

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN - MOHAMED BOUDIAF
FACULTÉ DE CHIMIE
Département de Génie Chimique

Module : Procédés d'Adsorption et séparations membranaires M1-GPE

Procédés d'Adsorption

ADSORPTION EN MODE STATIQUE

3^{ème} Partie

BENHAMOU Abdellah



Adsorption en milieu aqueux

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les plus importants sont:

❑ Régime statique (batch équilibration): qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite une centrifugation de cette suspension.

❑ Régime dynamique (flow équilibration) : dans ce cas, on mesure après passage de liquide à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant



L'ADSORPTION EN MODE STATIQUE

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

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

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

LES MODELES D'EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION EN MODE STATIQUE

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

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



ISOTHERME DE LANGMUIR

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

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

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

$$Q_e = Q_m * \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g) C_e :
concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions

expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m * K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $\frac{C}{Q_e} = f(C_e)$, une droite de pente $\frac{1}{Q}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m * K_L}$



ISOTHERME DE FREUNDLICH

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

K_F : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g) n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$, indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

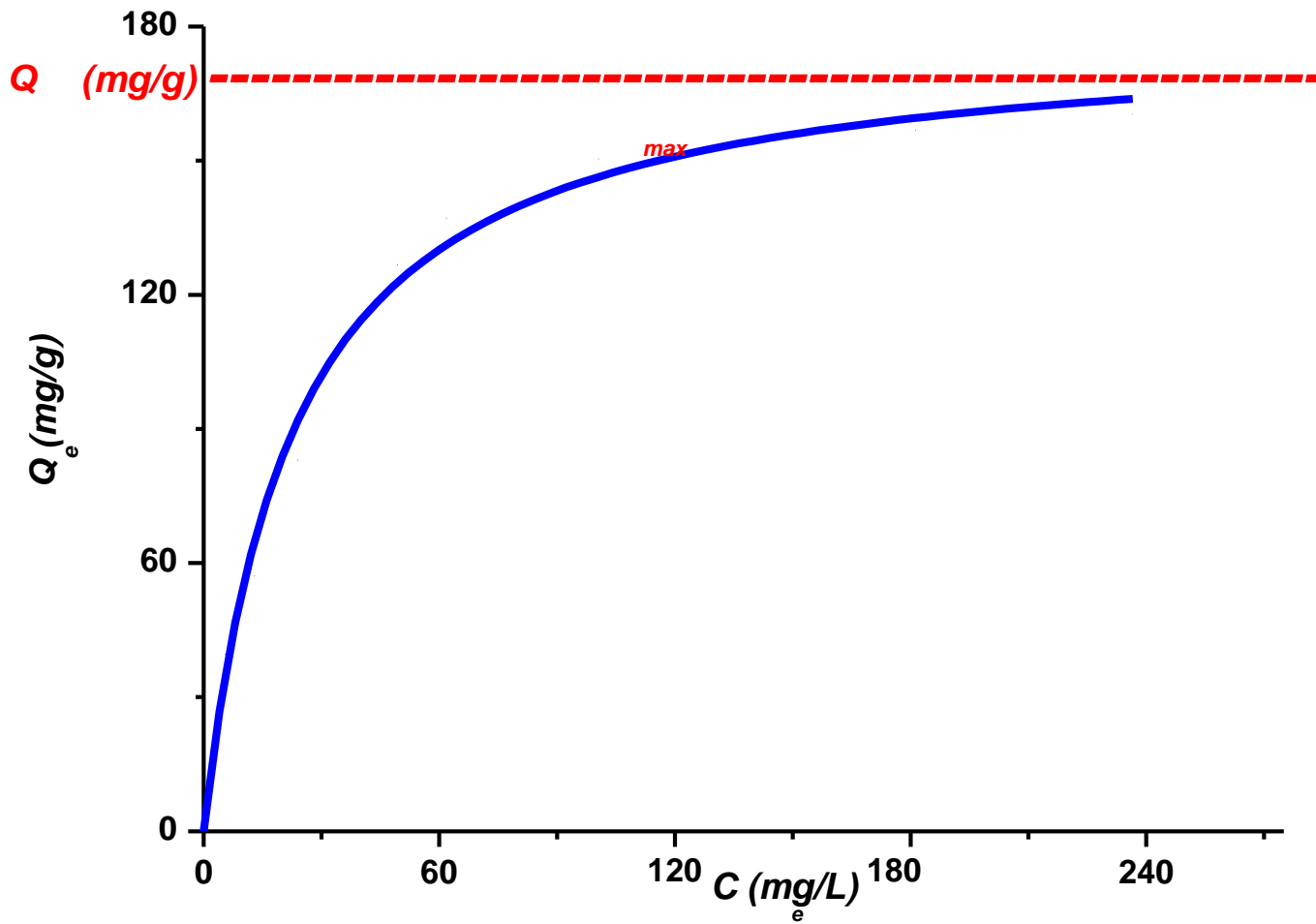
Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point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

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

Isothermes d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption » dont l'allure est illustrée sur la figure suivante.





La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre C_e (mg/L) dans la solution et à température constante.



Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_e = (C_i - C_e) * \frac{V}{m}$$

- m : masse du solide (g)
 - C_i : concentration initiale du soluté en (mg/L)
 - C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans l'adsorbant en (mg/L).
 - V : volume de la solution en (L).
-



Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

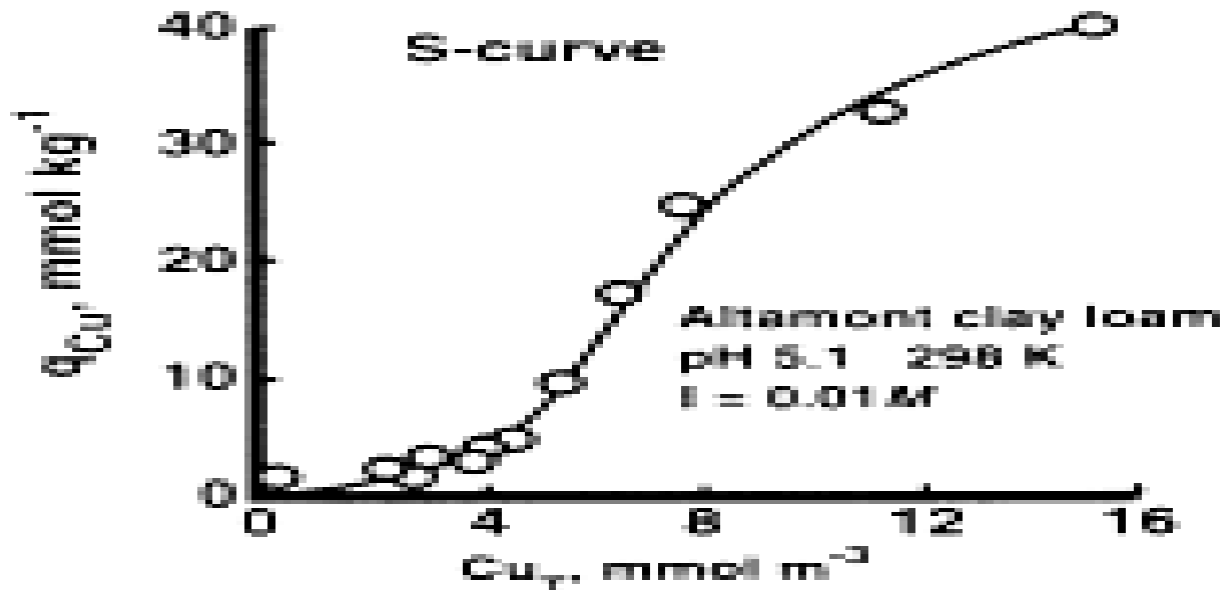
Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).



Type S:

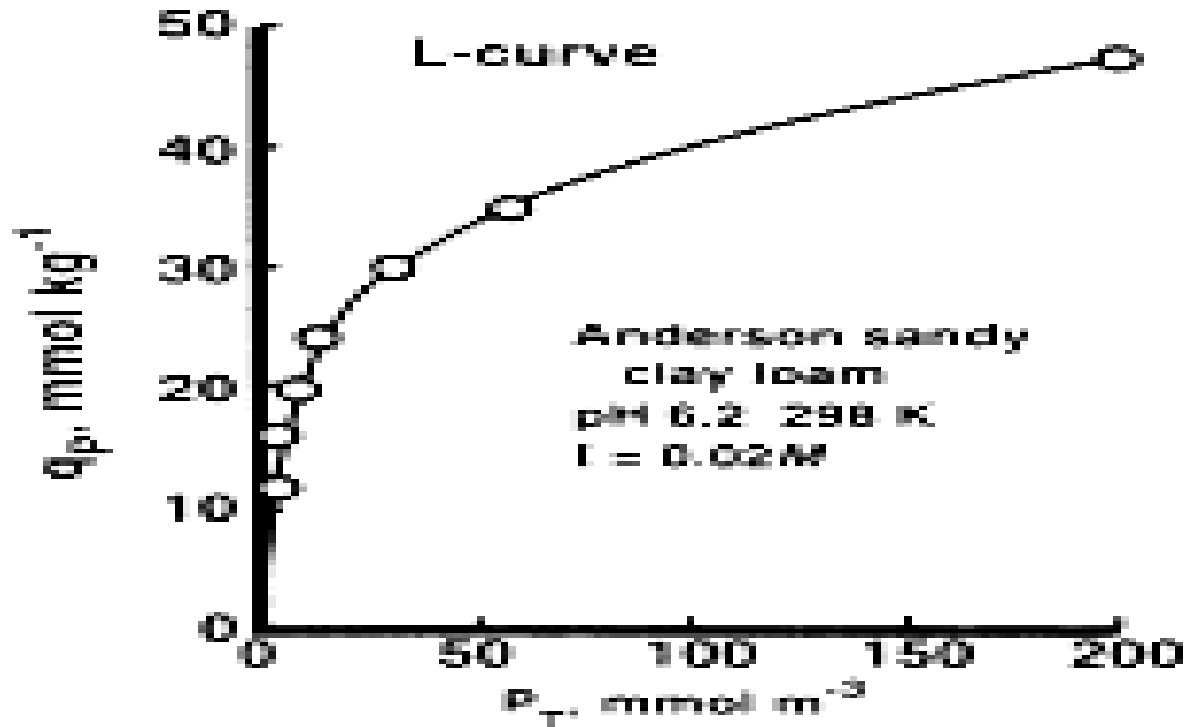
Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

