

# ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ET DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU CUIVRE CU(II) SUR DES PARTICULES RÉACTIVES DANS UN RÉACTEUR FERMÉ, PARFAITEMENT AGITÉ ET THERMOSTATÉ

Oualid Hamdaoui <sup>1,2</sup>, Emmanuel Naffrechoux <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Université de Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algérie

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, ESIGEC, Université de Savoie  
73376 Le Bourget du Lac Cedex, France  
oualid.hamdaoui@univ-savoie.fr

(Received 16 October 2004 - Accepted 9 May 2005)

## RÉSUMÉ

*Cette étude a pour objectif l'enlèvement du cuivre Cu(II) par adsorption sur des particules échangeuses d'ions du commerce, mises en œuvre dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. Les isothermes d'adsorption ont été établies et les paramètres des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été déterminés. Une étude cinétique de l'influence de la vitesse d'agitation et de la température sur la vitesse réactionnelle apparente a permis d'identifier les zones opératoires du régime cinétique, diffusionnel interne et diffusionnel externe.*

**Mots clés:** traitement de l'eau, cuivre (II), adsorption, réacteur fermé, particule réactive

## ABSTRACT

*This study aims at the removal of copper Cu(II) by adsorption on commercial ion exchange particles in a thermostated perfectly stirred batch reactor. Adsorption isotherms were established and the parameters of the equations of Langmuir, Freundlich and Temkin were determined. Kinetic study of the influence of stirring velocity and temperature on apparent reaction rate was carried out to identify the operational zones of the kinetic, external and internal diffusion regime.*

**Keywords:** water treatment, copper (II), adsorption, batch reactor, reactive particle

## INTRODUCTION

L'augmentation de la demande en eau et l'évolution de la législation sur les rejets nécessitent le recours à des procédés très performants de traitement des eaux polluées par les métaux tel que le cuivre Cu(II). Les réglementations internationales imposent une teneur limite de 1 mg/l en cuivre (Rao, 1992). Il a été constaté que l'accumulation du cuivre dans le

cerveau, le foie, le pancréas et le myocarde humains peut entraîner la maladie de Wilson (Chen *et al.*, 2003 ; Namasivayam et Kadirvelu, 1997).

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Une ou plusieurs des opérations unitaires suivantes peuvent être mises en œuvre (Blais *et al.*, 1999) : précipitation chimique, adsorption sur matériaux organiques ou minéraux, biosorption, cémentation, extraction par solvant et par membrane liquide émulsionnée, procédés membranaires et échange d'ions.

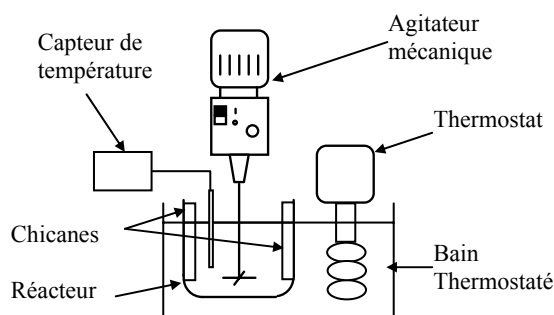
Ce travail est centré sur l'élimination par adsorption du cuivre Cu(II) sur des particules échangeuses d'ions poreuses du commerce, mises en œuvre dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. D'autres ions bivalents et de nombreux métaux lourds présents dans les effluents industriels seront des compétiteurs du cuivre. Les effets de compétitions possibles et la régénération de l'échangeur d'ions ne sont donc pas pris en compte dans cette étude.

Il a été choisi de traiter l'échange d'ions avec une approche génie des procédés globale, c'est-à-dire en la considérant plus généralement comme une réaction hétérogène. Dans un premier temps, les isothermes d'adsorption du métal sur les particules sont établies et les paramètres des différents modèles appliqués sont calculés. Dans la deuxième partie, les lois cinétiques sont déterminées en fonction des conditions opératoires.

## MATERIEL ET METHODES

### Dispositif expérimental

L'étude a été réalisée dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté, présenté sur la Figure 1.



**Figure 1. Réacteur fermé, agité et thermostaté.**

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur agité de capacité 2000 mL (H=22,5 cm et T=11,5cm) et thermostaté (thermostat techne tempette TE 8A). L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW20). Deux plages de

vitesse permettent de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute. Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. La température est mesurée avec un capteur de température. Des échantillons de la solution sont prélevés à l'aide d'une pipette de 1 mL.

