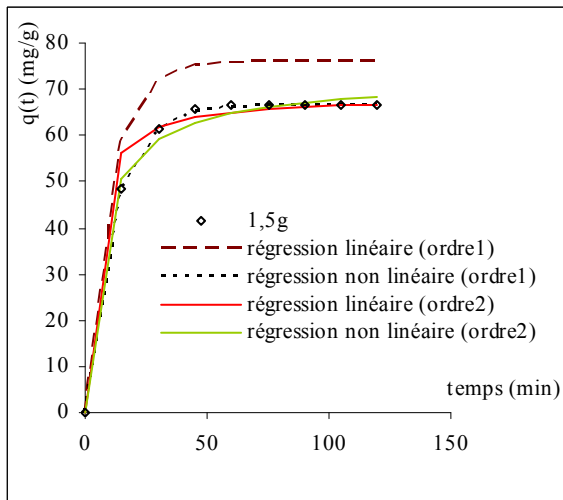
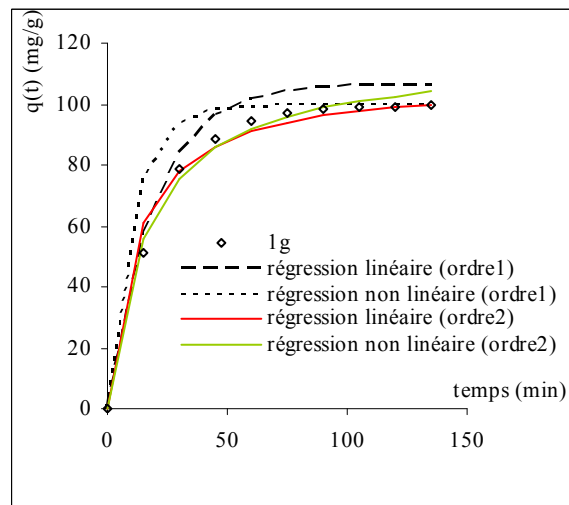
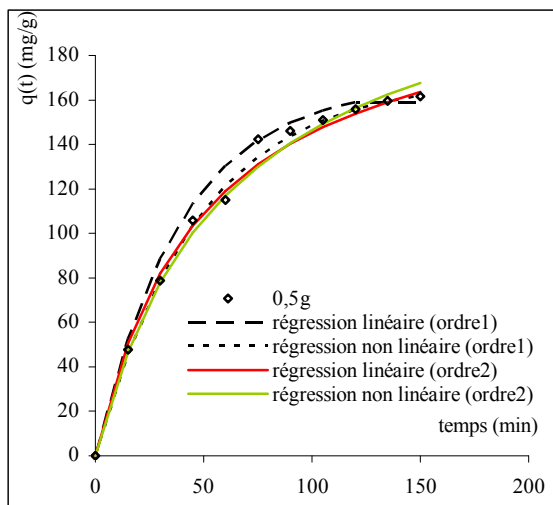


Fig.IV.12 Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle Lagergreen et le modèle de Ho : Effet de la masse

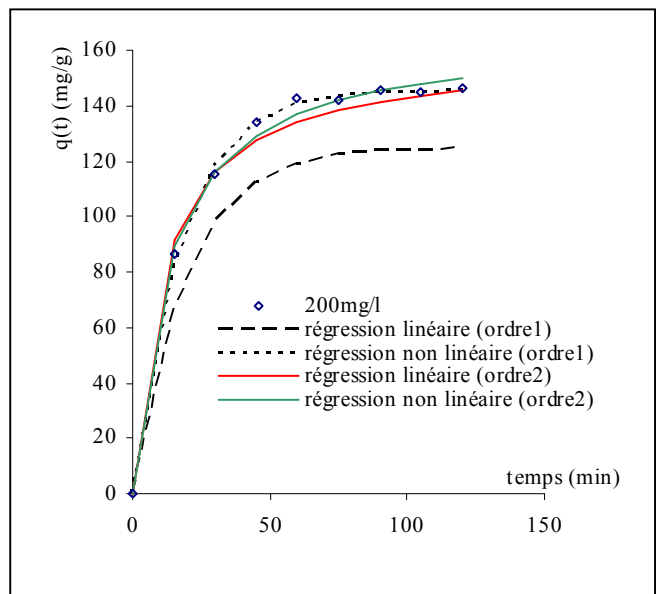
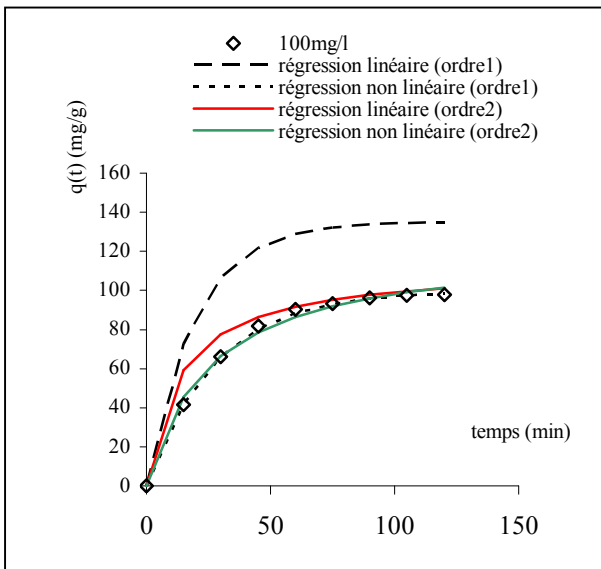
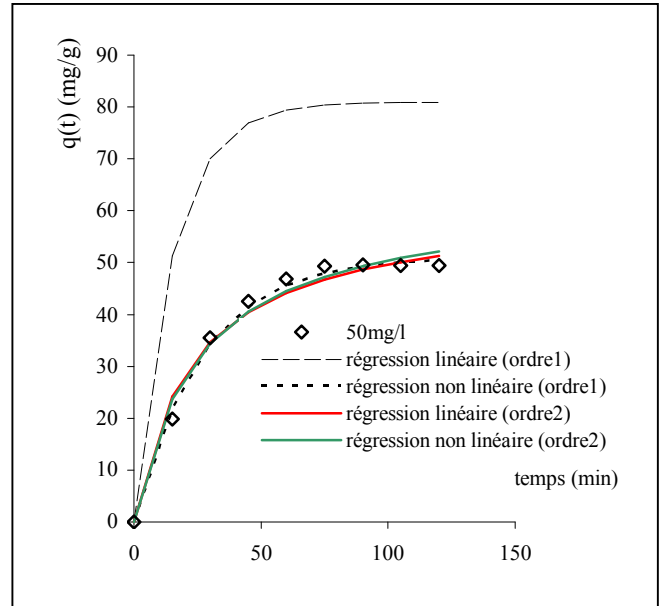
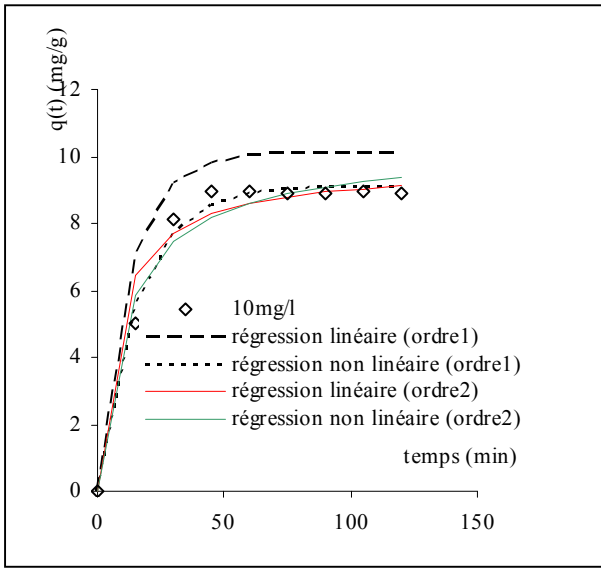


Fig. IV.13. Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle Lagergreen et le modèle de Ho : Effet de la concentration initiale

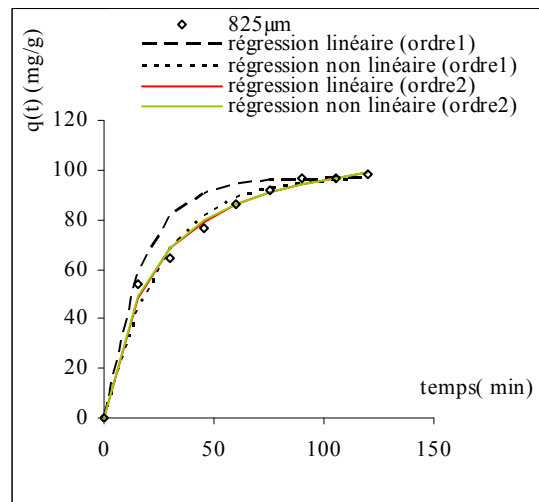
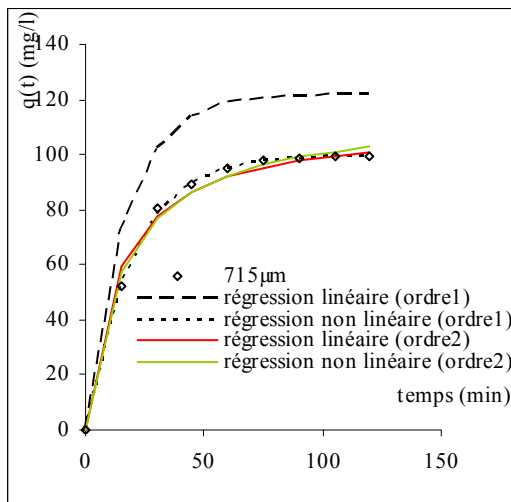
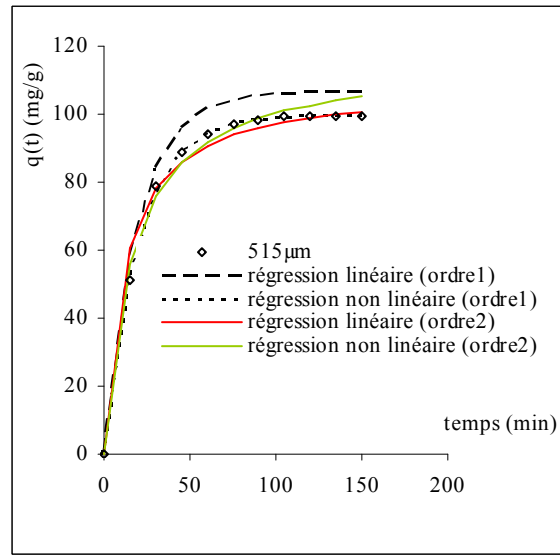
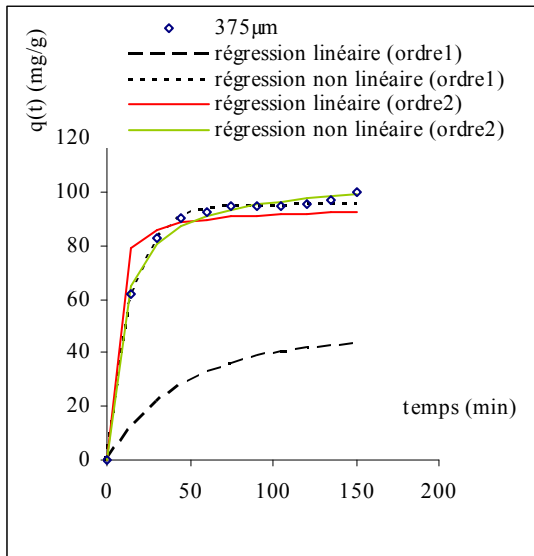


Fig. IV.14. Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle Lagergreen et le modèle de Ho : Effet de la granulométrie