La forme S, dite « sigmoïdale »



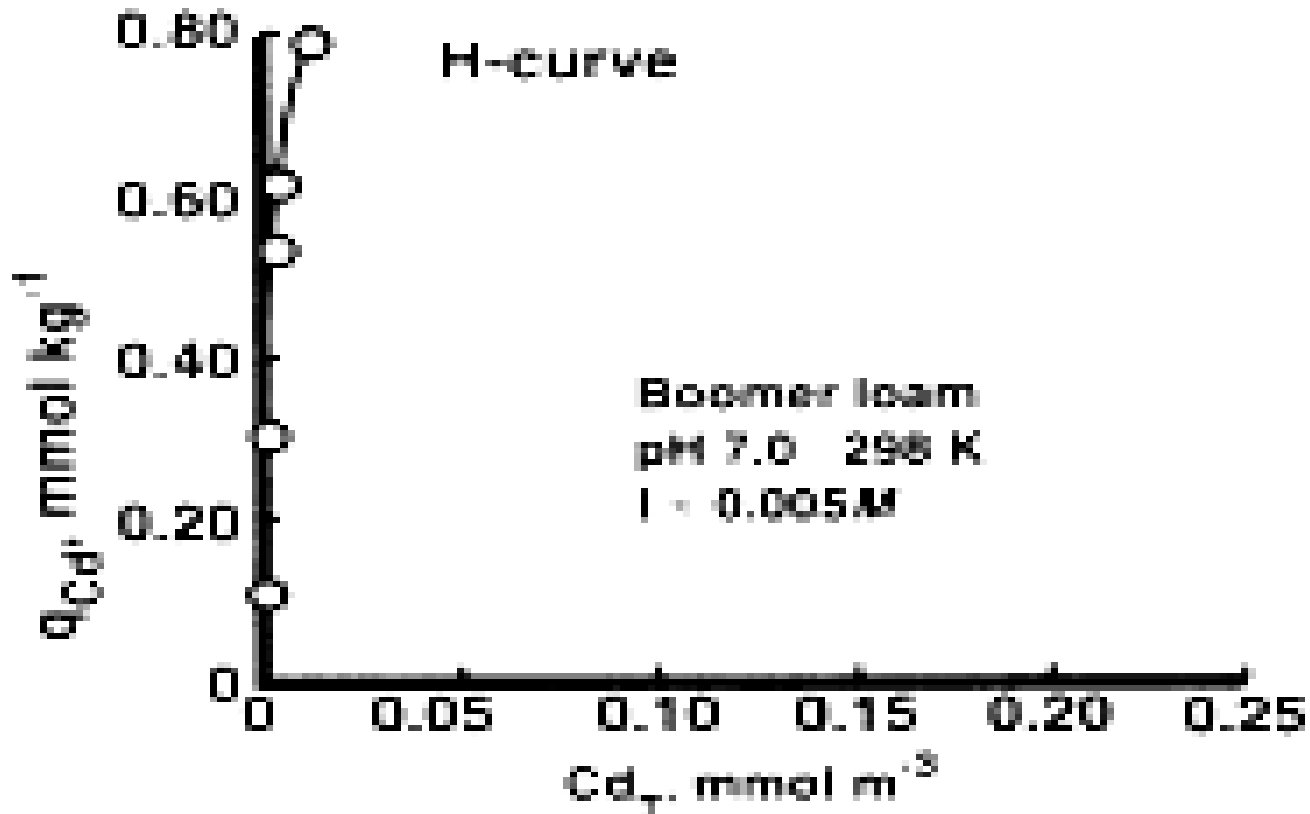
Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.



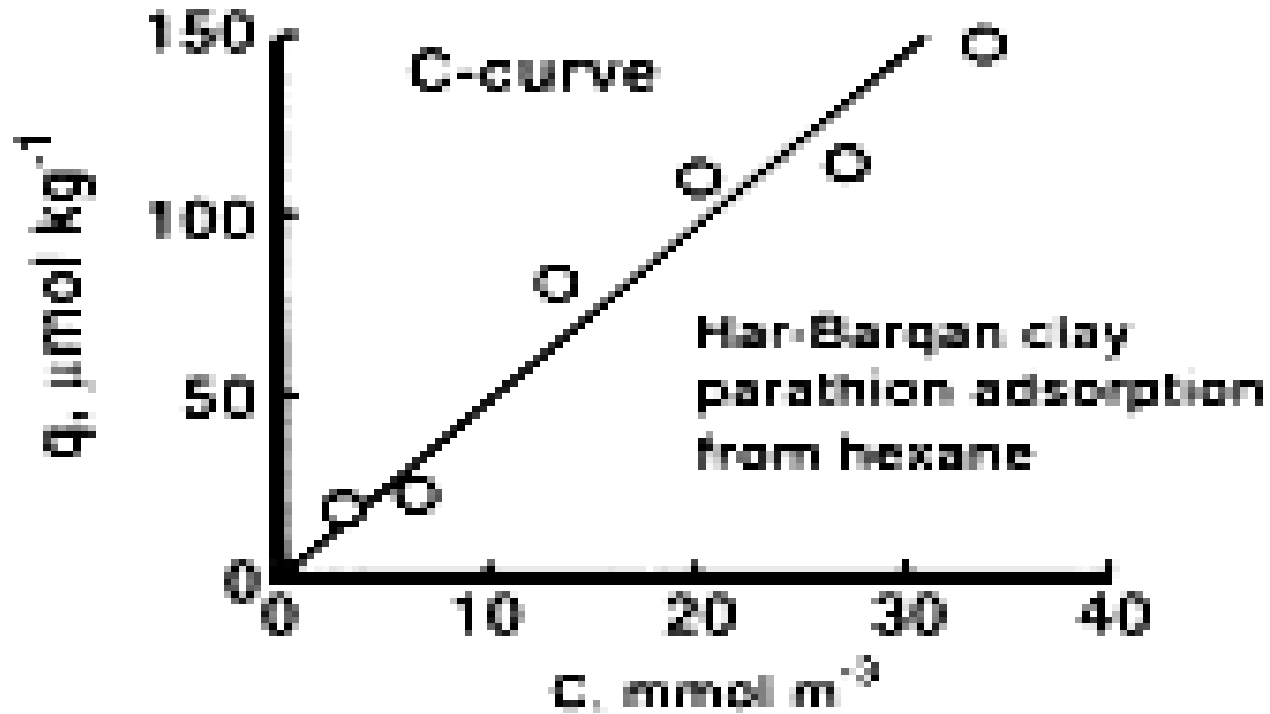
Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.



Type C:

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.



Cinétique d'adsorption

L'ensemble de la littérature sur le sujet ne considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans les pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs,..), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment que le système est agité:

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « ***diffusion externe*** »
- La diffusion dans les pores de l'adsorbat, dite « ***diffusion intraparticulaire*** »
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « ***réaction de surface*** ».

Une ou plusieurs de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption



Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution:



Modèle de Pseudo-Premier Ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à un instant t, soit:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

qui peut être intégrée comme suit :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 * t}{2,303}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (mn^{-1}) t : temps de contact (mn)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de **log**

$(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-\frac{k_1}{2,303}$ et d'ordonnée à

l'origine **log Q_e** ,

Modèle de Pseudo-Second Ordre

Ho et McKay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

en intégrant cette équation et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenu après réarrangement devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.mn).

Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t .

Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

Il s'agit par ailleurs d'un physisorption



Modèle de Diffusion Intra-Particulaire


Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides, passe par plusieurs étapes:

- ❑ transport dans la solution;
- ❑ diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- ❑ diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- ❑ adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.



La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions internes et externes peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.



A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbant (Q_t) varie linéairement, avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + l$$

est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

Où k_{id} (mg/g. mn^{1/2})

L'ordonnée à l'origine, l , nous renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.