Le réacteur de 2000 mL est équipé de quatre chicanes. La largeur de la chicane est prise égale au un douzième du diamètre du réacteur. La tige d'agitation est placée à une hauteur égale à un tiers du diamètre du mobile d'agitation (Treybal, 1981).

### Solutions et réactifs

Les expériences ont été réalisées avec des solutions de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations de l'ordre de  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le dosage du cuivre Cu(II) est effectué par complexométrie à l'EDTA (sel disodique) en présence de murexide comme indicateur.

Dans cette étude, la résine échangeuse d'ions Purolite C100MB a été utilisée. Cette résine est un échangeur de cations fortement acide à cycle sodium du type gel (polystyrène croisé au divinylbenzène), les groupements fonctionnels sont des sulfonates ( $\text{RSO}_3^-$ ), la capacité totale d'échange est de  $2 \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}$ , la teneur en eau est de 44 à 48 % et la taille des particules est comprise entre 0,42 et 1,2 mm.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Equilibres d'adsorption

Pour quantifier la capacité d'adsorption de la résine pour l'enlèvement du cuivre Cu(II) de l'eau, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont utilisés.

Langmuir (1915) propose le modèle suivant :

$$q = \frac{b q_0 \text{Ce}}{1 + b\text{Ce}} \quad \text{linéarisable en}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b q_0 \cdot \text{Ce}} + \frac{1}{q_0}$$

où Ce est la concentration à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et q est la masse de cuivre adsorbée par unité de masse de résine ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), b est la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant et  $q_0$  est la capacité maximale d'adsorption. Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en traçant  $1/q$  en fonction de  $1/\text{Ce}$  une droite de pente  $1/bq_0$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_0$ .

La relation de Freundlich (1906) est :

$$q = K_F \text{Ce}^{1/n} \quad \text{ou} \quad \ln q = \ln K_F + 1/n \ln \text{Ce}$$

où  $K_F$  et n sont les constantes de Freundlich. En portant  $\ln q$  en fonction de  $\ln \text{Ce}$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

D'après Halsey (1952) :

$$K_F = q_0 / C_0^{1/n}$$

Pour atteindre la capacité maximale ( $q_0$ ), il est nécessaire d'opérer à concentration initiale ( $C_0$ ) constante et avec des masses de charbon actif variable ; ainsi  $\ln q_0$  est la valeur extrapolée de  $\ln q$  pour  $C = C_0$ .

L'équation de Temkin (1941) a été transposée à la phase liquide par Zarrouki (1990):

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 C_e$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant ( $q/q_0$ ),  $K_0$  est la constante d'équilibre et  $\Delta Q$  est la variation de l'énergie d'adsorption. En traçant  $\theta = f(\ln C_e)$ , la pente conduit à  $RT/\Delta Q$  et l'ordonnée à l'origine à  $RT/\Delta Q \ln K_0$ . La valeur de  $q_0$  que l'on va introduire dans le degré de recouvrement est déterminée à partir de l'équation de Langmuir.

Les isothermes d'adsorption sont établies à 25, 35 et 45°C, pour une vitesse d'agitation de 250 tr·min<sup>-1</sup>, une concentration initiale en cuivre (II) de 200 mg·L<sup>-1</sup> et des masses de résine comprises entre 0,5 et 3g.

Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin obtenus sont regroupés dans le Tableau 1 et la modélisation des isothermes d'adsorption est présentée sur les Figures 2 à 4.

A partir de ces résultats, nous observons que :

L'adsorption du cuivre est favorisée par les hautes températures, car la capacité d'adsorption déterminée à l'aide du modèle de Langmuir augmente avec l'élévation de la température et la constante de l'équilibre d'adsorption est inversement proportionnelle à la température.

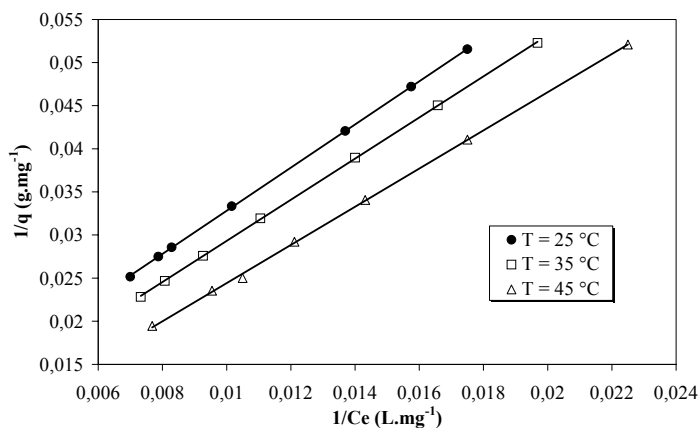


Figure 2. Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir.