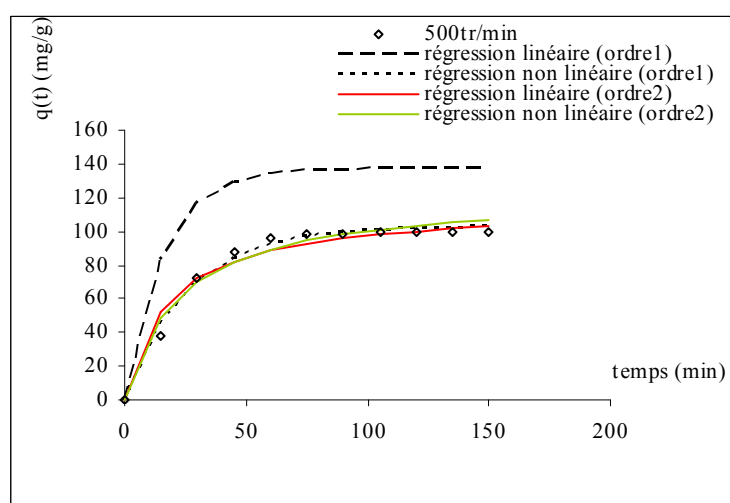
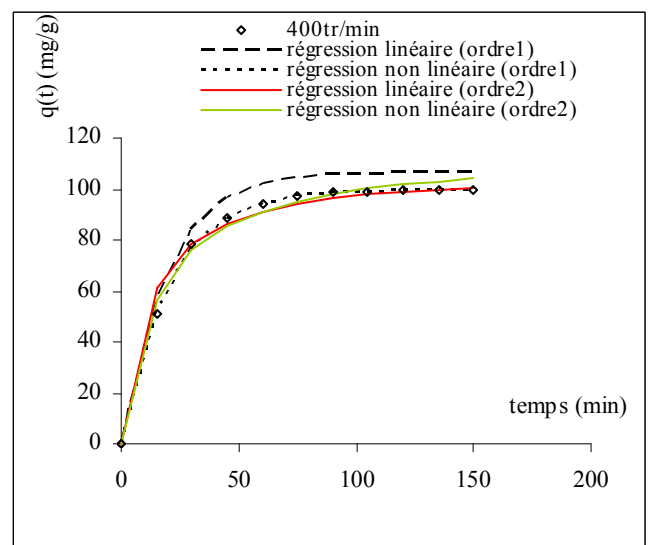
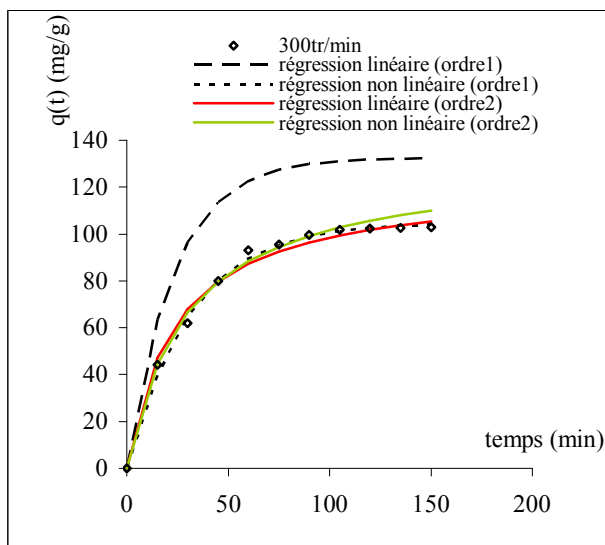
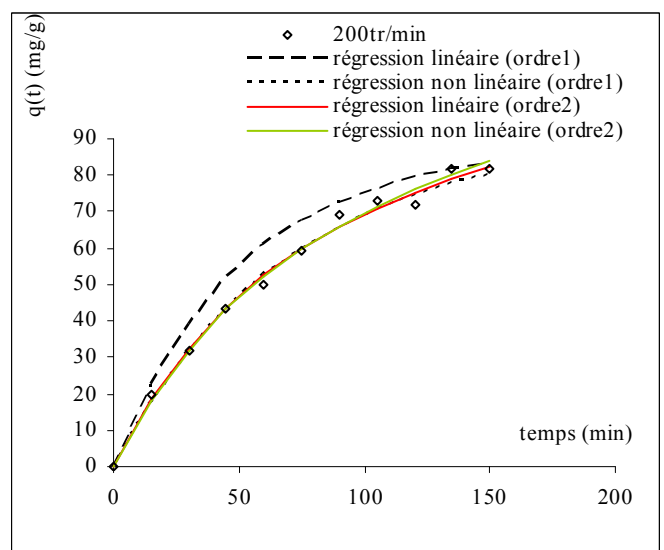
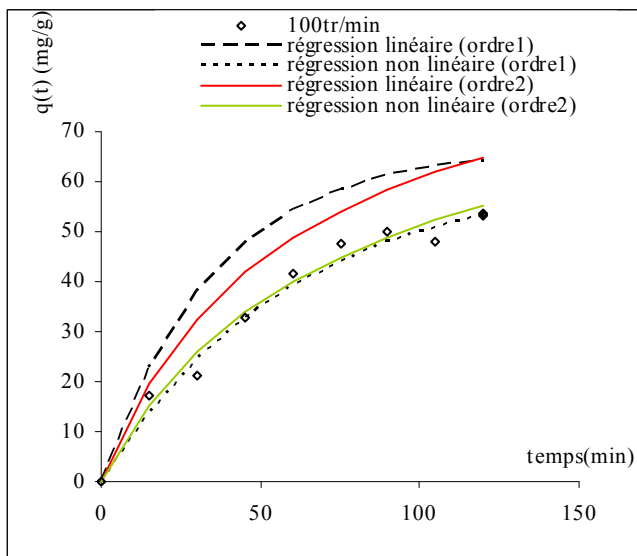


Fig. IV.15. Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle Lagergreen et le modèle de Ho : Effet de la vitesse d'agitation

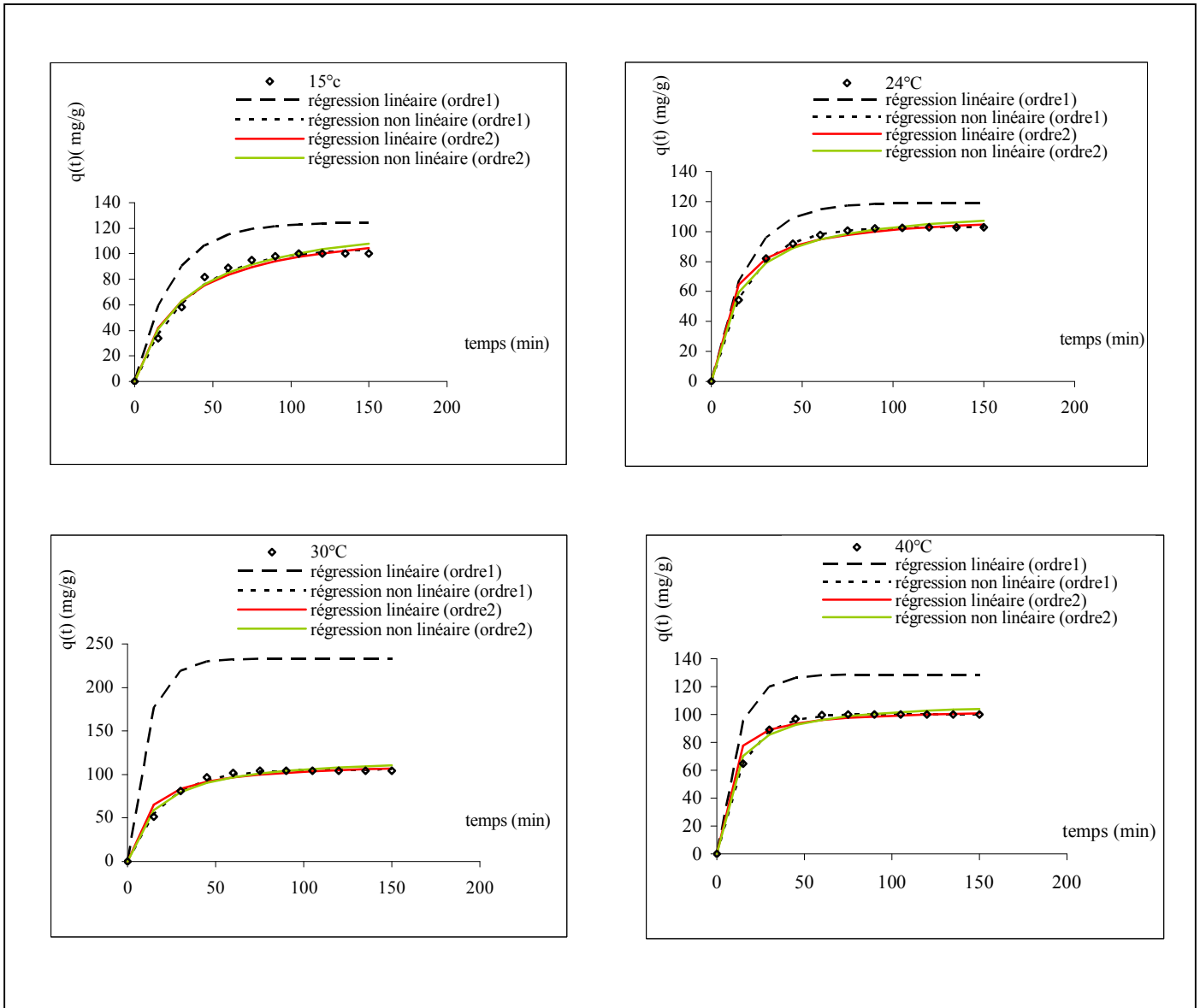


Fig. IV.16 Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle Lagergreen et le modèle de Ho : Effet de la température

#### IV.5. Transfert de masse interne

Afin de mieux comprendre les phénomènes diffusionnels, on a ajusté les données expérimentales au modèle de Weber et Morris.

##### Modèle de Weber et Morris

Le modèle de Weber et Morris consiste à tracer la capacité de fixation  $q(t)$  en fonction du temps à la puissance un demi pour les premiers instants. La variation linéaire de

ce tracé permet d'évaluer la constante de diffusion intraparticulaire ( $K_i$ ) et de montrer l'importance de la diffusion interne dans le processus global. Les résultats obtenus sont représentés par les figures (IV.17, IV.18, IV.19, IV.20, IV. 21,) et résumés dans le tableau IV.8

**Tableau IV.8 : Détermination de la constante de transfert intraparticulaire " $K_i$ " pour les paramètres étudiés**

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Vitesse d'agitation (tr/min)</i>	<i>Température (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	<i><math>K_i</math> (<math>\text{mg/g s}^{-1/2}</math>)</i>	<i><math>R^2</math></i>	<i>c</i>
0.5 1 1.5 2	100	515	400	24	15,37 12,68 10,18 7,79	0,9861 0,9831 0,9702 0,9500	-1,83 2,12 4,44 3,15
1	10 50 100 200	715	400	24	1,38 6,28 12,81 18,76	0,9899 0,9861 0,9817 0,9787	0,03 0,95 1,12 4,82
1	100	357 515 715 825	400	24	13,92 12,68 12,81 10,18	0,9831 0,9831 0,9817 0,9823	2,88 2,12 2,43 3,67
1	100	515	100 200 300 400 500	24	5,13 6,47 11,98 12,68 12,98	0,9545 0,9864 0,9978 0,9846 0,9794	1,87 1,88 1,14 2,12 -2,85
1	100	515	400	15 24 30 40	11,91 12,68 13,77 14,95	0,9763 0,9831 0,9897 0,9858	4,12 2,12 0,85 2,61

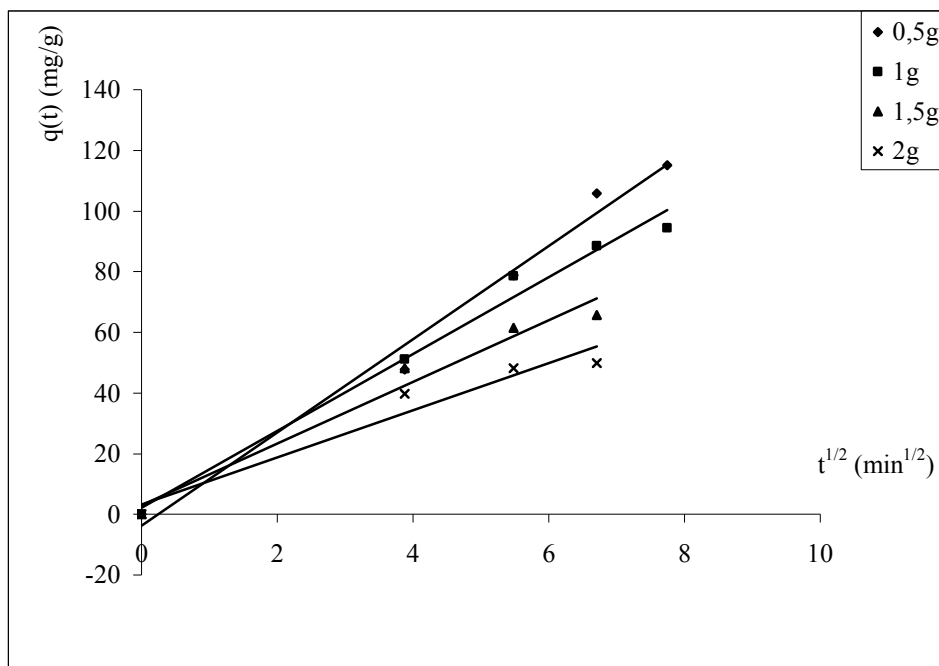


Fig.IV.17.Ajustement des données expérimentales au modèle de Weber et Morris pour la masse

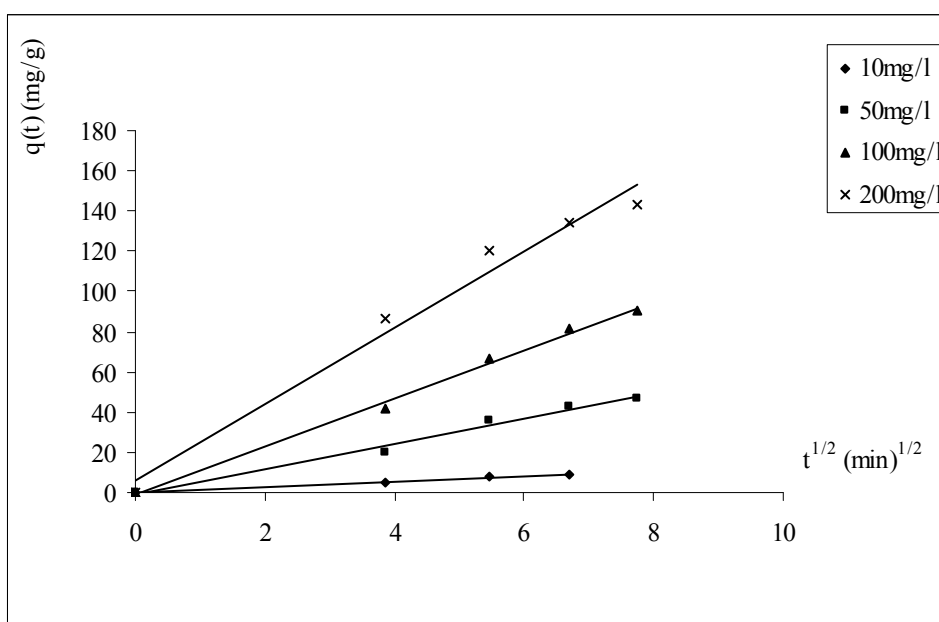


Fig. IV.18.Ajustement des données expérimentales au modèle de Weber et Morris pour la concentration initiale