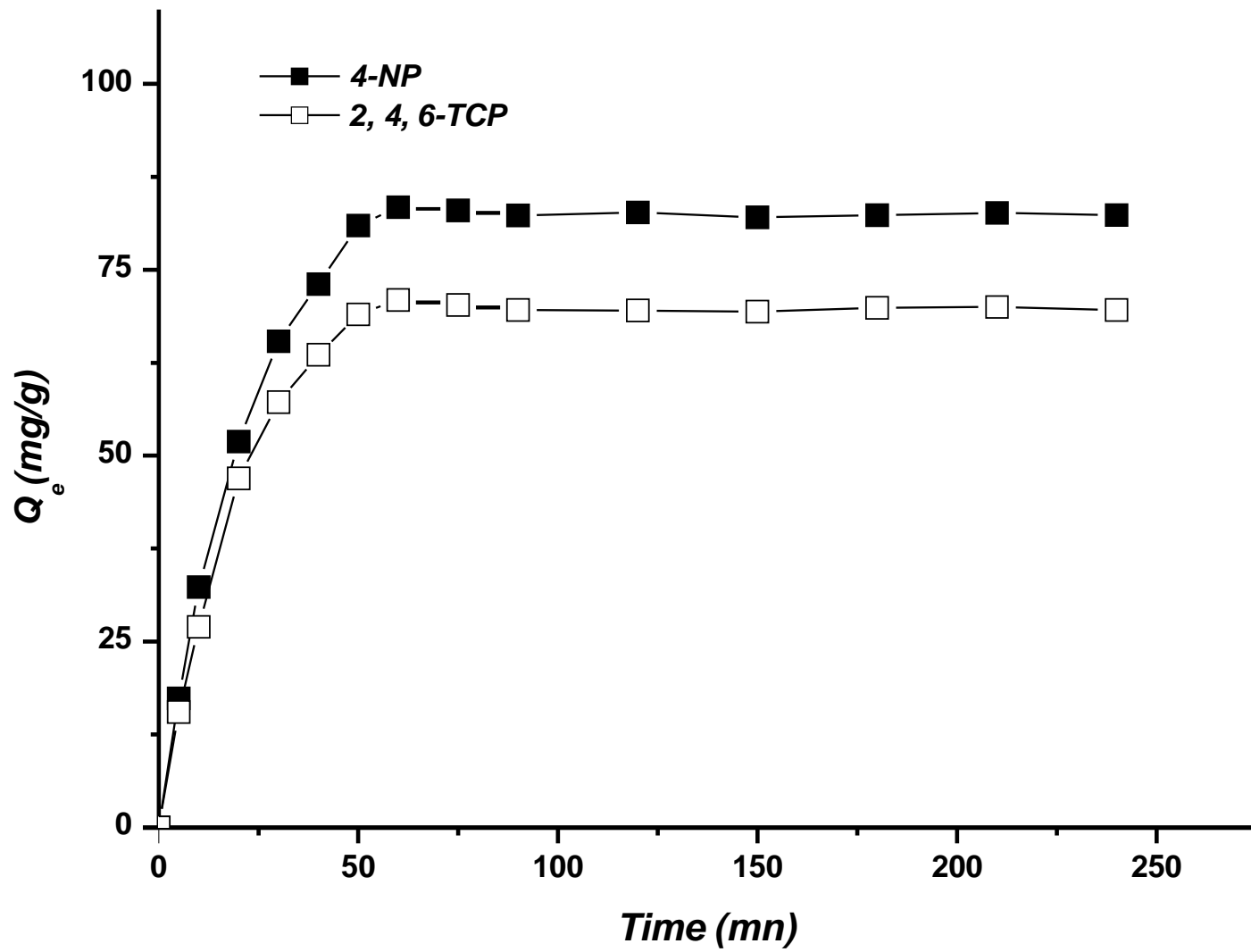
Les tracés des courbes : $Q_t = f(\sqrt{t})$, ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules du soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant.

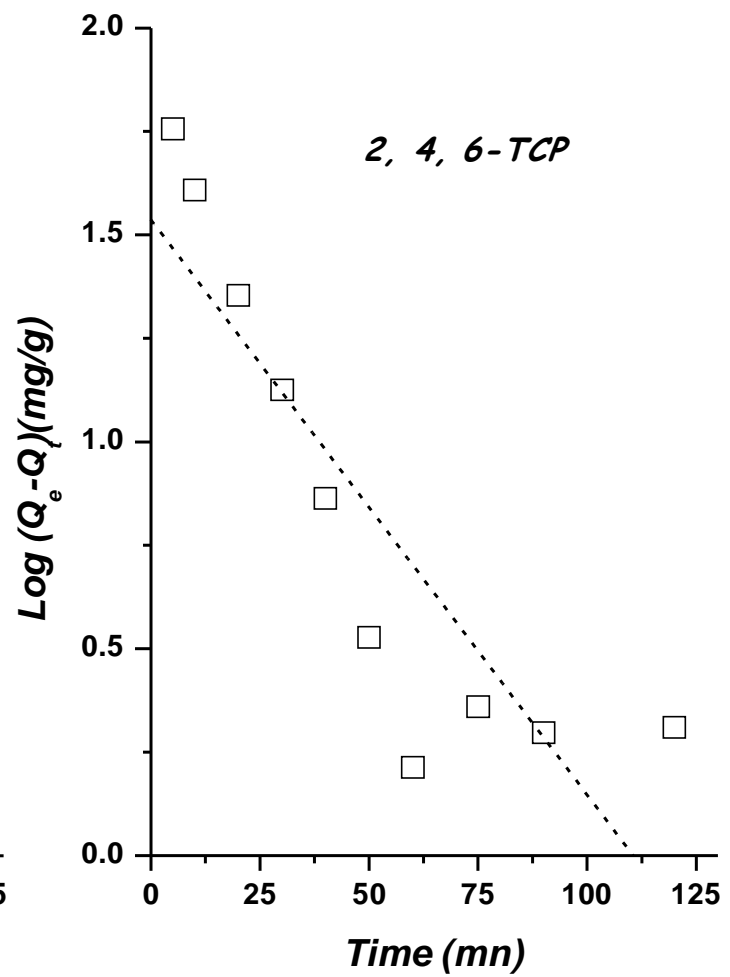
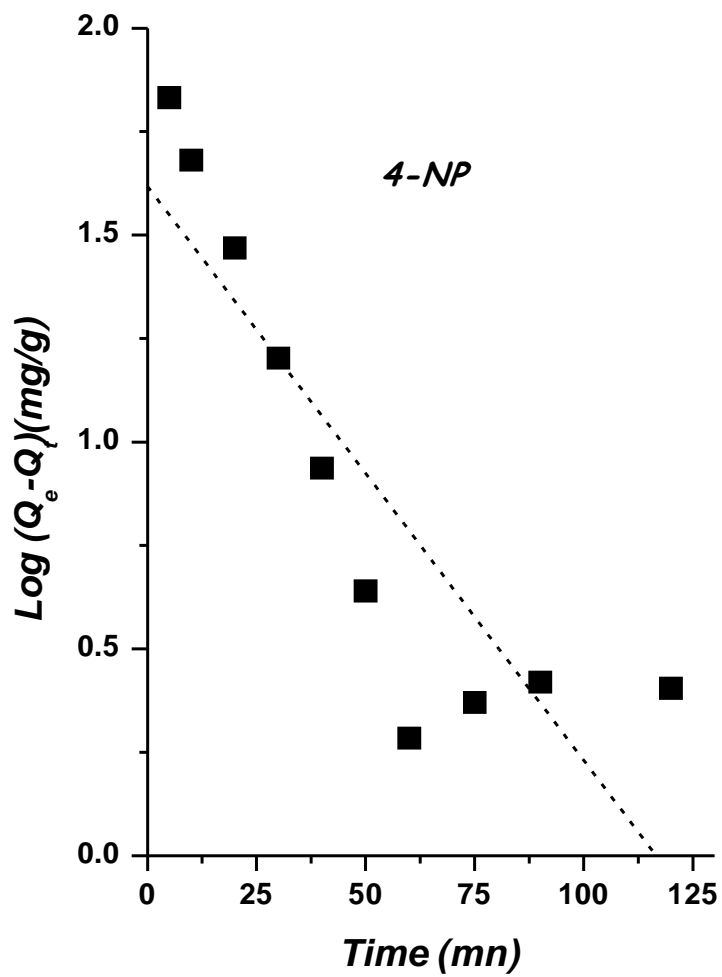
Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond quant à lui à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans le soluté