Les paramètres de l'équation de Freundlich ( $K_F$  et  $n$ ) diminuent avec l'augmentation de la température. Malgré les coefficients de corrélation proches de l'unité, les valeurs des capacités maximales d'adsorption (Tableau 1) déterminées à l'aide de l'équation de Freundlich sont inférieures aux quantités adsorbées à l'équilibre. Ceci signifie que l'hypothèse de l'existence de différents types de site d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience. Ces résultats plaident en faveur de l'inapplicabilité de l'équation de Freundlich pour l'étude des isothermes d'adsorption du cuivre (II) sur les particules réactives.

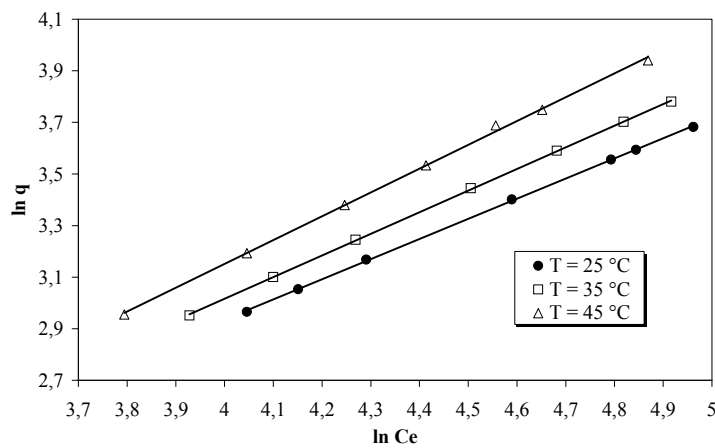


Figure 3. Modélisation des isothermes d'adsorption par la relation de Freundlich.

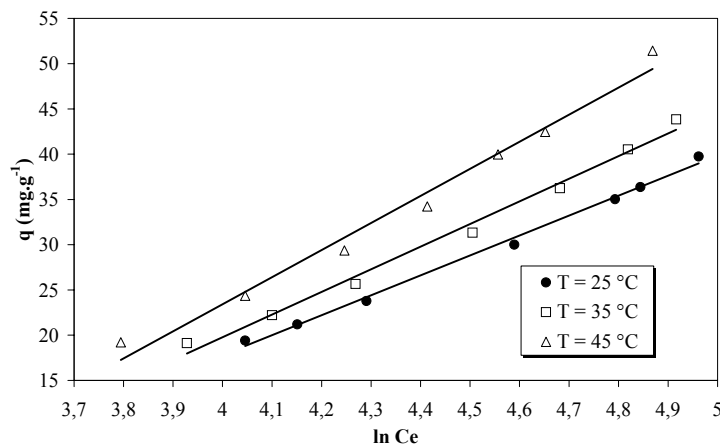


Figure 4. Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin.

La variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive quelle que soit la température. Quand la résolution de l'équation de Temkin donne une valeur positive à l'énergie d'adsorption, cela signifie que la réaction d'adsorption est exothermique. Il est important de noter que la variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  augmente en fonction de la température.

TABLEAU 1

## Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes Températures

T (°C)	Langmuir			Freundlich				Temkin		
	r	$q_0$ (mgg <sup>-1</sup> )	b (Lmg <sup>-1</sup> )	r	$K_F$	$q_0$ (mgg <sup>-1</sup> )	n	r	$\Delta Q$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$K_0$ 10 <sup>3</sup>
25	0,999	121,50	$3,365 \cdot 10^3$	0,999	0,889	30,30	1,305	0,997	13,866	42,04
35	0,999	183,04	$2,291 \cdot 10^3$	0,999	0,712	33,91	1,192	0,995	18,730	40,36
45	0,999	396,32	$1,145 \cdot 10^3$	0,999	0,593	40,70	1,089	0,991	35,295	40,23

Toutes ces constatations plaident en faveur d'une chimisorption exothermique des ions cuivriques sur la résine échangeuse d'ions.