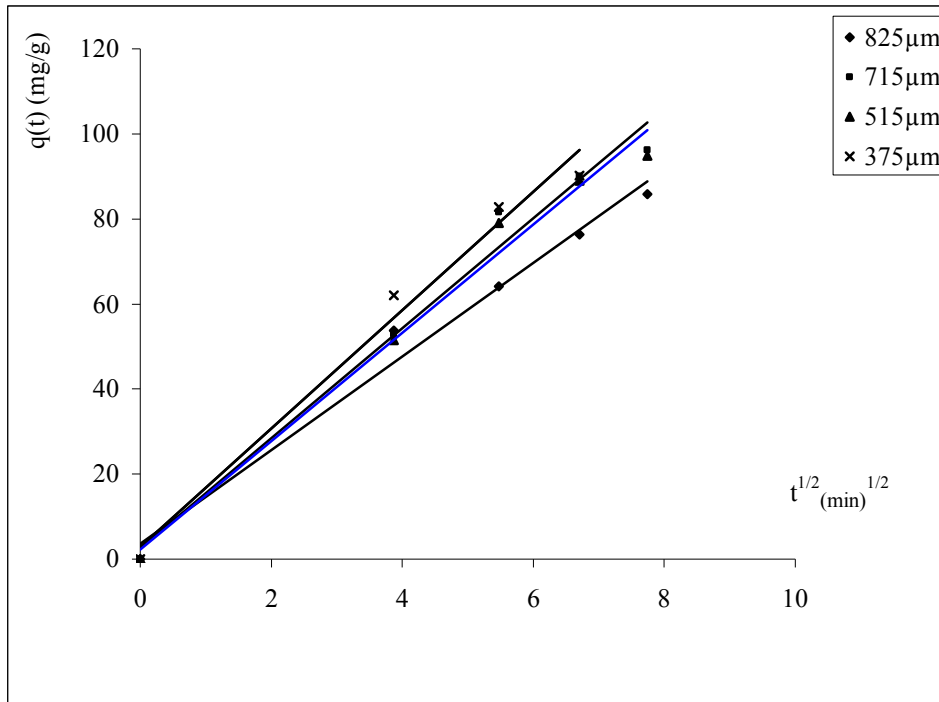


Fig. IV.19. Ajustement des données expérimentales au modèle de Weber et Morris pour le diamètre

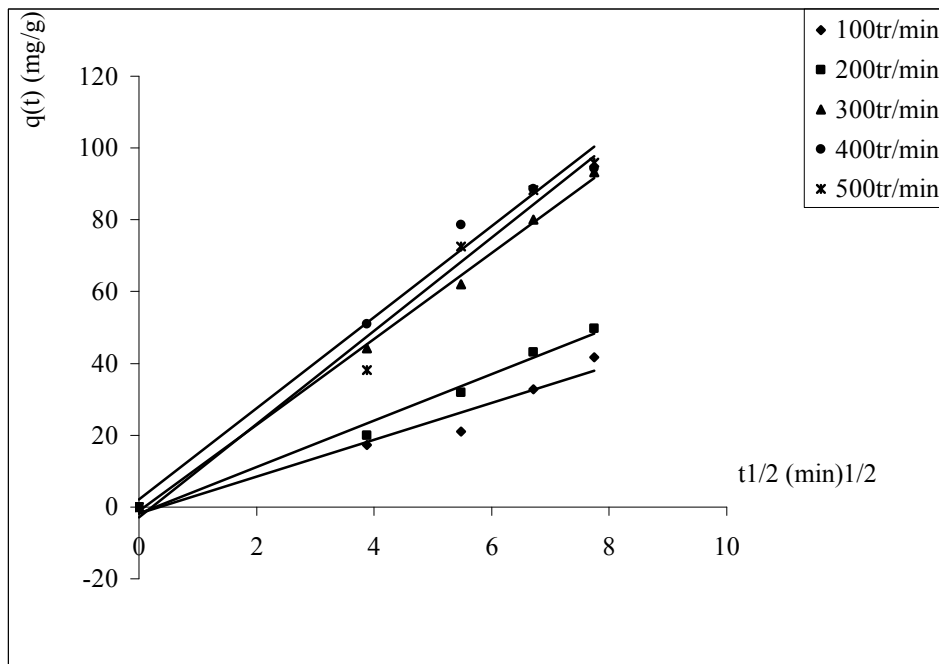


Fig. IV.20. Ajustement des données expérimentales au modèle de Weber et Morris pour la vitesse d'agitation

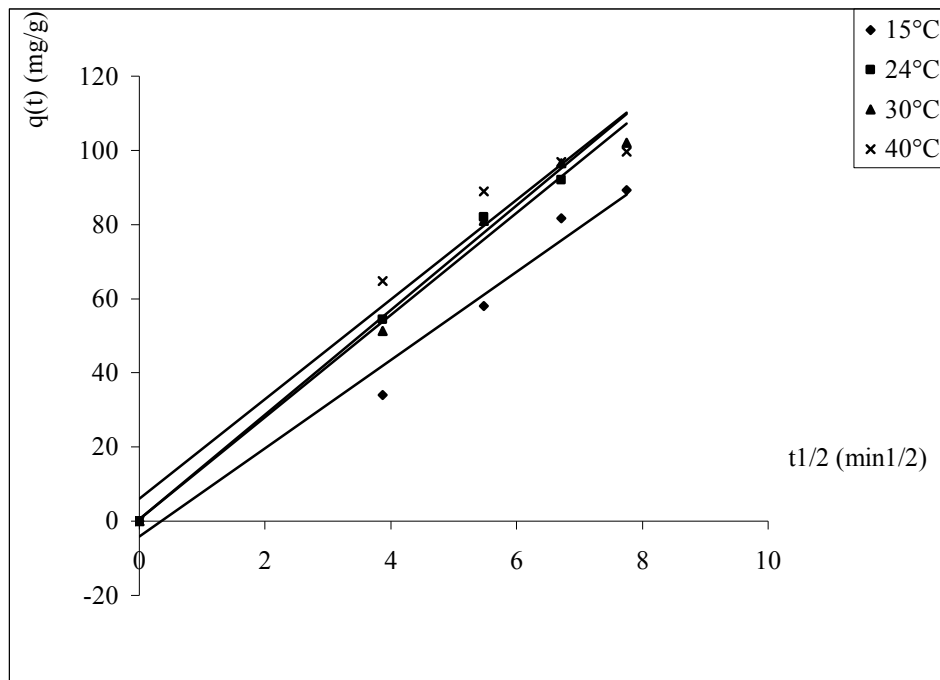


Fig.IV.21. Ajustement des données expérimentales au modèle de Weber et Morris pour la température

On constate que les coefficients de régression sont supérieurs à 97% pour l'ensemble des paramètres, ce qui indique l'importance de la diffusion intraparticulaire. On constate également que la constante de diffusion intraparticulaire diminue avec l'accroissement de diamètre et augmente avec la vitesse d'agitation. La diminution de  $K_i$  avec le diamètre peut s'expliquer par la diminution de l'aire de surface externe et des distances internes du grain de résine. L'augmentation de ce même coefficient avec la vitesse d'agitation est due essentiellement à l'éventuel impact de l'épaisseur du film liquide. On note aussi une diminution de  $K_i$  avec la masse, en effet, lorsque la masse augmente, pour une même charge, la concentration à la surface de la résine se trouve réduite, par conséquent, le gradient de concentration entre la surface et le centre de la particule est faible; la vitesse de diffusion diminue. Les résultats font apparaître aussi une influence de la concentration initiale sur la constante de diffusion intraparticulaire,  $K_i$  augmente lorsque la concentration initiale augmente. Ce phénomène est caractéristique des cinétiques régies par des gradients de concentration. En effet, la diffusion de Cr (VI) au sein de la particule est liée à sa concentration au cœur de la résine et à sa concentration à la surface. En augmentant la concentration de la solution, la concentration en surface augmente également, et par conséquent le gradient de concentration devient plus important, engendrant ainsi une forte diffusion au sein de la particule. On observe également une croissance de  $K_i$  avec la

température, cette dernière influe sur le degré de déplacement des particules, ce qui facilite la pénétration des espèces du chrome hexavalent à l'intérieur du grain de résine.

### **Modèle de Vermeulen**

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé en ajustant les données expérimentales avec le modèle de Vermeulen. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.9 : Détermination du coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$**

Paramètres	Modèle de Vermeulen			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,theo}$ (mg/g)	$D_{eff}10^{+6}$ (cm/min)	$R^2$
<i>Masse (g)</i>				
0,5	161,63	237.08	0.32	0.9805
1	99,52	102.41	1.8	0.9900
1,5	66,37	67.12	3.6	0.9977
2	49,76	49.99	4.85	0.9987
<i>Concentration initiale (mg/l)</i>				
10	8,96	9.24	4.73	0.9741
50	49,48	55.97	2.11	0.9737
100	97,80	110.89	1.95	0.9855
200	153,10	153.01	3.7	0.9957
<i>Diamètre (<math>\mu m</math>)</i>				
357	97,74	104.08	1.19	0.9987
515	99,52	104.31	1.67	0.9905
715	99,13	103.75	3.45	0.9905
825	98,53	107.11	2.89	0.9961
<i>Vitesse d'agitation (tr/min)</i>				
100	54,78	/	/	/
200	81,85	/	/	/
300	102,84	112.85	0.99	0.9625
400	99,52	102.41	1.80	0.9900
500	99,56	106.10	1.36	0.9857
<i>Température (<math>^{\circ}C</math>)</i>				
15	100	113.91	0.85	0.9655
24	99,52	104.31	1.67	0.9905
30	104,31	108.33	1.79	0.9802
40	100	101.33	2.88	0.9943

On remarque que la diffusivité augmente avec la masse, la taille et la température.

**Kathikeyam et al (2005)** ont étudié l'adsorption du chrome sur la sciure de Brasilinesis (bois

en caoutchouc) et ils ont conclu que le coefficient de diffusion effectif est proportionnel à la température. A noter que Walker et al. (1998) ont trouvé que ce coefficient est indépendant de l'agitation et de la masse. L'ordre de grandeur de  $D_{\text{eff}}$  est le même que celui trouvé dans la littérature (*Chabani, 2008; Zhou, 2006 ; Valverde 2005*). Les résultats expérimentaux ne s'ajustent pas avec le modèle de Vermeulen pour une vitesse inférieure à 200 tr/min, ceci peut être expliqué par la dominance du transfert de masse externe par rapport aux autres phénomènes.

#### IV.6. Grandeurs thermodynamiques d'adsorption

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $\ln(K_1/T)$  en fonction de  $(1/T)$  selon l'équation **Eyring, 1999** sont regroupées dans le tableau suivant. On rappelle que les valeurs de l'énergie d'activation libre peuvent être calculées à partir de la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{IV.6})$$

**Tableau IV.10: Grandeurs thermodynamique du système étudié**

T (°K)	$\Delta H^0 \cdot 10^{-3}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0$ (J/mol.K)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)
288	54,66	-123,65	41,07
297			41,08
303			42,93
313			44,17

La valeur positive de  $\Delta H^0$  signifie que la réaction de fixation du chrome (VI) sur l'IRA410 est endothermique.

La valeur négative de  $\Delta S^0$  révèle la diminution du désordre à l'interface solide - liquide par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées et la réversibilité du processus d'adsorption.

#### IV.7. Conclusion

- ✘ Pour l'ensemble des paramètres étudiés et les modèles appliqués, les phénomènes diffusionnels sont importants.
- ✘ Les phénomènes surfaciques sont aussi importants, la cinétique de fixation du chrome (VI) sur l'IRA410 suit une cinétique de premier ordre
- ✘ Toutes les étapes interviennent dans le processus global de la rétention du chrome hexavalent sur l'Amberlite IRA410 avec la même importance.
- ✘ La réaction de fixation du chrome (VI) sur l'IRA410 est endothermique.

Chapitre

---

V

Adsorption du Chrome Hexavalent en  
Colonne

## V. Adsorption du chrome hexavalent en colonne

### V.1 Introduction

Après l'étude des mécanismes de la rétention par résine en régime statique, qui a permis de dégager les conditions influentes sur la fixation du chrome, l'intérêt s'est portée sur les performances d'adsorption en régime dynamique.

L'expérimentation en colonne est un outil indispensable pour comprendre et modéliser le transfert et les interactions des solutés en milieu poreux et également en vue d'une mise en œuvre sur site industriel.

Au cours de son transit dans le matériau poreux, le soluté voit sa concentration diminuer progressivement. Cette variation de la concentration au cours du temps au point de mesure dépendre de son évolution à l'intérieur du système et des processus physico-chimiques qui en découlent (adsorption, mécanismes diffusionnels, complexation, précipitation, etc...). De même, le matériau se charge en solutés et son efficacité diminue jusqu'à saturation. Les résines fluidisées n'ont pas encore trouvé leurs applications à l'échelle industrielle, mais, plusieurs auteurs ont porté une attention considérable à cette façon de mettre en contact une résine et un liquide (*Verena, 1994*).

Dans cette partie, Un aperçu théorique sur la fluidisation sera présenté en premier lieu. Par la suite, on va comparer les cinétiques mesurées dans deux configurations (Fig. V.1). La configuration 1 montre un réacteur fermé classique. La solution du chrome (VI) et la résine sont mélangés dans le même réacteur, et la cinétique d'adsorption est déterminée par des mesures de concentration en chrome (VI) faites au cours du temps. Dans la configuration 2, la résine est disposée en lit fluidisé, et la solution sans résine repose dans le réacteur fermé. Une pompe péristaltique permet à la solution provenant du réacteur de circuler dans le lit, et d'être recyclée entièrement dans le réacteur. Les prélèvements de liquide ont lieu dans la cuve agitée, et la concentration du chrome (VI) résiduelle est déterminée en fonction du temps. Ensuite la phase dispersée sera caractérisée au travers d'une étude hydrodynamique, portant sur l'évolution de l'expansion du lit de résine en fonction de la masse. Cette étude a pour but de vérifier la stabilité hydrodynamique du système Amberlite IRA410 /solution, et de simuler l'expansion du lit de résine. Les données de cette étude conduisent alors à un dimensionnement de l'unité pilote.