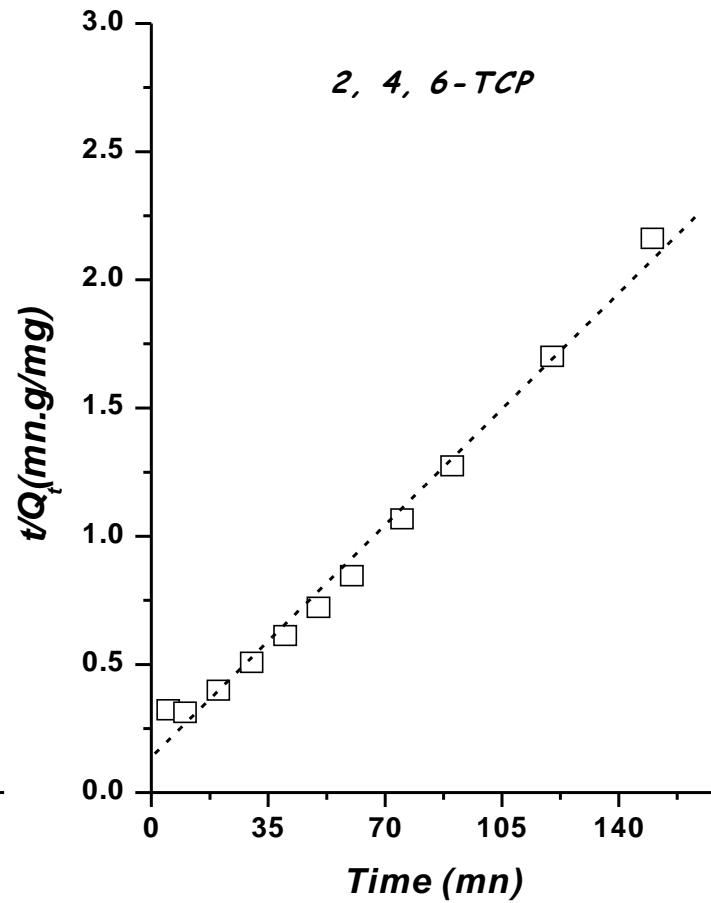
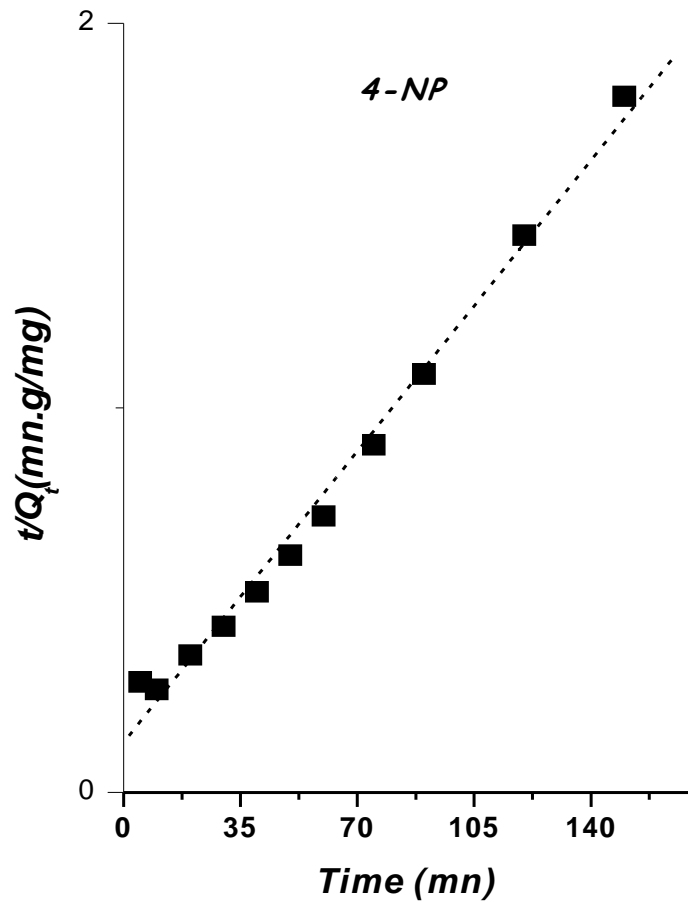


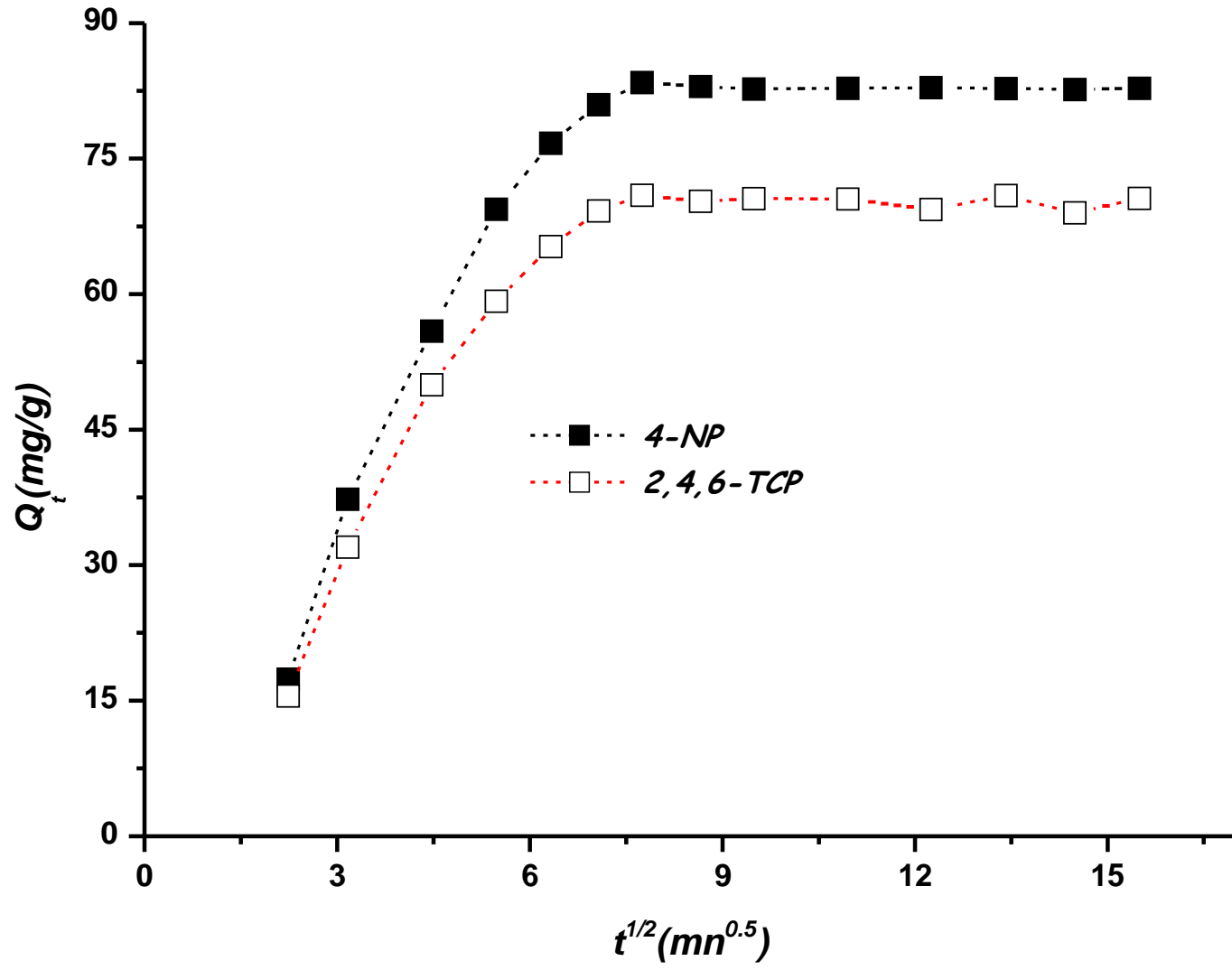
<i>t (mn)</i>	<i>Qt (mg/g)</i>
0	0
5	17.38095
10	32.31746
20	51.88889
30	65.38095
40	73.07937
50	80.9619
60	83.40366
75	82.98095
90	82.30051
120	82.70635
150	82.04762
180	82.34921
210	82.65079
240	82.37302











Kinetic parameters for the pseudo first order and pseudo – second order model of 4-PNP

Material	Pseudo-First order			Second pseudo-order		
	k_1 (mn ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g.mn ⁻¹ .mg ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2
DMOA -41B	0.058	13.32	0.897	$3.69.10^{-3}$	88.32	0.995
DMOA-48B	0.041	8.37	0.925	$1.49.10^{-3}$	81,77	0.998

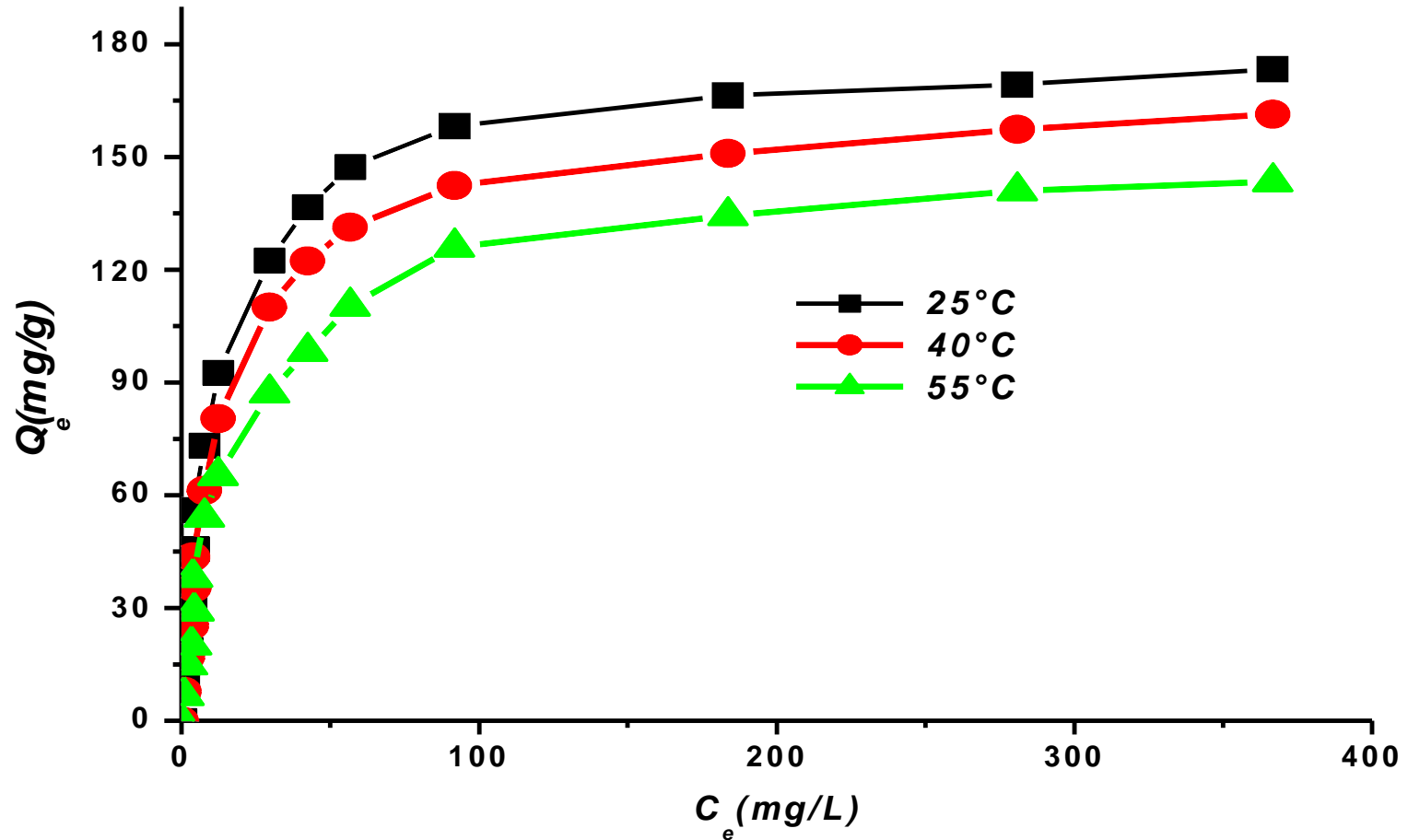


*Kinetic parameters for the Intraparticle diffusion
model of 2, 4, 6 - TCP*

Material	Intraparticle diffusion			
	$Q_{e (exp)}$ (mg/g)	K_{id} (mg/g.mn ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
DMOA -41B	83.41	4.75	46.88	0.943
DMOA-48B	81.19	3.92	35.24	0.951