## CINÉTIQUE D'ADSORPTION

## Détermination de l'ordre de la réaction

La détermination de l'ordre apparent de la réaction d'adsorption a été réalisée avec des concentrations initiales en Cu(II) de 150, 200 et 250 mg·L<sup>-1</sup>, une masse de résine en suspension de 1 g·L<sup>-1</sup>, une vitesse d'agitation de 200 tours par minute et une température de 25°C.

Dans un réacteur fermé, le bilan de matière sur Cu(II) s'écrit :

$$-r_{app} = -\frac{d[Cu(II)]}{dt}$$

Soit, dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 :

$$-K_{app}[Cu(II)] = \frac{d[Cu(II)]}{dt}$$

où  $r_{app}$  est la vitesse d'adsorption du Cu(II) rapportée au volume réactionnel,  $K_{app}$  est la constante cinétique correspondante pour une cinétique d'ordre 1 par rapport à Cu(II).

TABLEAU 2

## Constantes de Vitesse Apparentes pour Différentes Concentrations

$C_0$ (mg·L <sup>-1</sup> )	150	200	250
$K_{app} \cdot 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	27,024	23,029	20,850

En portant  $\ln[\text{Cu(II)}]$  en fonction de  $t$ , nous devons obtenir une droite. D'après la Figure 5, la vitesse d'adsorption du cuivre sur la résine est bien d'ordre 1. Il a de plus été vérifié que la constante cinétique apparente est indépendante de la concentration initiale en cuivre (Tableau 2).

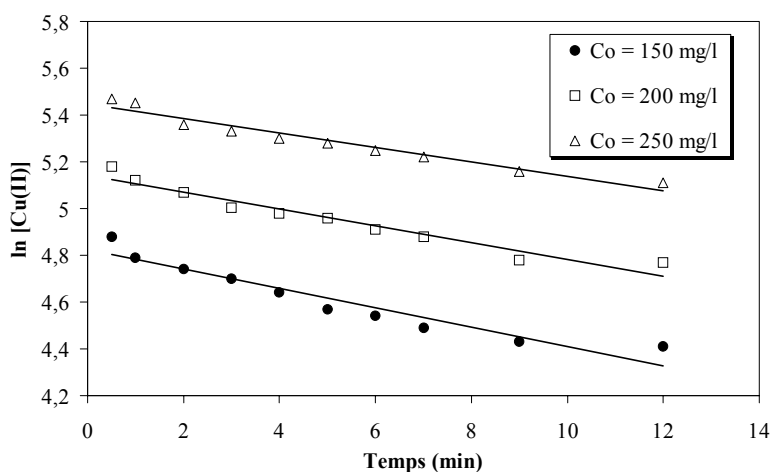


Figure 5. Évolution de  $\ln[\text{Cu(II)}]$  en fonction du temps.

#### Détermination du domaine limité par la diffusion externe

Les expériences sont réalisées avec  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de résine, une concentration initiale en  $\text{Cu(II)}$  de  $200 \text{ mg/l}$ , une température de  $25^\circ \text{C}$  et pour une gamme de vitesse d'agitation entre  $60$  et  $250 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Connaissant l'ordre de la réaction, la constante cinétique est déterminée pour chaque vitesse. L'évolution de la constante de vitesse apparente  $K_{\text{app}}$  en fonction de la vitesse d'agitation, présentée sur la figure 6, montre l'existence de deux droites de pentes différentes avec une intersection pour une vitesse de  $110 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette figure met en évidence l'existence de deux domaines cinétiques.

Lorsque la vitesse d'agitation est supérieure à  $110$  tours par minute, la constante cinétique apparente  $K_{\text{app}}$  est indépendante de la vitesse d'agitation. Le processus est contrôlé par la cinétique réactionnelle. C'est le régime chimique qui permet d'atteindre la constante cinétique vraie. On obtient alors une constante  $K_{\text{app}}$  de  $230,35 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , et une constante par unité de masse de particule  $K_{\text{app}}$  de  $230,35 \cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à  $110$  tours par minute, la constante de vitesse apparente  $K_{\text{app}}$  varie en fonction de la vitesse d'agitation, et est inférieure à la constante cinétique vraie. La diffusion externe est l'étape limitante et contrôle le processus d'adsorption. C'est le régime diffusif externe.