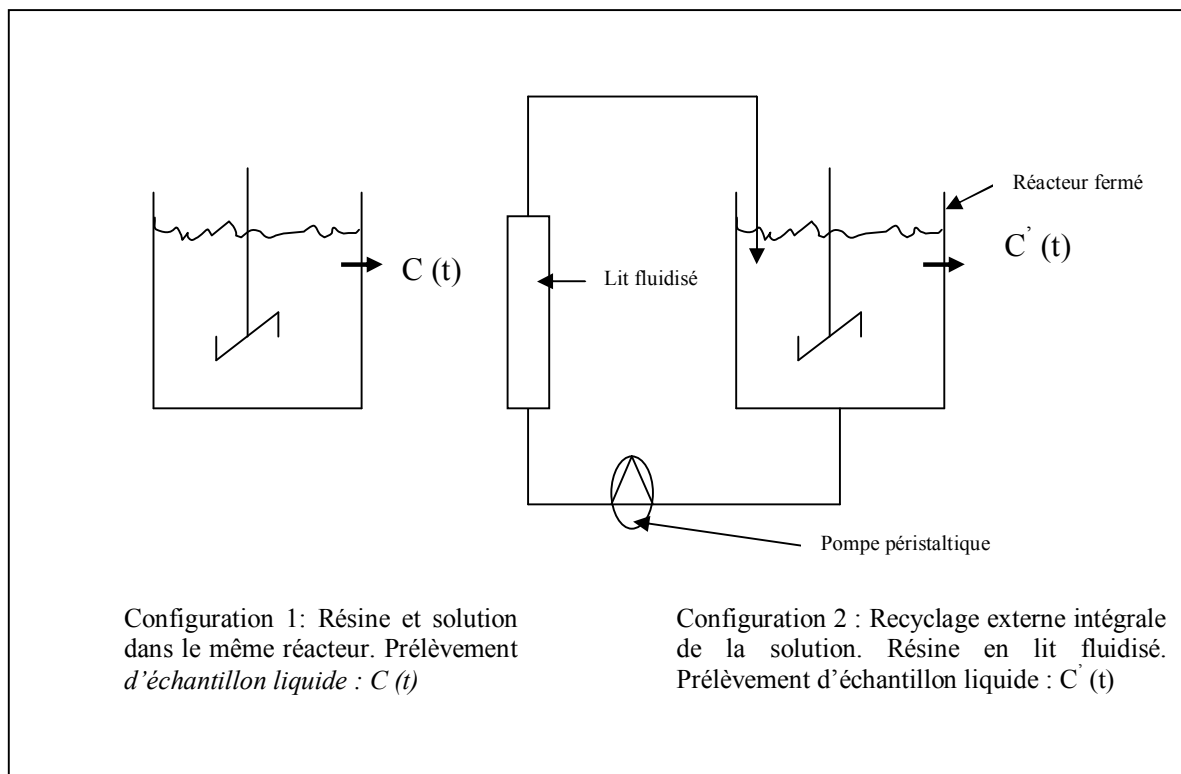


Fig. V.1. Présentation schématique des deux configurations testées

## V.2. Généralités sur la fluidisation

### V.2.1. Définition

La fluidisation consiste à faire circuler une phase fluide (un gaz ou un liquide) à travers un lit de particules, pour les mettre en suspension. Le terme fluidisation vient du fait que la suspension liquide/solide ou gaz/solide est amenée dans un état semblable à celui d'un fluide. Un objet peut être plongé dans le lit fluidisé sans rencontrer une résistance particulière de la suspension, comme dans le cas d'un fluide. Cet état est dû au fait que les forces de frottement particule/particule sont généralement négligeables bien que les particules soient relativement libres de leurs mouvements (*Cabanes 2006*).

### V.2.2. Types de fluidisation

On considère généralement deux types de fluidisation correspondant aux systèmes liquide- solide: la fluidisation particulaire (ou uniforme) et la fluidisation agrégative. La fluidisation particulaire caractérise un lit fluidisé dans lequel les particules sont uniformément distribuées. Elle correspond le plus souvent aux lits fluidisés liquide- solide. La fluidisation agrégative est le plus souvent rencontrée avec les systèmes gaz- solide. Le lit n'est pas

homogène, mais il est continuellement parcouru de bulles et de zones vides dont la taille varie selon le régime hydrodynamique.

### V.2.3. Description d'un lit fluidisé

On considère un lit de fines particules, dans une colonne cylindrique, traversé par un courant fluide, qui circule du bas vers le haut lentement. Les frottements entraînent une perte de charge qui augmente avec la vitesse du fluide, mais le lit reste fixe. Si l'on augmente progressivement la vitesse de circulation du fluide, on voit le lit se dilater, puis les particules se mettent à circuler de façon désordonnée. A ce moment, la perte de charge se stabilise, et le lit est fluidisé. Bien entendu, à cette description idéale, il faut ajouter les comportements aberrants : il se crée des chemins préférentiels, c'est le renardage, des agrégats de solides remontent en bloc, comme des pistons, c'est le pistonage. La figure V.2 montre ces différents cas.

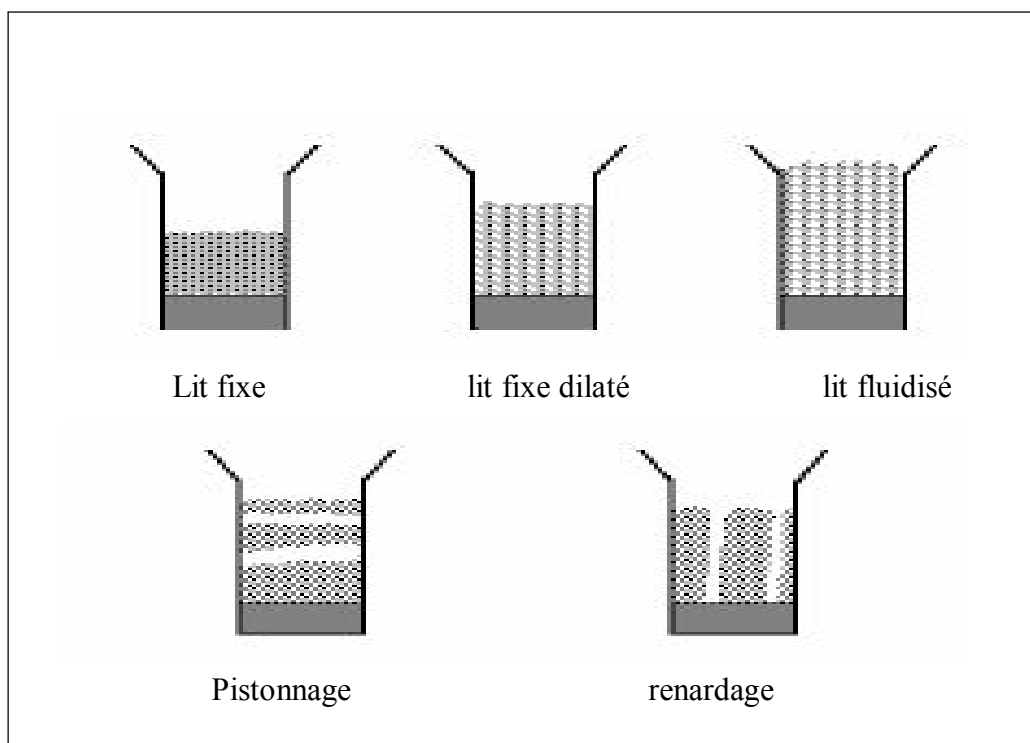


Fig. V.2. Les différentes étapes du processus de fluidisation

### V.3. Cinétique de la rétention en lit fluidisé

Le problème que l'on rencontre lorsque l'on se penche sur le transfert de matière en lit fluidisé est fort complexe. Des systèmes et des approches très variés ont été utilisés pour étudier le transfert de matière entre une particule solide et son environnement fluide. Ainsi, il apparaît important de pouvoir distinguer et de quantifier les différentes résistances au

transfert de masse, pour déterminer la résistance au transfert limitante. De nombreuses corrélations ont été proposées pour estimer les paramètres cinétiques. Une des corrélations adaptée aux lits fluidisés est donnée par l'équation (V.1)

$$k_f = \frac{D_m}{d_p} \left[ 2 + (1,5 \cdot ((1 - \varepsilon) \text{Re}_p)^{1/2}) \text{Sc}^{1/3} \right] \quad (\text{V.1})$$

$$\text{avec } \text{Re}_p = \frac{\rho_L \cdot U \cdot d_p}{\mu_L} \quad \text{et } \text{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_m}$$

$k_f$  est le coefficient de transfert de masse externe qui caractérise le transfert de l'adsorbat de la solution à travers la couche limite qui entoure le grain de résine.

La diffusion à l'intérieur des pores est caractérisée par le coefficient de diffusion effective intraparticulaire  $D_{\text{eff}}$  est expérimentalement,  $D_{\text{eff}}$ , indépendant de l'état du lit. Les études réalisées sur la diffusion intraparticulaire suggèrent que la diffusion effective dépend de plusieurs paramètres. La diffusion intraparticulaire décroît lorsque la vitesse superficielle et la viscosité du liquide augmentent. A forte viscosité, un phénomène d'agglomération des particules de support peut également interférer et freiner la diffusion des solutés dans les pores. De plus, l'influence de la diffusion intraparticulaire dépend du type de support utilisé. En effet, le diamètre des billes adsorbantes apparaît comme un paramètre déterminant. Ainsi, un petit diamètre de particules permet de limiter la distance de diffusion, donc la résistance au transfert de masse interne (*Vergnault; 2004*)

#### V.4. Matériels et méthodes

Dans la configuration à lit fluidisé (Fig. V.3), la résine est dispersée sur une couche de bille de verre, de taille unique, cette couche joue le rôle de section calmante et de distributeur. Elle surmonte d'une couche de la laine de verre qui empêche le pleurage des particules de résine. La solution dopée en chrome (VI) repose dans une cuve agitée ouverte située en aval du lit. La rétention du chrome (VI) a donc, uniquement, lieu au sein du lit, considéré comme la partie tubulaire du réacteur. Une pompe péristaltique (de marque Watson) permet à la solution provenant de la cuve de circuler dans le lit, et d'être recyclée entièrement dans la cuve après un passage dans la partie tubulaire. Les prélèvements de liquide ont lieu dans la cuve agitée, et la concentration du chrome (VI) est suivie dans le temps. Les résultats obtenus en partant des conditions opératoires suivantes :

- La masse de la résine  $m=1\text{g}$  ;
- Le diamètre de la résine  $d=715\mu\text{m}$  ;
- La concentration initiale  $C_0 =100\text{mg/l}$

sont représentés par la figure V.4 :

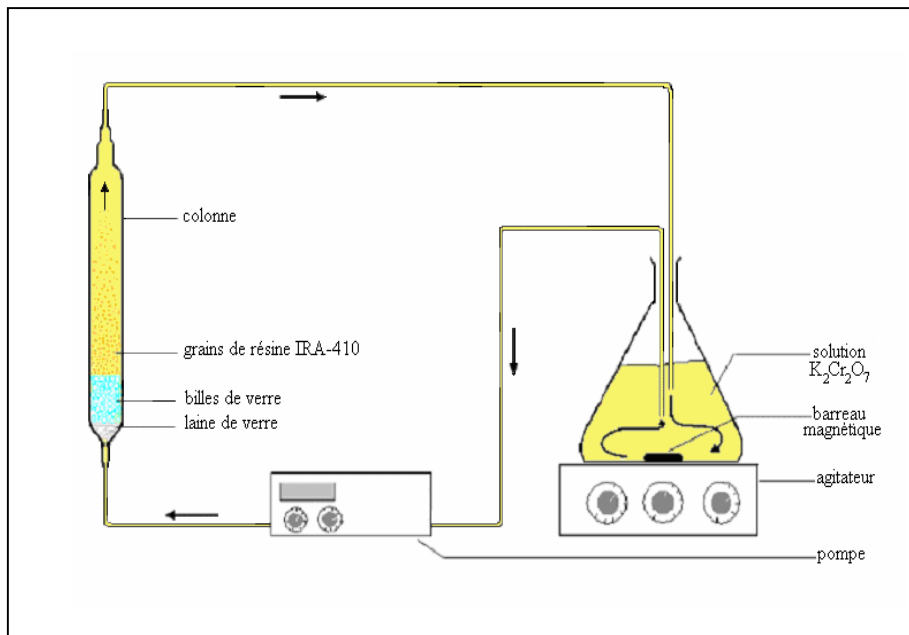


Fig.V.3. Dispositif expérimental

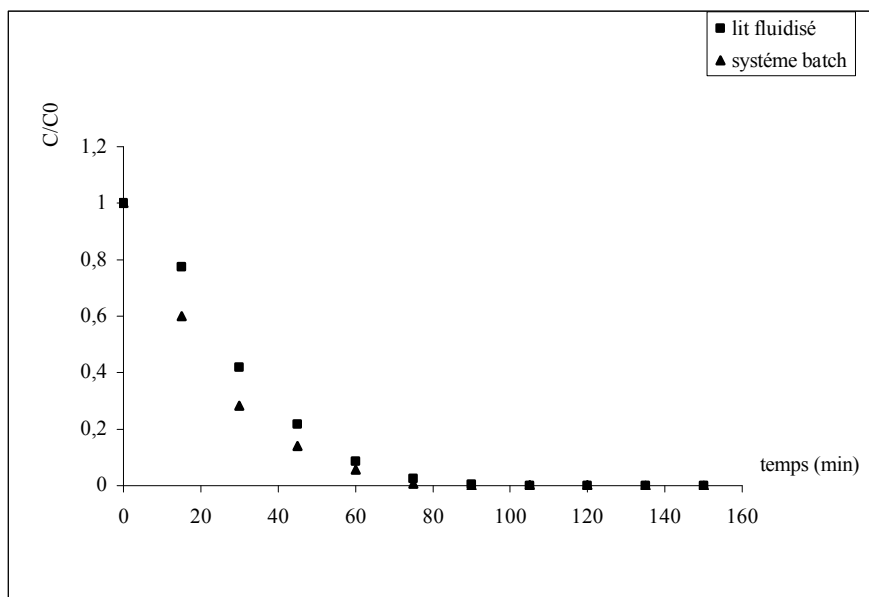


Fig.V.4 Comparaison entre le système batch et le lit fluidisé en boucle fermée

Les différents points sur le graphe montrent l'évolution des mesures de concentration du chrome (VI), en solution, lors de son adsorption sur l'Amberlite IRA 410 dans un réacteur agité fermé, et dans un réacteur à lit fluidisé en boucle fermée.

On remarque que l'allure de la courbe de  $C/C_0$  en fonction du temps est la même, la concentration résiduelle décroît pour devenir par la suite pratiquement constante, le palier horizontal correspond à l'épuisement de la résine ou à la saturation. Les deux courbes sont superposées à partir de 90 min. La quantité du chrome (VI) éliminée dans les deux

configurations est la même, une légère influence sur la cinétique est remarquée. Une comparaison quantitative s'avère nécessaire pour dégager la configuration la plus performante dans la rétention du Cr (VI).