Les Isothermes d'adsorption



Dans l'intervalle de température considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté.

En se basant sur cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau, dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.



Description des Isothermes d'adsorption

Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés.



Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g) C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg)

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L * Q_m}$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$ une droite de

pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m * K_L}$

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé à partir de la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L * C_0)}$$

C_0 : concentration initiale du micropolluant en mg/L.

K_L : constante de Langmuir en L/g.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

Défavorable pour $R_L > 1$

Linéaire pour $R_L = 1$

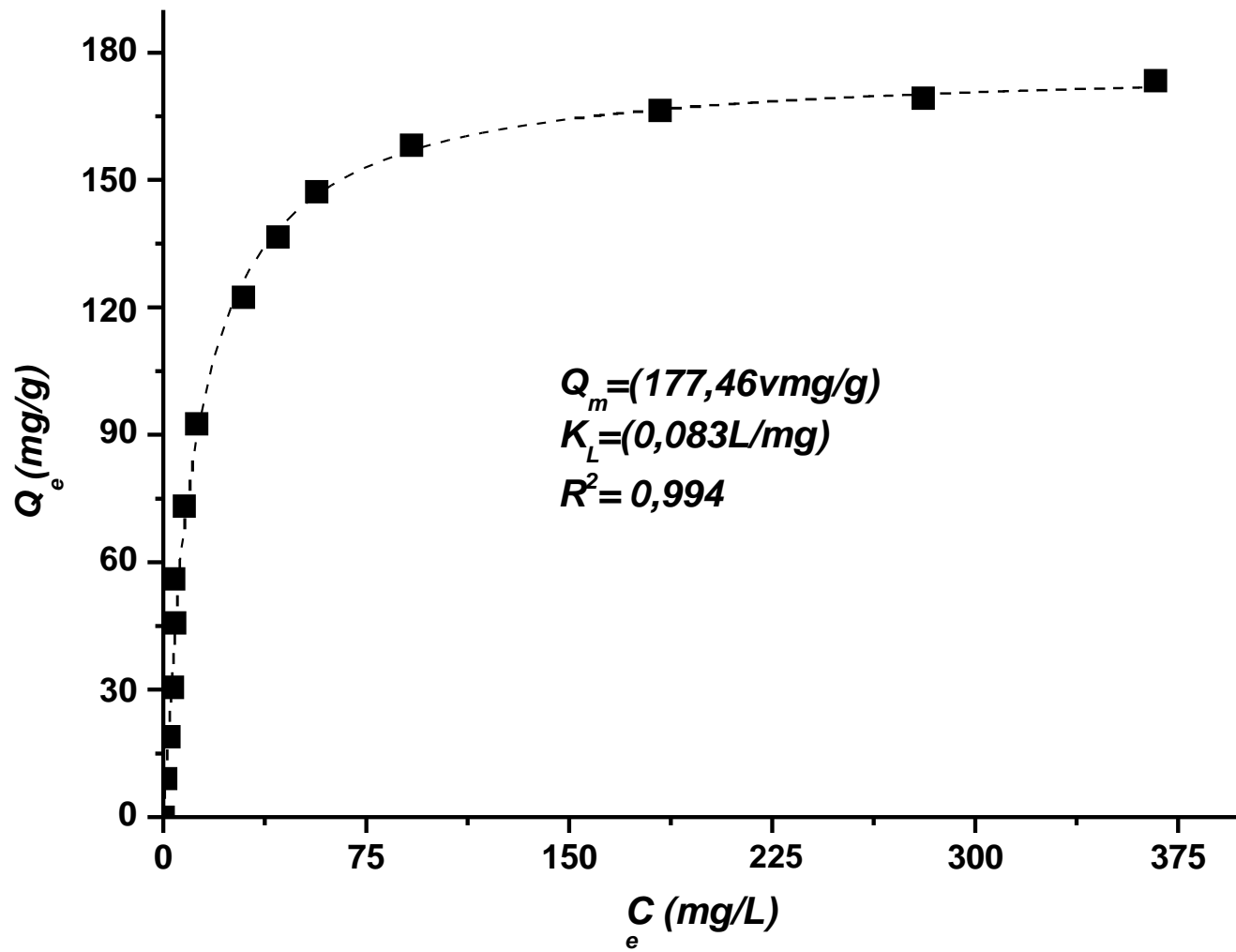
Irréversible pour $R_L = 0$

Favorable $0 < R_L < 1$



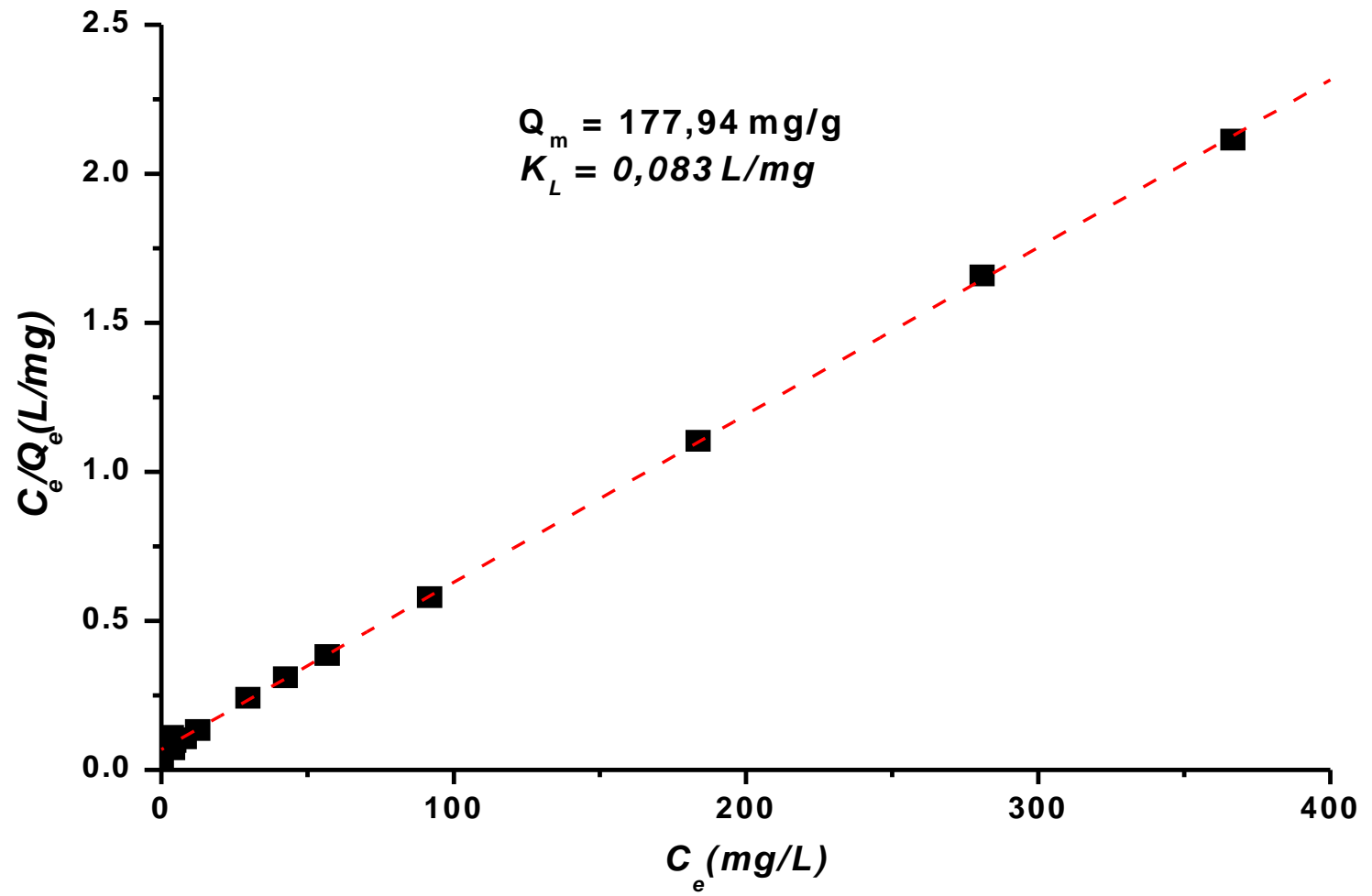
C_e	Q_e
0	0
0.91765	9.08235
2.0564	18.9436
3.4642	30.5358
4.2742	45.7258
3.875	56.125
7.76342	73.23658
12.4126	92.5874
29.6342	122.3658
42.432	136.568
56.7431	147.2569
91.7631	158.2369
183.631	166.369
280.7642	169.2358
366.6302	173.3698





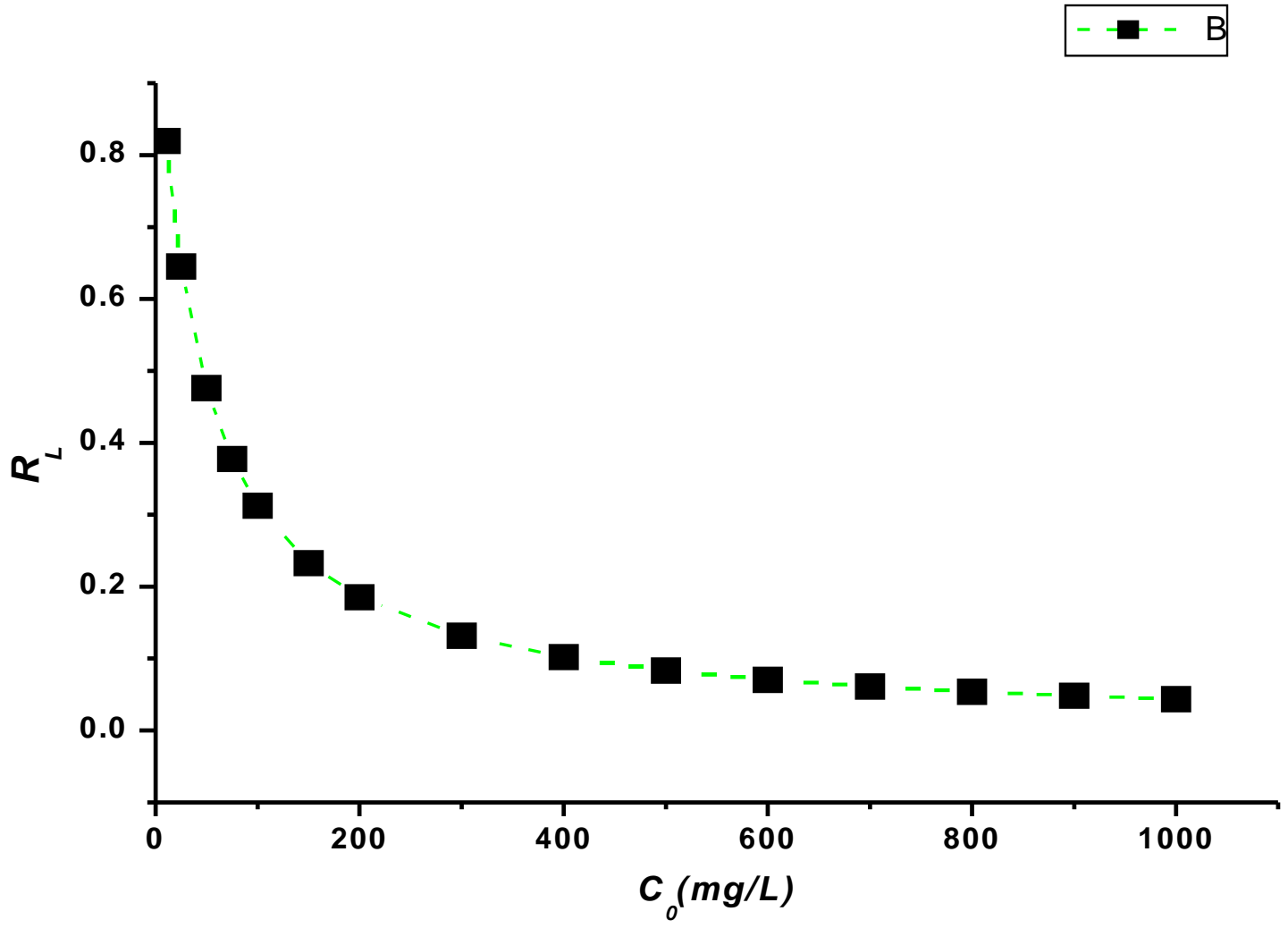
C_e	C_e/Q_e
0	0
0.91765	0.101037
2.0564	0.108554
3.4642	0.113447
4.2742	0.093475
3.875	0.069042
7.76342	0.106005
12.4126	0.134064
29.6342	0.242177
42.432	0.310702
56.7431	0.385334
91.7631	0.57991
183.631	1.103757
280.7642	1.659012
366.6302	2.114729





C_0	R_L
10	0.81967
25	0.64516
50	0.47619
75	0.37736
100	0.3125
150	0.23256
200	0.18519
300	0.13158
400	0.10204
500	0.08333
600	0.07042
700	0.06098
800	0.05376
900	0.04808
1000	0.04348





Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n_F}}$$

Q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e: concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

K_F: constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g) n: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de n > 1, indiquent une adsorption favorable, des valeurs de n < 1 révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de LnQ_e en fonction de LnC_e est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine LnK_F.



La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n_F} * \text{Ln } C_e$$

Q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

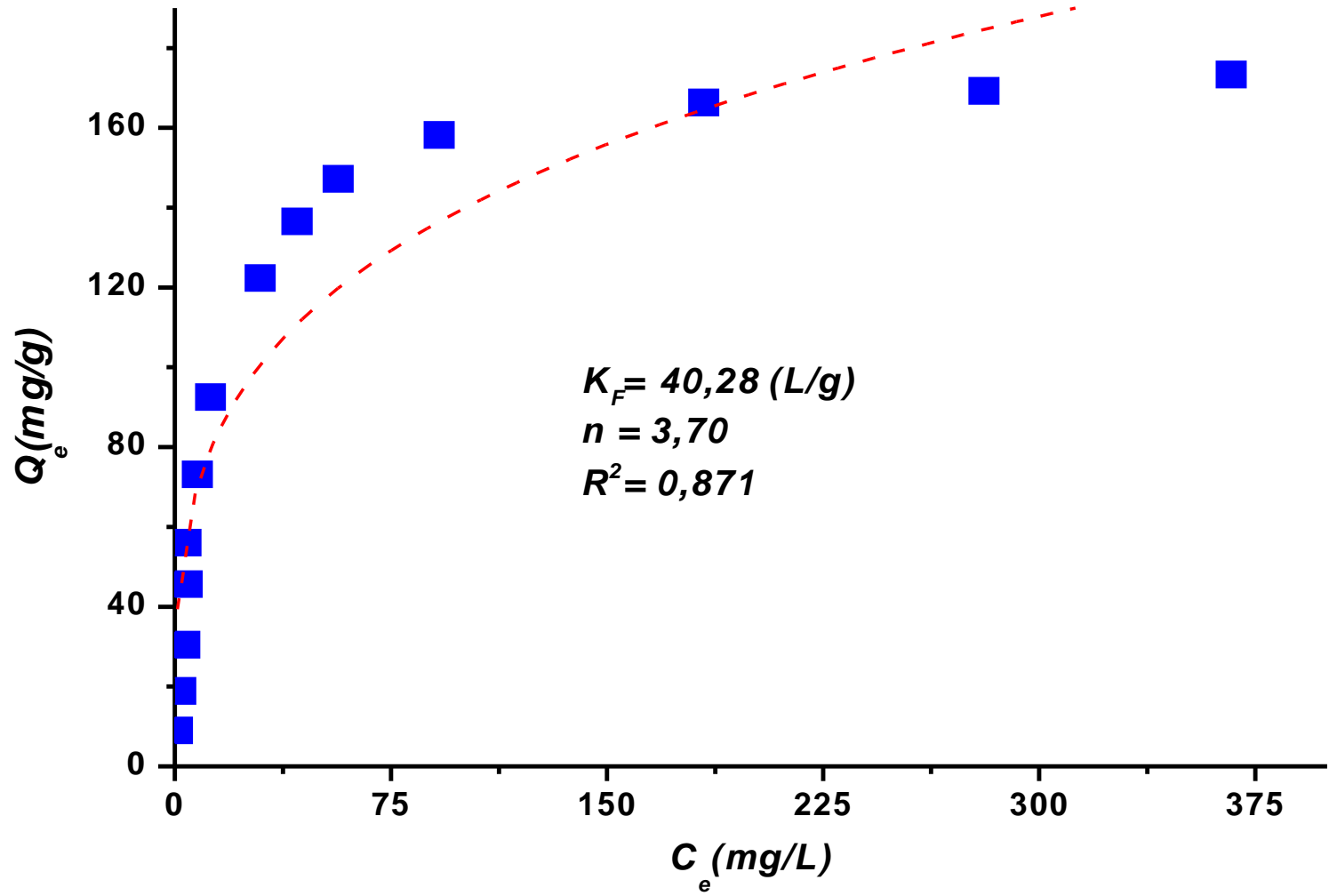
C_e: concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