La comparaison quantitative consiste à évaluer la quantité globale de matière transférée du liquide vers la particule de résine. Cette évaluation est réalisée en calculant le coefficient de transfert de masse global en utilisant les modèles spécifiques proposés pour chaque configuration.

Pour un réacteur à lit fluidisé en boucle fermée, **Walker. (1974)** propose le modèle de l'équation (V.2). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- Le fluide est en écoulement piston;
- Mélange axial des particules ;
- Le transfert de masse est assuré par la diffusion convective.

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{t}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-K.A.a.L}{Q}\right) \right] \quad (\text{V.2})$$

Avec :

- A : Section de la colonne (m<sup>2</sup>) ;
- a : Surface par unité de volume (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) ;
- C<sub>0</sub> : La concentration initiale (mg/l) ;
- C : La concentration à chaque instant t (min) ;
- Q : Débit volumique (m<sup>3</sup>/s) ;
- K : Coefficient de transfert de masse global (m/min);
- τ : Temps de passage (V/Q) (min).
- L : Hauteur du lit sédimenté

Le coefficient de transfert de masse K est calculé à partir de la relation suivante :

$$K = \frac{-Q \cdot \ln(1 - \tau \cdot tg\alpha)}{A \cdot a \cdot L} \quad (\text{V.3})$$

Où  $tg\alpha$  représente la pente du tracé  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$ .

Pour le réacteur discontinu, on a choisi d'utiliser le modèle de **Legoff, 1979**. Ce modèle repose sur le bilan de matière effectué dans un réacteur fermé. Ce bilan se résume à deux termes qui sont l'accumulation et la production représentée par l'équation suivante :

$$r = K.a.(C - C_e) \quad (\text{V.4})$$

C<sub>e</sub> : Concentration en chrome (VI) dans la phase liquide à l'équilibre.

D'autre part, la vitesse dans un réacteur fermé s'exprime par la relation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} \quad (V.5)$$

$-\frac{dC}{dt}$  : Représente la pente de la courbe  $C = f(t)$

En combinant ces équations, on obtient :

$$-\frac{dC}{dt} = Ka(C - C_e) \quad (V.6)$$

Ou encore :

$$K = -\frac{1}{a} \frac{dC/dt}{C - C_e} \quad (V.7)$$

Les résultats obtenus en appliquant les modèles décrits auparavant sont regroupés dans le tableau (V.1):

On remarque que le coefficient de transfert de masse dans un réacteur à lit fluidisé est dix fois plus grand que celui obtenu en batch. Ceci mène à dire que le réacteur à lit fluidisé est plus performant et permet une rétention de matière plus importante qu'un réacteur batch. Cependant, la réussite d'un tel système nécessite une étude hydrodynamique pour garantir un bon fonctionnement du réacteur.

**Tableau V.1: Comparaison quantitative entre les deux configurations**

Conditions opératoires	Coefficient de transfert de masse global $10^5$ (cm/s)	
	Réacteur discontinu	Réacteur à lit fluidisé en boucle fermée.
m=1g ; d=715 $\mu$ m ; C <sub>0</sub> =100mg/l	0,18	2,41

## V.5. Etude hydrodynamique de la colonne de résine fluidisée

### V.5.1. Notions théoriques

#### Nombre de Reynolds

On définit un nombre de Reynolds qui détermine si l'écoulement est de type laminaire ou turbulent :

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (V.9)$$

#### Nombre d'Archimède

Le nombre d'Archimède (**Ar**) est une caractéristique d'un système fluide-particule solide. On le rencontre dans les domaines de la fluidisation et de la sédimentation principalement. Le nombre d'Archimède représente physiquement le rapport de la force de gravité à la force de viscosité appliquée par le fluide. Son expression mathématique est donnée par :

$$Ar = \frac{\rho(\rho_s - \rho).g.d_p^3}{\mu^2} \quad (V.10)$$

avec :

$\rho$  : Masse volumique de la phase liquide (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_p$  : Masse volumique du solide (kg/m<sup>3</sup>)

$g$  : Accélération gravitationnelle (m<sup>2</sup>/s)

$\mu$  : Viscosité dynamique du fluide (kg.m/s)

La vitesse limite de chute ( $U_{lim}$ ) permet de calculer  $Re_{lim}$ , le nombre de Reynolds limite, qui est relié au nombre d'Archimède par la corrélation de Schiller-Naumann (1933) :

$$Re_{lim} = \frac{\rho.U_{lim}.d_p}{\mu} \quad (V.11)$$

$$Ar = 18 Re_{lim} + 2.7 Re_{lim}^{1.687} \quad (V.12)$$

$$3.6 < Ar < 10^5 \text{ et } 10^{-3} < Re_{lim} < 10^3 \quad (V.13)$$

avec :

$U_{lim}$ : vitesse limite de chute d'une particule individuelle (m/s)

Pour les particules ayant un  $Ar < 3.6$  et dans des conditions telles que  $Re_{lim} < 0.1$ , on peut appliquer la corrélation de Stokes (1851) :

$$Ar = 18.Re_{lim} \quad \text{et} \quad Ar < 3.6 \text{ et } Re_{lim} < 0.1 \quad (V.14)$$

### ***Nombre de Froude***

C'est un critère empirique permettant de prédire le type de fluidisation. Ce critère est basé sur le nombre de Froude,  $Fr$ , à la vitesse minimale de fluidisation,  $U_{mf}$ :  $Fr = U_{mf}^2 / d_p$ . Pour  $Fr > 1$  la fluidisation est agrégative et pour  $Fr < 1$  la fluidisation est particulaire. Pour des valeurs de  $Fr$  proches de l'unité, la fluidisation est agrégative pour les systèmes liquide-solide. La vitesse minimale de fluidisation,  $U_{mf}$ , peut être estimée par un certain nombre de corrélations semi empiriques dont les plus courantes sont données dans le Tableau (V.2) (*Membrez, 1997*).

### ***Le nombre adimensionnel $d_R$***

Le nombre adimensionnel  $d_R$  est défini par :

$$d_R = d_{col} / d_p \quad (V.15)$$

Il permet de montrer l'existence ou non de l'effet de bord, une valeur de  $d_R > 70$  indique que l'effet de bord est négligeable.

**Tableau V.2: Corrélations pour la détermination de la vitesse minimale de fluidisation. ( $Re_{mf}$  et  $Re_p$  sont des nombres de Reynolds basés sur le diamètre de la particule.)**

<i>Corrélation</i>	<i>Domaine de validité</i>	<i>auteurs</i>
$Ar = 180 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot g \cdot d_p^3}{\varepsilon_{mf}^2} Re_{mf}$	$Re_p < 1$	Carfman-Kozeny (1937)
$Ar = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot g \cdot d_p^3}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} + 1,75 \cdot \frac{Re_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3}$	$10^{-3} < Re_p < 10^{+3}$	Ergun (1952)
$Re_{mf} = \sqrt{33,7^2 + 0,0408 Ar} - 33,7$	$10^{-3} < Re_p < 10^{+3}$	Wen-Yu (1966)
$Re_{mf} = 0,00134 \cdot Ar^{0,89}$	$18 < Ar < 105$	Wen-Fan (1973)

### V.5.2.. Expansion des lits fluidisés

Expérimentalement, l'expansion d'un lit fluidisé est simple à déterminer, elle consiste à mesurer la hauteur du lit fluidisé à une certaine vitesse débitante. La hauteur du lit est ensuite convertie en terme de porosité du lit par l'équation (V.16).

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_0) \cdot \frac{1}{\zeta} \quad (V.16)$$

Avec:

- $\varepsilon$  : Porosité du lit fluidisé
- $\varepsilon_0$  : Porosité externe du solide sédimenté
- $\zeta$  : Expansion du lit fluidisé =  $h/h_0$
- h: Hauteur du lit fluidisé (cm)
- $h_0$ : Hauteur du solide sédimenté (cm)

Une courbe d'expansion représente par définition la dépendance, à l'état stationnaire, de la porosité du lit fluidisé en fonction de la vitesse superficielle de la phase fluidisante. Pour des particules sphériques ou de formes quelconques, on dispose d'un grand nombre de corrélations permettant de prédire l'expansion d'un lit fluidisé (*Couderc, 1985 ; Di Felice,*

1995). La plupart de ces relations n'ont qu'un intérêt limité et on ne reproduise au tableau (V.3) que les plus importantes.

**Remarques concernant les symboles du tableau :**

$U_i$ : vitesse superficielle du liquide (cm/s)  
 $n_{RZ}$ : coefficient empirique de Richardson et Zaki  
 $d_{col}$ : diamètre de la colonne (cm)  
 $Re_{lim}$ : nombre de Reynolds de la particule à  $U_{lim}$ .  
 $K_h$ : facteur de forme

**Tableau V.3. Corrélations pour la détermination de l'expansion des lits fluidisés.**

Corrélations	validité	particules	auteurs
$u = u_i \varepsilon^{n_{RZ}}$ $\log(u_i) = \log(u_{lim}) - \frac{d_p}{d_{col}}$ $n_{RZ} = 4,65 + 19,5 \cdot \frac{d_p}{d_{col}}$ $n_{RZ} = \left( 4,35 + 17,5 \cdot \frac{d_p}{d_{col}} \right) Re_{lim}^{-0,03}$ $n_{RZ} = \left( 4,45 + 18 \cdot \frac{d_p}{d_{col}} \right) Re_{lim}^{-0,1}$ $n_{RZ} = 2,39$	$Re_{lim} < 0,2$  $0,2 < Re_{lim} < 1$  $1 < Re_{lim} < 500$  $Re_{lim} > 500$	sphériques	Richardson et Zaki (1954)
$n_{RZ} = \frac{2,35(2 + 0,175 \cdot Re_{lim}^{0,75})}{1 + 0,175 \cdot Re_{lim}^{0,75}}$	$0,01 < Re_{lim} < 1000$	sphériques	Rowe (1978)
$u = u_i [1 - K_h(1 - \varepsilon)]^{n_{RZ}}$ $K_h = 1$ $K_h = 1,17 - 1,43$ $K_h = 2 - 3$		sphériques irrégulières plates	Fouda-Capes (1976)

## V.6. Etude expérimentale

### V.6.1. Introduction

Pour un bon fonctionnement d'un réacteur à lit fluidisé et une meilleure rétention du chrome (VI), on doit déterminer les conditions de fluidisation.

### V.6.2 Etude hydrodynamique de la fluidisation

#### V.6.2.1. Etalonnage de la pompe péristaltique

La pompe péristaltique délivre des vitesses rotatives allant de 15 à 1450 rpm. A ces vitesses correspondent des débits volumiques qui sont mesurés par volumétrie. L'étalonnage est illustré par la figure suivante:

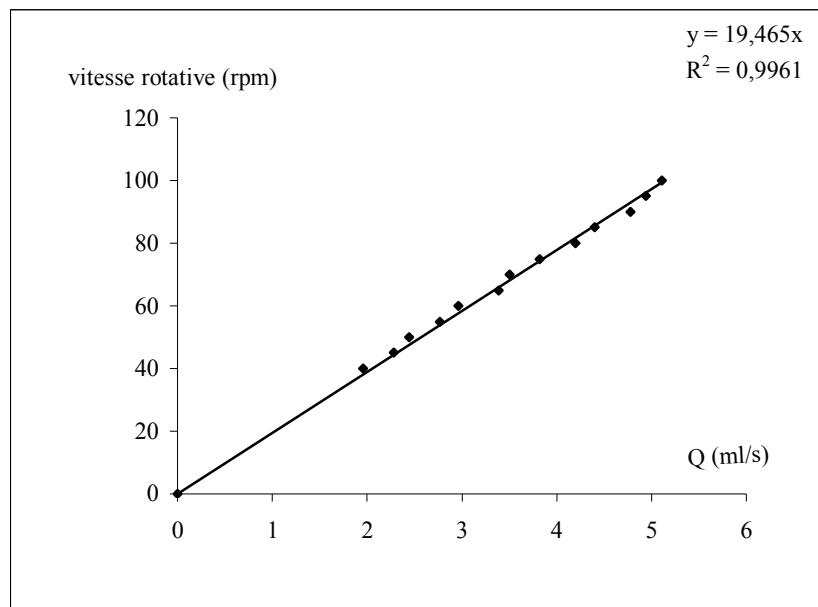


Fig.V.5. Etalonnage de la pompe péristaltique

#### V.6.2.2. Détermination des conditions de fluidisation

La colonne, montée pour cet essai, a une hauteur de 50 cm et un diamètre de 2cm ce qui correspond à un volume à vide de  $157 \text{ cm}^3$ . Dans cette expérience, on observe l'évolution de la hauteur d'un lit de 1 g de résine et de diamètre de  $715 \mu\text{m}$ , en fonction du débit de l'eau circulant dans la colonne. La hauteur du lit fixe pour un débit nul est 0.8cm. La courbe  $H = f(Q)$  est représentée par la figure (V.6).

D'après la figure ci- dessous, on remarque trois parties correspondant aux phases successives du processus de fluidisation.

Lit fixe :

La variation de la hauteur du lit est pratiquement nulle jusqu'à  $Q = 1,51 \text{ ml/s}$ , où les particules commencent à se mettre en mouvement.

Lit fixe dilaté :

A partir de  $2 \text{ ml/s}$ , la hauteur du lit augmente progressivement avec l'augmentation du débit.

Lit fluidisé :

A partir d'un débit de  $2 \text{ ml/s}$ , toutes les particules sont en suspension et la hauteur du lit augmente encore avec l'augmentation du débit. Au delà de  $5.18 \text{ ml/s}$ , on a l'entraînement des particules ce qui est indésirable dans le processus de fluidisation.