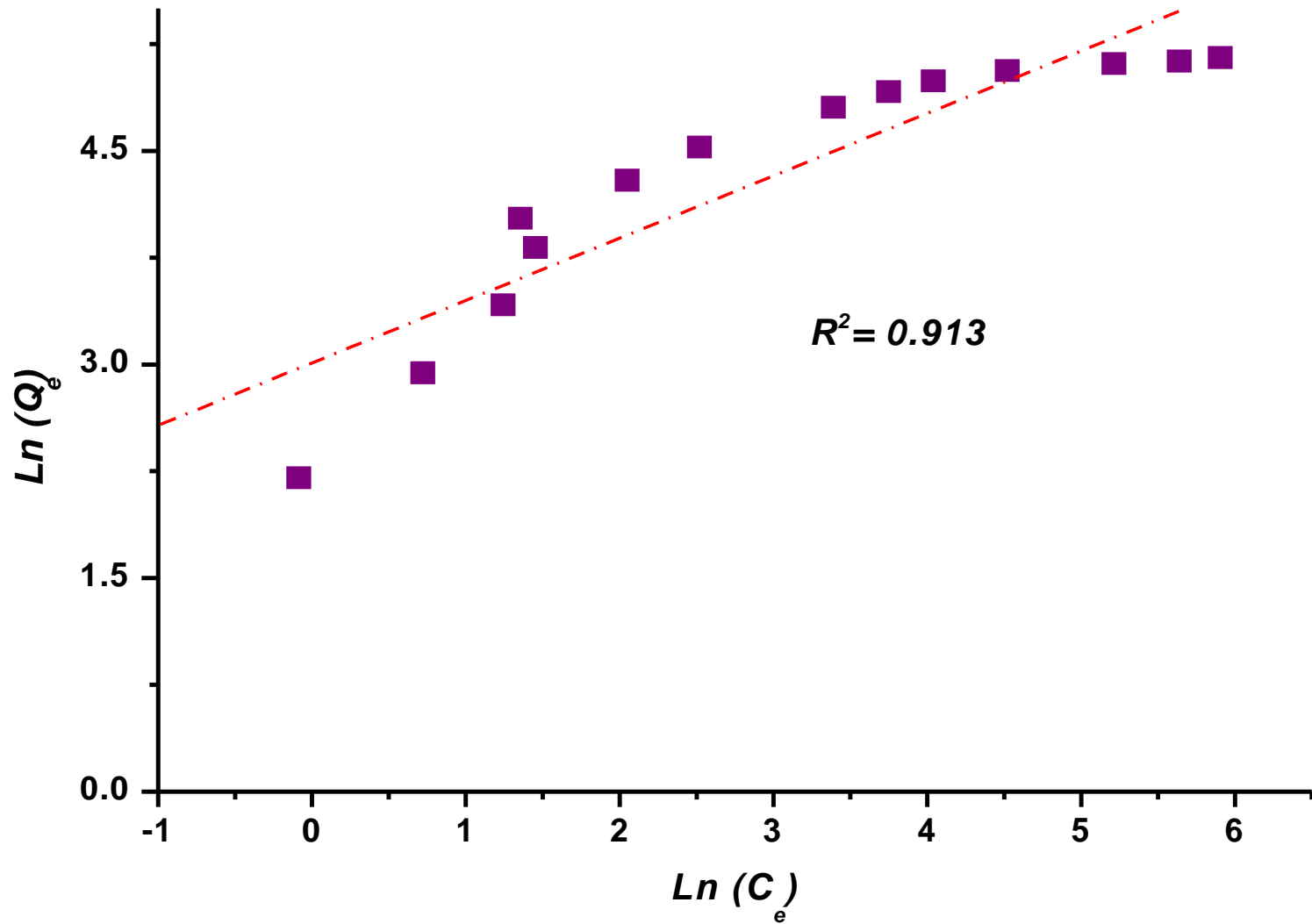
K_F: constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g) n: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de n > 1, indiquent une adsorption favorable, des valeurs de n < 1 révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de LnQ_e en fonction de LnC_e est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine LnK_F.







Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)

Ce modèle, connu comme équation de Sips, est une isotherme qui permet de simuler à la fois le modèle de Langmuir et les comportements Freundlich. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(K_s * C_e)^n}{1 + (K_s * C_e)^n}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g) ;

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

K_s : Constante tenant compte la capacité d'adsorption (l/g) ;

n : Constante tenant compte l'intensité d'adsorption (pour n=1 cette équation renvoie au modèle de Langmuir).*

Autres expressions :

Langmuir et Freundlich sont deux des équations les plus citées et appliquées pour décrire et modéliser les isothermes d'adsorption des colorants sur différents adsorbants. D'autres équations sont aussi utilisées et développées dans la littérature, parmi lesquelles on cite : Temkin, Toth, Elovitch, Redlich-Peterson et Dubinin-Radushkevich

Grandeurs Thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique (ΔH

> 0). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminés à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

K_d : coefficient de distribution

ΔH : enthalpie (Joule/mol) ΔS : entropie (Joule/mol.K) T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mol.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbé à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$



Si on appelle C_i (mg/L) la concentration initiale du polluant et C_e (mg/L) la concentration à l'équilibre, K_d peut s'écrire sous la forme :

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} * \frac{V}{m}$$

La relation thermodynamique $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$: associée à la relation de Vant'Hoff : $\Delta G^0 = - RT \ln K_d$ nous permet d'aboutir à l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\frac{\Delta S^0}{R}}{\frac{\Delta H^0}{RT}}$$

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 . La détermination de la pente des droites conduit à la valeur de ΔG^0 . L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous renseigne sur la nature du processus d'adsorption exothermique ou endothermique.

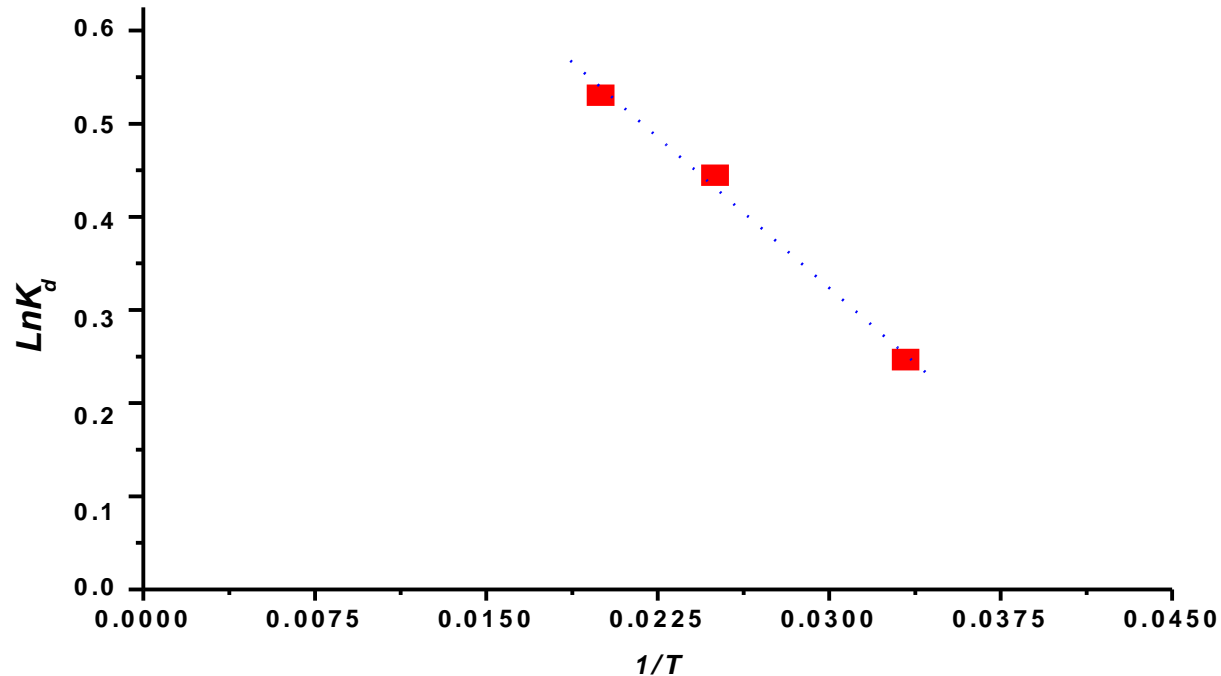


T	Ce	Qe
298	10,5	89,5
323	14,36	85,64
348	22,25	77,74
373	38,36	61,64



Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

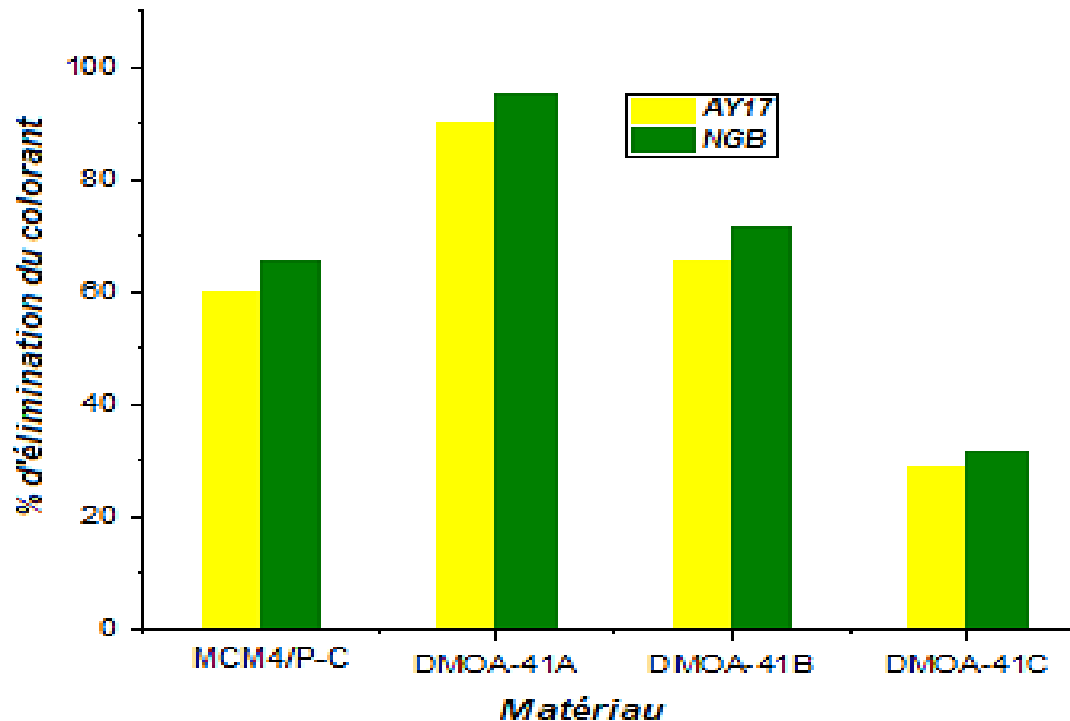


Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20KJ/mol, quant à la chimisorption, elle se situe entre 80 et 400 KJ/mol. Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité et la faisabilité du processus de physisorption. L'énergie libre diminue avec la température, ce qui a pour conséquence de diminuer le caractère du processus de fixation du polluant et de réduire la quantité adsorbée.



Effet des matériaux

Les essais sont réalisés dans le but d'identifier qui des matériaux aura une grande tendance à fixer le maximum des polluants. Pour chaque expérience, le solide est mis en suspension dans une solution d'eau distillée dans laquelle le polluant a été dissous (des solutions filles diluées à partir d'une solution mère égale à 1 g/L préparée au préalable dans des flacons sombres et placé à l'obscurité).

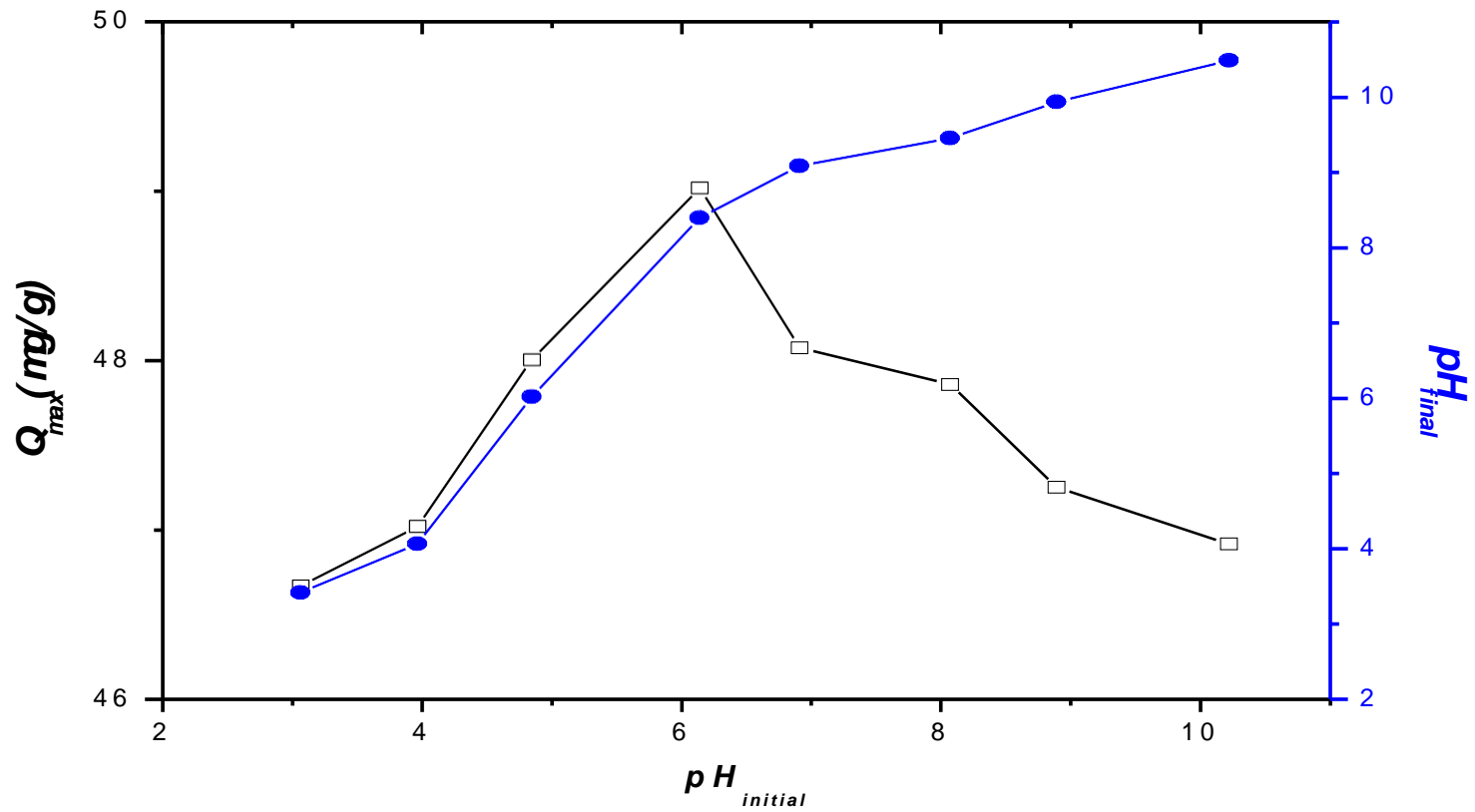


Effet du pH

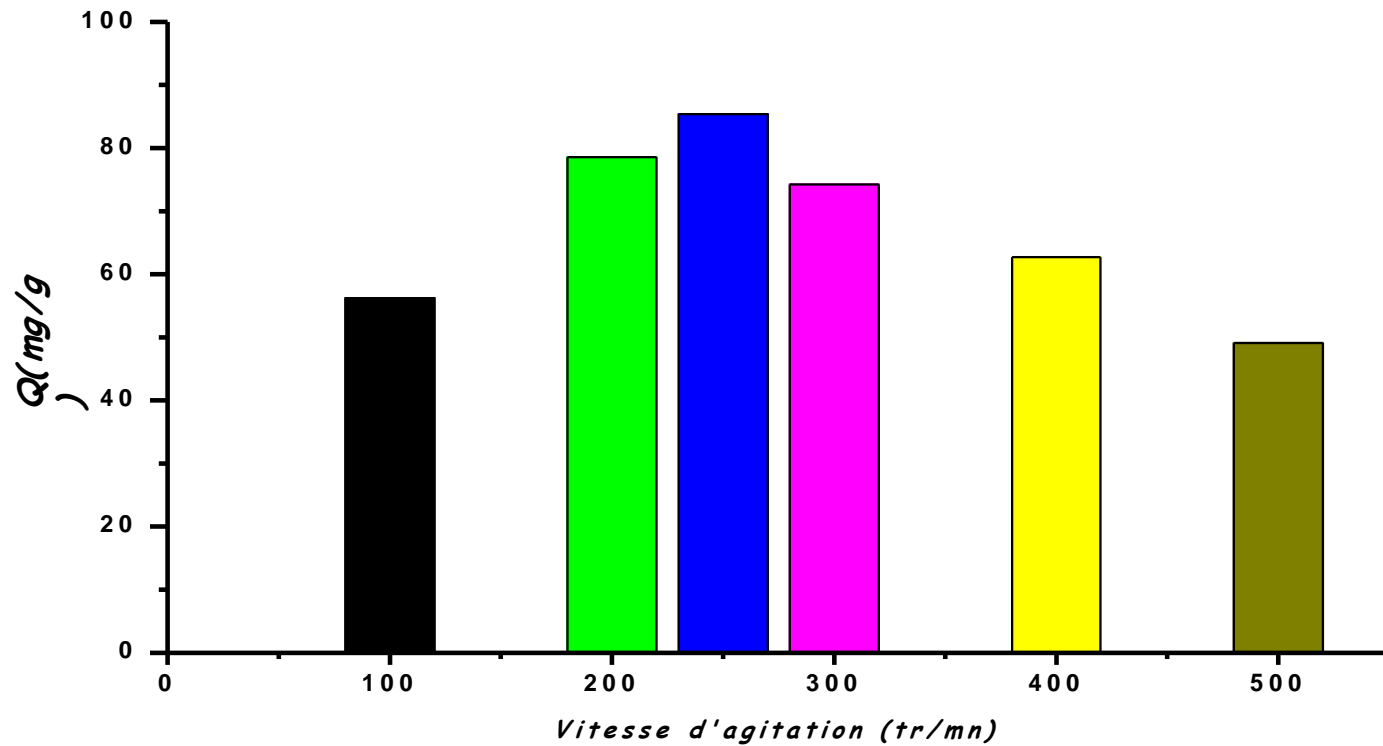
Le pH est un facteur important des mécanismes d'adsorption car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et éventuellement de l'adsorbat.

Les essais ont été réalisés en agitant la dose optimale de chaque adsorbant durant le temps optimal dans des solutions à une concentration 50 mg /L en polluant. Le pH de la solution varie de pH= 2 à pH=12 sous une agitation de 250tr/min et à température du laboratoire. Le pH de la solution en polluant a été pris en considération lors de la mesure et a été ajusté pour les autres en ajoutant quelques gouttes de HCl ou NaOH (0,1N). La concentration résiduelle du polluant est déterminée par la spectrophotométrie UV- visible.





Effet de la vitesse d'agitation



Effet de la dose de l'adsorbant