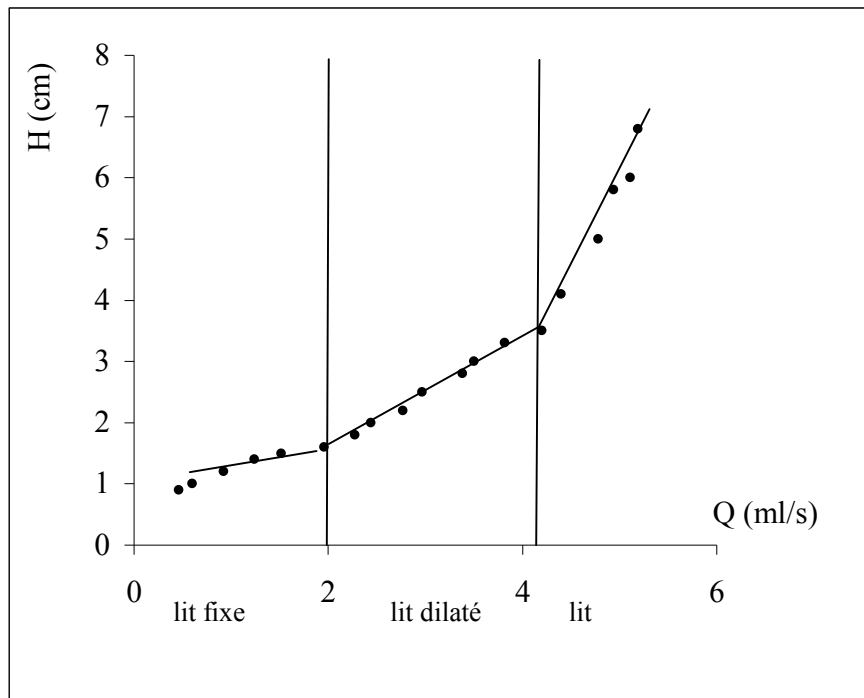


Fig.V.6. Evolution de la hauteur du lit en fonction du débit  $H = f(Q)$

D'autres conclusions relatives à l'hydrodynamique peuvent être tirées en calculant les nombres adimensionnels cités auparavant. Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau suivant :

**Tableau V.4: Calcul des nombres adimensionnels**

Nombre d'Archimède (Ar)	Nombre de Froud (Fr)	$d_R = d_{col}/d_p$
716,4	133,9	699,3

D'après le tableau, on constate que :

- Le système est stable ( $Ar > 100$ )
- La fluidisation est particulaire ( $Fr > 1$ )
- L'effet du bord est négligeable ( $d_{col}/d_p > 70$ )

## V.7. Etude de la fluidisation

### V.7.1. Modélisation du degré de l'expansion

#### V.7.1.1. Mesure de l'expansion

##### V.7.1.1.1. Effet de la masse de la résine

Les expériences d'expansion sont réalisées en mesurant la hauteur d'un lit fluidisé de particules en fonction du débit. Connaissant la hauteur du lit sédimenté ( $h_0$ ), on calcule alors  $\varepsilon$ , la porosité de la couche fluidisée. Les expériences se sont déroulées à 25°C avec l'eau distillée comme phase fluidisante. Deux expériences ont été entreprises, la première avec 1 g et la deuxième avec 2 g de résines et ceci dans le but d'étudier l'effet de la masse sur l'expansion. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure (V.7) :

On remarque que les deux courbes sont superposées, donc la masse de la résine n'a pas d'influence significative sur le degré d'expansion.

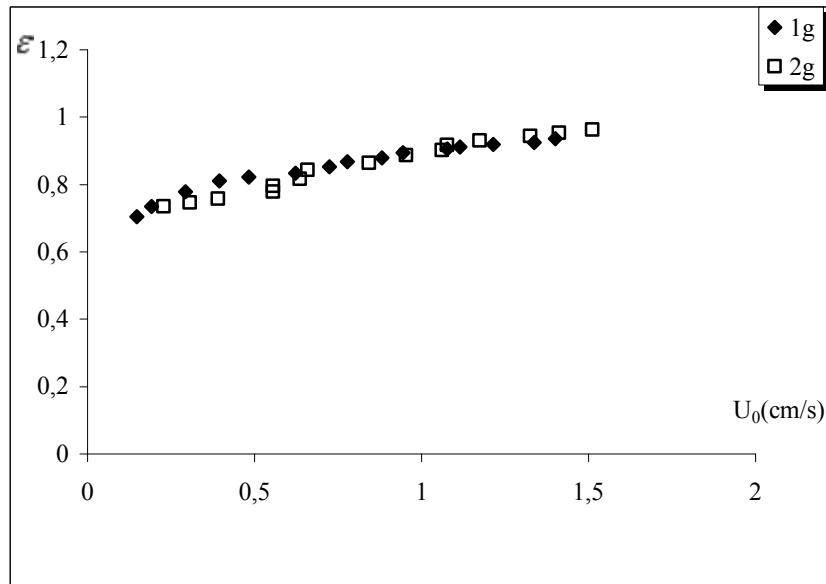


Fig.V.7.Effet de la masse sur l'expansion du lit

### V.7.2. Interprétation des résultats selon la corrélation de Richardson –Zaki

La corrélation empirique de Richardson et Zaki met en relation le taux de vide interstitiel avec la vitesse superficielle au fût vide, à travers la vitesse terminale de fluidisation  $U_t$ , et l'indice d'expansion  $n_{RZ}$  qui dépend du régime d'écoulement.

$$U = U_t \varepsilon_i^{n_{RZ}} \quad (V.17)$$

Cette corrélation est utilisée par de nombreux auteurs mais souvent, ils rapportent une mauvaise adéquation entre cette corrélation et les résultats expérimentaux obtenus. Ils supposent que, si bien souvent, les résultats ne concordent pas, c'est parce que plusieurs facteurs agissent simultanément, comme la distribution de taille et de densité, la forme du support et le système de distribution.

Pour notre part, on a donc confronté le comportement du lit à cette théorie.

Les auteurs *Khan et Richardson* ont proposé une corrélation simple qui permet d'évaluer les paramètres de la corrélation de Richardson et Zaki. Cette corrélation est basée sur le calcul de nombres adimensionnels à savoir le nombre de Reynolds ( Re) et le nombre d'Archimède (Ar)

$$\frac{4.8 - n}{n - 2.4} = 0.0365 Ar^{0.57} \left[ 1 - 2.4 \left( \frac{d_p}{d_c} \right)^{0.27} \right] \quad (V.18)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_f (\rho_s - \rho_f) g}{\mu_f^2} \quad (V.19)$$

$$Re = \left[ 2.33 Ar^{0.018} - 1.53 Ar^{-0.016} \right]^{3..3} \quad (V.20)$$

$$u_t = \frac{Re \mu_f}{\rho_f d_p} \quad (V.21)$$

Ainsi, les paramètres de la corrélation de Richardson et Zaki évalués grâce à la corrélation de Schller-Naumaun et à la corrélation de Khan et Richardson sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau V.5: Paramètres de la corrélation de Richardson et Zaki**

	Re	$u_t$ (cm/s)	n	Ar
<i>Corrélation de Schller-Naumaun</i>	18,55	2,6	3,34	716,43
<i>corrélation Khan et Richardson</i>	18,01	2,5	4,71	689,31

On remarque que les index d'expansion  $n$  calculés selon les deux corrélations sont différents et les valeurs de  $u_t$  sont presque similaires. De ce fait la corrélation de Richardson et Zaki est mise sous les formes suivantes :

$$\varepsilon_i = \left( \frac{u}{2,5} \right)^{\frac{1}{4,71}} \quad (\text{V.22})$$

$$\varepsilon_i = \left( \frac{u}{2,6} \right)^{\frac{1}{3,34}} \quad (\text{V.23})$$

Les résultats montrent que les courbes issues de la corrélation de Richardson et Zaki sous estiment le taux de vide interstitiel. On remarque également que la courbe la plus proche de la courbe expérimentale correspond à la courbe issue de l'équation (V.23) dont les paramètres  $n$  et  $U_t$  sont déterminés à partir de la corrélation de Khan et Richardson. De ce fait, seuls ces paramètres vont être comparés à ceux qu'on détermine expérimentalement.

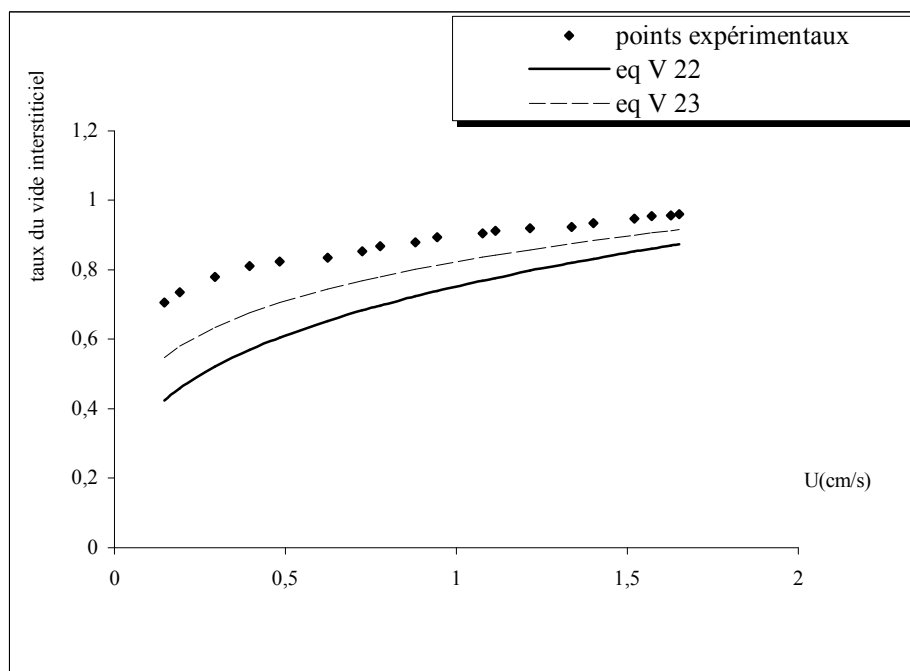


Fig.V.8. Comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Richardson -Zaki

### V.7.3 Comparaison avec la corrélation de Richardson et Zaki

La corrélation de Richardson et Zaki est empirique, ce qui permet de trouver, à partir des données expérimentales un index d'expansion expérimental, qui prene en compte la

réalité des conditions opératoires. Ainsi, la régression non linéaire permet d'estimer l'index d'expansion et la vitesse terminale de fluidisation expérimentaux. Les caractéristiques expérimentales de fluidisation ont été ainsi déterminées et comparées aux caractéristiques calculées théoriquement d'après la corrélation.

**Tableau V.6 : Caractéristiques théoriques et expérimentales de la corrélation de Richardson-Zaki**

Caractéristiques théoriques		Caractéristiques expérimentales		
$u_t$ (cm/s)	n	$u_t$ (cm/s)	n	$R^2$
2.5	4.71	2.30	7.67	0.999

La vitesse terminale de fluidisation expérimentale est relativement proche de la vitesse terminale théorique. En effet, cette vitesse terminale dépend uniquement des propriétés physico-chimiques du support et du liquide. A l'inverse, l'index d'expansion expérimental apparaît très éloigné de celui prédit par la corrélation de Richardson et Zaki.

## V.8. Conclusion

- Un lit fluidisé offre moins de résistance au transfert de masse. Le coefficient de transfert de matière global d'un réacteur fluidisé vaut 10 fois celui du réacteur batch.
- La résine IRA410 est facilement fluidisable. Le système étudié est hydrodynamiquement très stable.

# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

Cette étude a permis de rendre en compte la possibilité d'éliminer le chrome hexavalent dans les eaux sur résine macroporeuse du nom commercial IRA410.

✧ Les expériences d'adsorption du chrome (VI) sur l'Amberlite IRA410 ont été conduites en batch et en lit fluidisé.

✧ L'étude des isothermes d'équilibre a été réalisée en batch. Il ressort des résultats obtenus que les isothermes à trois paramètres décrivent convenablement les données expérimentales. La quantité maximale fixée est une fonction dépendante du pH de la solution. L'analyse statistique valide cette constatation.

✧ L'étude paramétrique de l'adsorption du chrome (VI) par la résine IRA410 en batch, a permis de mettre en évidence la dépendance de leur efficacité des paramètres opératoires (masse de la résine, concentration initiale, diamètre de la résine, la vitesse d'agitation et la température).

✧ L'étude paramétrique fait également apparaître la variation de la vitesse initiale d'élimination du chrome (VI). Cette variation proportionnelle à la vitesse d'agitation, inversement proportionnelle au diamètre de la résine, montre l'importance du transfert de masse externe et la diffusion interne.

✧ L'application des modèles cinétiques, nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation du chrome (VI), et les paramètres liés aux transferts de masse interne et externe.

✧ Le modèle de la constante cinétique unique, qui tient compte de toutes les résistances au transfert de matière, a été appliqué au système IRA410-Cr (VI). Les résultats montrent que le modèle décrit de manière satisfaisante les données expérimentales.

✧ L'approche expérimentale et l'approche modélisation montrent que toutes les étapes interviennent avec la même importance lors de la fixation du chrome hexavalent sur la résine IRA410.

- ✧ L'adsorption du chrome (VT) a été mise en œuvre également dans un réacteur à lit fluidisé. L'attention est consacrée sur le comportement hydrodynamique. La corrélation de Richardson et Zaki montre un bon ajustement avec les résultats expérimentaux.
  
- ✧ Les expériences, conduites en batch et en colonne, montrent une similitude dans les résultats. En effet, pour les mêmes conditions opératoires, la quantité du chrome (VI) retenue est la même.
  
- ✧ Les perspectives envisagées sont :
  - ✧ Utiliser d'autres adsorbants naturels, abondants et peu coûteux.
  - ✧ Appliquer l'étude à un système plus complexe, renfermant plusieurs molécules, qui se rapproche de la réalité.
  - ✧ Tester d'autres types de réacteurs pour la mise en contact de la solution et la résine, par exemple un réacteur à lit fixe.

# Bibliographie

---

## Bibliographie

### A

- **Adebowale K.O., Unuabonah I.E., B.I. Olu-Owolabi B.I.** (2005) «Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin» *Applied Clay Science* 29 145–148
- **Addour L.** (1996) "Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumina active par application du potentiel électrique " Thèse de Magister U.S.T.H.B
- **Aguilair R.** (2007) " Influence du diamètre de la particule de charbon actif sur l'adsorption de micropolluants" *Master Université de Limoges.*
- Alguacil F. J., Manuel A., Luis J. L.** (2004) «Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling» *Chemosphere* 57 789-793
- Allen H.E., Cho S.H. and Neubecker** (1983) Ion exchange and hydrolysis of type a zeolite in natural waters. *Water research*, 34, 11, 2989-2996.
- Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B.** (2000) Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Water research*, 17, 12, 1871-1879.
- **Avom J., Ketcha J. M. , Matip M.R.L., Germain P.** «Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale» *African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 2, No. 2, pp. 1-7*
- **Ayhan D., Erol P. , Fethiye G., Turkan A. , Gulsin A.** (2005)" Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin» *Journal of Colloid and Interface Science* 282 20–25
- **Azzedine A., Zoulalian.A** (2000) « Modélisation de l'oxydation catalytique du glucose dans un réacteur à lit fluidisé triphasé» *Biochnol.Agron.Soc.Environ* 4(2)111-115

### B

- **Balasubramanian S., Pugalenti V.** (1999) « Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods» *Talanta* 50 (1999)457-467
- **Bao-Jian L., Qi-Long R.** (2006) « Sorption of levulinic acid onto zeolitic basic anion exchangers. Equilibrium and kinetic studies» *Journal of Colloid and Interface Science* 294 281-287
- Baes, C.F. & Mesmer, R.E.** 1976. The Hydrolysis of Cations. *Wiley-Interscience, New-York.* p. 211-220.
- **Benhammou A., Yaacoubi A., Nibou, L. Tanouti B.** (2005) «(Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite:kinetic and isotherm studies» *Journal of Colloid and Interface Science* 282 320–326
- **Bhim C. M., Debasis D., Arabinda K. D.** (2002) «Synthesis and characterization of a new resin functionalized with 2-naphthol-3,6 -disulfonic acid and its application for the speciation of chromium in natural water»*Talanta* 145 56–152
- **Bilgili M.S.,** (2006) Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1, 157-164
- **Bruno D.** (1977) « Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux. » *Thèse de Doctorat (Lyon)*

## C

- **Chabani M., Amrane A., Bensmaili A.** (2006) «Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin» *Chemical Engineering Journal* 125 (2006) 111-117
- **Chabani M., Amrane A., Bensmaili A.** (2006) «Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of nitrates on ionized adsorbent» *Desalination* 197 (2006) 117–123
- **Chabani M., Amrane A., Bensmaili A.** (2007) «Traitement des nitrates par résine échangeuse d'ions – Modélisation de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption» *Récents Progrès en Génie des Procédés- Numéro 96*
- **Chabani .M** (1998) « Rapport de stage» *Saint Nazaire*
- **Chabani .M** (2007) «Etude de la dénitrations par adsorption sur résines échangeuses d'ions» *Thèse de Doctorat d'état*
- **Cardot .C** (1999) « les traitements de l'eau, procédé physico-chimique et biologique »
- **Chitour .C** (1992) « physico- chimie. Les interfaces gaz- solide et liquide- solide » *Vol.2, OPU édition*
- **Chien, S.H, Clauton W.R.** (1980) " Application of Elovich equation to the Kinetics of phosphate release and sorption in soils" *Soil Sci .Soc.Am.J.44* (1980) 265-268
- **Chiron N., Richard G., Eric D.** (2003) “Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica isotherms and Kinetic models” *Water Research* 37 3079-3086
- **Couderc J. P.** (1985), *Incipient Fluidization and Particulate Systems*, dans *Fluidization*, édité par J.F. Davidson, R. Clift et D. Harrison. pp. 1-46. Académie Press, London
- **Crank J** (1956) , *Mathematics of diffusion* , 1<sup>st</sup> Edition, Oxford University Press, London ( England)

## D

- **Dardel.R** « échange d'ion, principe de base » *Technique de l'ingénieur*.
- **Dejarins. R** (1990) « Traitement des eaux » édition de l'école polytechnique Montréal 2<sup>eme</sup> édition 1990
- **Di Felice R.** (1995). Review article: «Hydrodynamics of liquid fluidisation». *Chem Eng Sci* 50, 1213-1245.
- **Diankov S. , Barth D. , Vega-Gonzalez A., Pentchev I., Subra-Paternault P.** (2007) «Impregnation isotherms of hydroxybenzoic acid on PMMA in supercritical carbon dioxide» *J. of Supercritical Fluids* 41 164–172
- **DORE M. SIMON PH 1, DEGUIN A. et VICTOT J.** (1986) «Dénitratisation des eaux à potabiliser sur résines échangeuses d'ions--impact sur la qualité chimique de l'eau traitée» *War. Res. Vol. 20, No. 2, pp. 221-232,*

## E

- **Emine M., Yasar N., Murat D.** (2006) «Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies» *Journal of Hazardous Materials* B138 142–151
- **El Hannafi N., Boumakhla M.A., Berrama T., Bendjama Z.** «Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation» *Desalination* 223 (2008) 264–268

## F

- **Fédéric C.** (2000) « Déphosphatation des effluents : Précipitation et valorisation du phosphore » thèse de Doctorat Toulouse
- **Freundlich H.M.F.**, (1906) «Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)57A385-470
- Fethiye G., Erol P.** (2004) «Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins»*Journal of Hazardous Materials B119* 75–182
- Chiffolleau J. -F. (1994) Le chrome en milieu marin *Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer*

## G

- **Gasser M.S., Morad GH.A., Aly H.F.** (2006) « Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal from waste solutions using synthetic adsorbents»*Journal of Hazardous Materials xxx (2006) xxx–xxx.*
- **Garg V.K. , Renuka G., Rakesh K. , Gupta R.K.** (2004) «Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust»*Bioresource Technology* 92 79–81
- Gomes C.P., Almeida M.F., Loureiro J.M.** (2001) Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, 24, 35-57.
- Gübeli, P.** (1993), «Séparation de protéines en présence de biomasse par adsorption en lit fluidisé». *Thèse de doctorat No. 1206, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.*
- **Gulay B., Yakup M.A.** (2005) «Ethylenediamine grafted poly (glycidylmethacrylate -co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions».*Separation and Purification Technology* 45 (2005) 192–199
- **Gupta V.k.,Shrivastava A.K and Neeraj J.** (2001) « Biosorption of chromium (IV) from aqueous solutions by green algae spirogyra species» *Pregamon S0043-1345(01)00138-5*

## H

- **Hamane D. (2005)" adsorption des ions Pb<sup>+2</sup> en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus'** *Mémoire de Magister U.S.T.H.B.2005*
- **Handan U., Kemal Y. B., Yusuf K. ,Avni C., Faruk O. A.** (2002) « Biosorption f chromium (IV) from aqueous solution by cone biomass of Pinus sylvestris» *Bioresouce Technology* 85 155-158.
- **Héctor R. H. D. L.** « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable » *Thèse de Doctorat Toulouse 2006*
- Hélène V.** (2004) «Etude et amélioration de la chromatographie en lit expansé» *Thèse de Doctorat, Toulouse*
- Helfferich F.** (1990) Ion Exchange Equilibria of amino acids on strong acid resins: theory *Reactive Polymers*, 13, 191-194
- **Hengpeng Y., Fanzhong C., Yanqing S., Guoying S., Jiamo F.** (2006) « Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites» *separation and purification Technology* 50 (2006) 283-290
- **Ho.Y.S and Mackay.G** 1999» ( A comparison dependence of diffusion-adsorption rate in activated carbon » *Chem. Eng. Science* 4285 54-4291
- **Houdé M.** (1990) « Conception d'un réacteur triphasé à fluidisation gaz-liquide-solide. Application à la synthèse en continu des magnésiens d'halogénures gazeux. » *Thèse de Doctorat Université de technologie de Compiègne 1990*

- Hung H.W., Lin T.F., (2006) Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 1-3, 210-217
- HEM, J.D. 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41 : 527-538.

## I

- Igor D. (1997) « La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. »(Documents scientifiques et techniques, Juillet 1997

## J

- Jian-Ping W., Hui-Min F., Han-Qing Y. (2006) «Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber»*Journal of Hazardous Materials*144 200–207

## K

- Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima R. M. (2005) «Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon»*Journal of Hazardous Materials* B124 192–199
- Kavitha D., Namasivayam C. (2007) « Experimental and Kinetic Studies on methylen blue adsorption by coir pith carbon» *Bioresouce Technology* 98 (2007) 14-21.
- Keith K., Chay H., John F., Porter, Mckay G. (1998) "Film- pore diffusion models – Analytical and numerical solution" *Chem, Eng. Sciences* 76. 332-340
- Kikuchi, K. L, Konno, H., Kakutani, S., Sugàrawa, T. and Ohashi, H., 1984, Axial Dispersion of Liquid in Liquid Fluidized Beds in the Low Reynolds Number Region. / *Chem. Eng. Jap.* 17, 362-367.
- Kobya M., Demirbas E. , Senturk E., Ince M. (2005) «Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone» *Bioresource Technology* 96 1518–1521

## L

- Langmuir I., (1974) « the constitution and fundamental properties of solids and liquid» *J.Am.Chem.Soc.*38 (11) 1351-1363
- Levins D. and Glastonbury J. (1972) "particle fluid mass transfer in stirred vessel" *Trans.Inst.Chem .Engs* 50 (2)132 ;-140 (1972)
- Liberti L., Petruzzelli D., Passino R. and Helfferich F.G. (1987) Chloride / Sulfate exchange kinetics at high solution concentration *Reactive Polymers*, 5, 37-47
- Laurent Marcos (2001) Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. *Thèse de Doctorat université de Nante*

## M

- Mckay G " Adsorption of dyestuffs from aqueous solution with activated carbon: Equilibrium and Batch contact – time studies" *J.Chem.Technol.Biotechnol* 32.759-772.
- Mehmet D., Ozdmir Y., Mahir A. (2006) « Adsorption Kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite» *Dyes and pigments* 75-701-713
- Mehmet E. A., Sukru D., Celalettin O.r, Mustafa K. (2006) «Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics»*Journal of Hazardous Materials* 141 77-85

- **Membrez J. (1997)** « Modélisation de l'adsorption de protéines en lit fluidisé» *Thèse de Doctorat école polytechnique fédéral de Lausanne, 1997.*
- **Michard P, Guibal E, Vincent T, le Cloirec P (1996)** " sorption and desorption of Uranyl ions by silica gel: pH, particle size and Porosity effects". *Microporous Mater 1996:5:309-24*
- **Mustafa S., Bashir H., Rehana N., Naeem A. (1997)** "Selectivity reversal and dimerization of chromate in the exchanger Amberlite IRA-400" *Reactive & Functional Polymers 34 135-144*

## N

- **Noroozi B. , Sorial G.A. , Bahrami H. , Arami M. (2007)** «Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa»*Journal of Hazardous Materials B139 167–174*

## P

- **Petruzzelli D., Helfferich F.G, Liberti L., illare J.R. and PASSINO R. (1987b)**, Kinetics of ion exchange with intraparticle rate control: models accounting for interactions in the solid phase. *Reactive Polymers, 7, 1-13.*

## R

- **Ratto.M., Chiarle. S and Rovatti. M (2000)** « Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption » *Water Research 34 2971-2978*
- Rattana A. Abel M.L. Watts F.J. (2006)** ToF-SIMS studies of the adsorption of epoxy resin molecules on organosilane-treated aluminium: Adsorption kinetics and adsorption isotherms, 26, 28-39.
- **Rengaraj S., Cheol K.J., Younghun K., Jongheop Y. (2003)** «Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H» *Journal of Hazardous Materials B102 257–275*
- RICHARDSON J.F. and ZAKI W.N. (1954)** «Sedimentation and fluidization» Part I. *Trans.Inst.Chem. Eng. 32, 35-52*
- Rodney P.T. (1984)** Ion exchange in zeolites- basic principles. *Chemistry and industry, 2, 1, 246-251.*
- Rushton.J.H, Coctich E.W.and.Everett H.J *Chem.Eng.Prog.46:395,467 (1950)*

## S

- **Saha B., Gill R.J., Bailey D.G, Kabay N., Arda M. (2004)** «Sorption of Cr (VI) from aqueous solution by AmberliteXAD-7 resin impregnated with Aliquat 336\*»*Reactive & Functional Polymers 60 223–244*
- **Saroj S. B. , Surendra N. D., Pradip R. , Gautam R. C. (2007)** «Chromium(VI) removal by calcined bauxite »*Biochemical Engineering Journal 34 69–75*
- **Serpaud B. Al- shukry R., Casteignau M. et Matejka G. (1994)** « adsorption des métaux lourds ‘ Cu, Zn et Pb) par les sédiments superficiels d’un cours d’eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. » *Revue des sciences de l’eau ; 7 343-365*

- **Shukla S.R., Roshan S.P** (2005) « Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn (II) on modified jute fibres» *Bioresource Technology* 96(2005) 1430-1438
- **Soner H. A., Nurdan B., Buket M., Fikret T.** (2006) «The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr (VI) removal» *Journal of Hazardous Materials* 144-255-264
- **Suman M., Khaiwal R., Bishnoi N.R.** (2007) « Adsorption of chromium from aqueous solution by activated immobilized fungal biomass» *Bioresource Technology* 87 17–26
- **Sudha R.B., Emilia T.A.** (2003) « Studies on chromium (VI) adsorption- desorption using alumina and activated charcoal » *Bioresource Technology* 98 954-957.
- **Streat M.**, (1984) « Kinetic of slow diffusing species in ion exchangers» *Reactive Polymers*, 2 (1984) 79-91.
- **Stephen J.A. Quan G., Ronan M., Pauline A.J.** (2003) « Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu» *Bioresource Technology* 88 143-152.
- **Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Sasidhar P. and Murthy G.S.** (2005), Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7, *Separation and Purification Technology* 44, 1-9.
- **Swapna P., Shyam.S.S., Kenneth L. D.** (2005) « Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells» *Journal of Hazardous Materials B* 125 201-204.

#### T

- **Tuan D. Duong , Kien L. Nguyen , Manh H.** «Isotherm sorption of Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> onto high-yield kraft fibers» *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006) 69–74
- **Taihong S., Zhuochao Wang, Y., Shiguo J., Du Changming** (2008) « Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins» *Journal of Hazardous Materials* 161 900-906

#### U

- **Urano.K and Tachikawa** (1991)" process development for removal and recovery of phosphorus waste by a new adsorbent» *Ind.Eng, Chem .RES* 30.1887-1899

#### V

- **Valérie J. V.** (1999) « Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum» *Thèses de Doctorat 1999 (Toulouse)*.
- **Verena S.** (1994) « Développement d'un système fluidisé pour la récupération des métaux lourds des eaux industrielles par des résines chélatantes ». *Lausanne Thèse N°1247 (1994)*
- **Vermeulen T et Douglas L. M** (1984) " Adsorption en ion exchange " *Perry's chemical engineering handbook , section 16, 6<sup>ème</sup> édition*
- **Véronique LENOBLE (2003)** Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. *Thèse de Doctorat. Université de Limoges*

#### W

- **Weber .W.J. and Morris .J.C** (1962) "advance in water pollution research" *ind.proc.Int. Conf. On water pollution symp*, 2,231-266,

-**Wei M., Fei-Qun Y., Mei H., Ren W.** (2006) «Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic- chitosan particle»*Journal of Hazardous Materials* 143 296-302

 X

- **Xiao Z., Aimin L., Zhenmo J., Quanxing Z.** (2006) « adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore distribution» *Journal of Hazardous Materials B* 37 1115-1122.

 Y

- **Yong.R.N, Mohamed A.M.O, warkentin B.P.** (1992) « Principles of contaminant transport in soils» *E.D.Elsevier*.327P

- **Yuh S.** (2006) « Review of second –order models for adsorption systems» *Journal of Hazardous Materials B* 136 681-689

- **Yuh S.** (2004) « Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions » *Scientometrics* vol. 59, No.1 171-177.

- **Yunus O.** (2006) « Kinetic of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot» *Journal of Hazardous Materials B* 137 1719-1728.

 Z

-**Zeldowitsch.J, Uber d.** (1934) « mechanismus der katalytischen oxidation von CO an MnO<sub>2</sub>, *Acta physicochim.URSS* 1 364-449

-**Zhou M.L., Martin G., Taha S., Sant'Anna F.,** (1998) Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Water Research*, 32, 4, 1109-1118.

- **Zümriye A., Ferda G., Zafer D.** (2002) «Biosorption of chromium (VI) ions by Mowital†B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon » *Process Biochemistry* 38 175\_ 186

# Annexes

## Annexe 1 : Les propriétés des résines

### Calcul de la masse volumique des résines

La masse volumique de la particule  $\rho_{\text{résine}}$  correspond à la masse de solide sec ou humide par unité de volume de particule. Expérimentalement, la valeur de  $\rho_{\text{résine}}$  est estimée en tenant compte de la porosité externe. En utilisant un pycnomètre et en appliquant les relations 1 et 2, il est possible d'évaluer les masses volumiques humide et sèche.

La masse volumique apparente correspond à un volume sédimenté d'une masse connue de résine sèche. La mesure est effectuée sans tenir compte de la porosité extérieure au grain.

#### a) la masse volumique humide

$$\rho_{\text{résine}} = \frac{(m_2 - m_1)}{\left[ m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} \right]} \quad (1)$$

La moyenne de trois essais a donné les résultats suivants :

$$\rho_{\text{IRA 410}} = 1,20 \pm 0,015$$

$$\rho_{\text{eau}} = 4,03 \cdot 10^{-5} T^3 - 7,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,65 \cdot 10^{-2} T + 1000 \text{ avec } T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

#### b) la masse volumique sèche

$$\rho_{\text{résine}} = \frac{(m_2 - m_1)}{\left[ m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{méthanol}}} \right]} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{IRA 410}} = 1,08 \pm 0,5\%$$

$\rho_{\text{méthanol}} = 0,792 \text{ g/cm}^3$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ , tiré de Rignady J. (1996), Nomenclature des composés organiques. Constantes physico-chimiques, Tech. Ing. K<sub>2</sub>, p 250

$m_1$  : la masse du pycnomètre vide

$m_2$  : la masse du pycnomètre + une certaine quantité de résine

$m_3$  : la masse du pycnomètre + résine + le liquide (eau ou méthanol)

$m_4$  : la masse du pycnomètre rempli de liquide

### c) la densité apparente

$\rho_{\text{IRA 410}} = 0.77 \text{ g/cm}^3$

### d) le taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage du poids d'eau contenu dans le matériau à son poids à sec.

### Mode opératoire

On pèse la masse de la résine humide  $m_i=17.80\text{g}$ , on la laisse sécher dans l'étuve à  $T=50^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que la masse devienne constante,  $m_f=9.7\text{g}$ .

Le pourcentage d'humidité est donné par l'expression suivante :

$$h = \frac{\text{masse de la résine hydratée} - \text{masse de la résine séchée}}{\text{masse de la résine hydratée}} \times 100 = 45.5 \%$$

On peut dire que ce résultat est logique car d'après la littérature la teneur en eau d'un matériau solide apparemment sec peut être de 50% de sa masse totale. Pour l'Amberlite IRA 410, elle est comprise entre 45 et 51%.

## Annexe 2 Protocole analytique

### Dosage du chrome hexavalent

#### a) Principe

-Le chrome (VI) forme avec du diphénylcarbazide en solution acide, un complexe rouge – violet qui sert au dosage photométrique.

-Le chrome (VI) doit être dosé aussi rapidement que possible après le prélèvement des échantillons.

#### b) Réactifs

- Solution mère de chrome (VI) : dissoudre **2.829 g** de dichromate de potassium ( $K_2 Cr_2O_7$ ) dans **1000ml** d'eau bidistillée. 1 l de cette solution contient 1000mg de chrome (VI).
- Solution étalon du chrome (VI) : compléter à **1000 ml** avec de l'eau bidistillée **5 ml** de la solution mère de chrome (VI). 1 l de cette solution contient 5 mg de chrome (VI).
- Solution de diphénylcarbazine : dissoudre **0,25 g** de diphénylcarbazine ( $C_{13} H_{14} N_4 O$ ) dans **100 ml** d'acétone. Conserver la solution dans un flacon en verre teinté à 4 C°.
- Solution d'acide sulfurique 6 N : diluer à 100 ml avec de l'eau bidistillée, **16,65 ml** d'acide sulfurique. (96% de pureté).
- Solution de Na OH à 5 %. (5 g dans 100 ml).

### c) Mode opératoire

- Dans une fiole jaugée bouchée de 50 ml, introduire 2 ml d'échantillon à analyser.
- Acidifier avec 3 ml de  $H_2 SO_4$  (6N).
- Ajouter 2 ml de diphénylcarbazine.
- Compléter jusqu'à 50 ml avec de l'eau bidistillée.
- Mesurer l'absorbance à 540 nm contre de l'eau distillée.
- Etablir parallèlement une courbe étalon en utilisant des quantités croissantes de la solution étalon de chrome (VI).

### c) Expression des résultats

- La courbe donne directement la teneur en chrome hexa valent exprimée en mg/l.

### **Courbe d'étalonnage**

Tableau1:Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en chrome (VI).

Concentration (mg/g)	12,5	25	37,5	25	62,5	75	87,5	100
absorbance	0,371	0,778	1,139	1,514	1,756	2,12	2,67	3,07

### **Annexe3 : Les isothermes d'équilibre**

**Tableau 2:** Isotherme d'équilibre pH=5

$C_e$ (mg/l)	0,64	1,12	0,94	1,42	2,19	4,94	7,28	41,03
$q_e$ (mg/g)	55,30	66,98	90,00	99,00	127,54	148,27	164,26	158,44

**Tableau 3:** Isotherme d'équilibre pH=3

$C_e$ (mg/l)	0,47	1,16	1,50	1,98	2,84	3,49	6,5	15,38
$q_e$ (mg/g)	55,47	66,93	89,43	98,44	126,89	149,52	165,04	194,09

$C_0$	$R_L$									
	pH=5		pH=3		pH=2					
50	0,02		0,04		0,027					
$C_e$ (mg/l)	0,81	1,25	0,01	2,54	2,28	0,02	2,82	7,37	130,52	50,99
$q_e$ (mg/g)	48,23	64,13	0,01	188,40	96,85	0,02	207,11	149,52	167,017	158,49
130	0,007		0,016		0,010					
150	0,0067		0,013		0,0094					
170	0,0059		0,012		0,0083					
200	0,0050		0,010		0,007					

**Tableau 4:** Isotherme d'équilibre pH=2

**Tableau 5 :** Les valeurs de  $R_L$

### **Annexe4 :Les cinétiques de rétention**

#### **Influence de la masse de la résine sur la fixation du chrome (VI)**

**Tableau 5:** Rapport de concentration ( $C/C_0$ ) pour les différentes masses de la résine

Temps (min)	m=0,5g	m=1g	m=1,5g	m=2g
0	1	1	1	1
15	0,760	0,487	0,273	0,201
30	0,606	0,210	0,074	0,030
45	0,470	0,110	0,010	0,0004
60	0,424	0,052	0	0,0004
75	0,288	0,023	0	0,0004
90	0,268	0,010	0	0,0004
105	0,245	0,004	0	0,0004
120	0,220	0,002	0	0,0004
135	0,202	0,0008	0	0,0004
150	0,191	0,0004	0	0,0004

**Influence de la concentration initiale sur la fixation du chrome (VI)**

**Tableau 6:** Rapport de concentration ( $C/C_0$ ) pour les différentes concentrations initiales

Temps (min)	$C_0=10\text{mg/l}$	$C_0=50\text{mg/l}$	$C_0=100\text{mg/l}$	$C_0=200\text{mg/l}$
0	1	1	1	1
15	0,450	0,599	0,576	0,533
30	0,109	0,282	0,323	
45	0,014	0,140	0,165	0,274
60	0,0141	0,055	0,075	0,227
75	0,018	0,006	0,046	0,231
90	0,018	0,0008	0,017	0,213
105	0,014	0,001	0,003	0,216
120	0,018	0,001	0,0004	0,172

**Tableau 7:** Capacité de fixation  $q$  (t) pour les différentes concentrations initiales

Temps (min)	$C_0=10\text{mg/l}$	$C_0=50\text{mg/l}$	$C_0=100\text{mg/l}$	$C_0=200\text{mg/l}$
0	0	0	0	0
15	5	19,870	41,465	86,206
30	8,103	35,560	66,163	
45	8,965	42,586	81,637	134,224
60	8,965	46,810	90,431	142,801
75	8,922	49,267	93,318	142,198
90	8,922	49,525	96,163	145,387
105	8,965	49,482	97,5	144,870
120	8,922	49,482	97,801	153,103

**Influence du diamètre de la résine sur la fixation du chrome (VI)**

**Tableau 8:** Rapport de concentration ( $C/C_0$ ) pour les différents diamètres de la résine

Temps (min)	$d=375\mu\text{m}$	$d=515\mu\text{m}$	$d=715\mu\text{m}$	$d=825\mu\text{m}$
0	1	1	1	1
15	0,462	0,475	0,487	0,379

30	0,358	0,186	0,210	0,171
45	0,237	0,100	0,110	0,097
60	0,142	0,038	0,052	0,078
75	0,078	0,014	0,023	0,054
90	0,035	0,003	0,010	0,052
105	0,0310	0	0,004	0,055
120	0,0146	0	0,002	0,044

**Tableau9:** Capacité de fixation q (t) pour les différents diamètres de la résine

Temps (min)	d=375 $\mu$ m	d=515m	d=715 $\mu$ m	d=825 $\mu$ m
0	0	0	0	0
15	53,706	51,982	51,034	62,025
30	64,137	80,689	78,620	82,801
45	76,293	89,181	88,577	90,258
60	85,775	95,301	94,353	92,155
75	92,198	97,672	97,241	94,568
90	96,465	98,836	98,491	94,741
105	96,896	99,137	99,137	94,439
120	98,534	99,137	99,310	95,560

### **Influence de la vitesse d'agitation sur la fixation du chrome (VI)**

**Tableau10:** Rapport de concentration (C/C<sub>0</sub>) pour les différentes vitesses d'agitation.

Temps (min)	N=100tr/min	N=200tr/min	N=300tr/min	N=400tr/min	N=500tr/min
0	1	1	1	1	1
15	0,958	0,799	0,57	0,487	0,616
30	0,796	0,679	0,400	0,210	0,271
45	0,682	0,567	0,226	0,110	0,114
60	0,596	0,500	0,099	0,052	0,036
75		0,406	0,077	0,023	0,009
90	0,517	0,303	0,037	0,010	0,006
105	0,536	0,267	0,016	0,004	0,0004
120	0,470	0,275	0,011	0,002	0,0004
135	0,481	0,178	0,009	0,0008	0,0004
150	0,486	0,177	0,005	0,0004	0,0004

**Tableau11:** Capacité de fixation q (t) pour les différentes vitesses d'agitation

Temps (min)	N=100tr/min	N=200tr/min	N=300tr/min	N=400tr/min	N=500tr/min
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

0	0	0	0	0	0
15	4,31	20	44,13	51,034	38,18
30	21,03	31,89	62,06	78,62	72,5
45	32,80	43,10	80,04	88,57	88,18
60	41,72	49,74	93,18	94,35	95,94
75		59,05	95,47	97,24	98,62
90	49,91	69,31	99,52	98,49	98,92
105	47,97	72,97	101,76	99,09	99,52
120	54,78	72,15	102,24	99,31	99,52
135	53,62	81,81	102,50	99,48	99,52
150	53,14	81,85	102,84	99,52	99,52

### **Influence de la température sur la fixation du chrome (VI)**

**Tableau12:** Rapport de concentration ( $C/C_0$ ) pour les différentes températures

Temps (min)	T=15C°	T=24C°	T=30C°	T=40C°
0	1	1	1	1
15	0,660	0,471	0,508	0,352
30	0,418	0,203	0,223	0,110
45	0,183	0,106	0,073	0,031
60	0,107	0,050	0,021	0,003
75	0,050	0,022	0,0004	0
90	0,020	0,010	0	0
105	0	0,004	0	0
120	0	0,0025	0	0
135	0	0,0008	0	0
150	0	0,0004	0	0

**Tableau13:** Capacité de fixation q (t) pour les différentes températures

Temps (min)	T=15C°	T=24C°	T=30C°	T=40C°
0	0	0	0	0
15	33,96	54,48	51,25	64,78
30	58,10	82,06	80,94	88,96
45	81,63	92,02	96,59	96,81
60	89,22	97,801	102,02	99,61
75	94,91	100,68	104,26	100
90	97,93	101,93	104,31	100
105	100	102,54	104,31	100
120	100	102,75	104,31	100
135	100	102,93	104,31	100
150	100	102,97	104,31	100