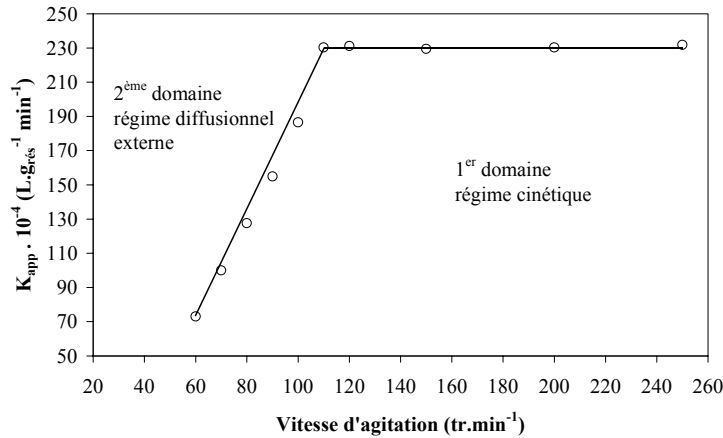


Figure 6. Détermination du domaine limité par la diffusion externe.

**Détermination du domaine limité par la diffusion interne**

Pour déterminer la zone de limitation interne, la vitesse d'agitation dans le réacteur est fixée à 250 tours par minute, ce qui permet de s'affranchir des limitations diffusionnelles externes. Les seuls régimes possibles sont alors le régime cinétique et le régime de diffusion interne. Les manipulations sont réalisées à différentes températures entre 25 et 70 °C.

La constante cinétique apparente dépend de la température. La Figure 7 permet d'observer que la pente de la droite  $\ln K_{app} = f(1/T)$  est différente dans deux domaines de températures :

- La droite obtenue aux basses températures ( $T < 45^\circ\text{C}$ ) correspond au régime cinétique. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption  $E_a$  et le facteur de fréquence  $K_{app0}$ .

D'après la loi d'Arrhénius :

$$K_{app} = K_{app0} e^{-E_a/RT} \quad \text{linéarisée en}$$

$$\ln K_{app} = \ln K_{app0} - \frac{E_a}{RT}$$

L'énergie d'activation de la réaction d'adsorption et le facteur de fréquence sont de 13575,93 J·mol<sup>-1</sup> et 5,9826 L·grés<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> respectivement. Il est donc possible d'exprimer la loi cinétique réactionnelle :

$$r_{app} = K_{app0} \cdot e^{-E_a/RT} [\text{Cu(II)}] \quad (\text{ordre 1})$$

$$r_{app} = 5,9826 e^{-13575,93/RT} [\text{Cu(II)}]$$



- La droite obtenue pour  $T > 45$  °C correspond au domaine de limitation par la diffusion interne. La pente de la droite (-521,46) représentative de ce domaine est moins importante que la pente de la droite représentative du domaine cinétique. Ceci indique que l'élévation de la température se traduit par une augmentation significative de la phase de fixation proprement dite (quasi-instantanée) par rapport à la diffusion interne.

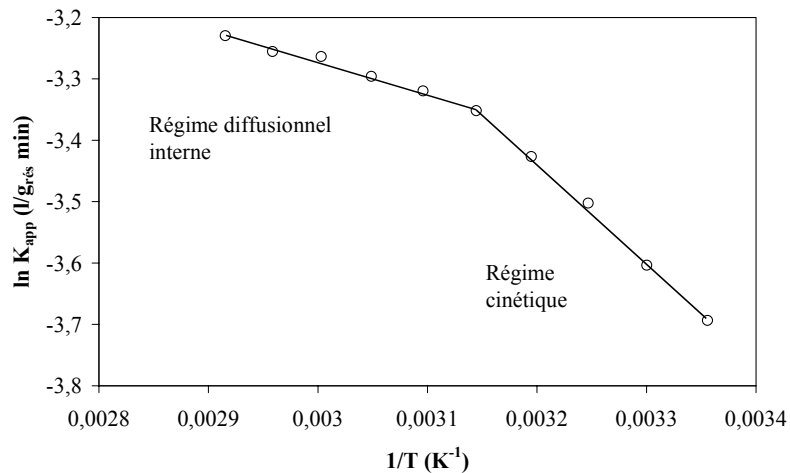


Figure 7. Détermination du domaine limité par la diffusion interne.

## CONCLUSION

Cette étude a généré en réacteur discontinu un certain nombre de données d'adsorption du cuivre Cu(II) en phase aqueuse sur les particules échangeuses d'ions Purolite C100MB.

Les isothermes d'adsorption du Cu(II) sur les particules réactives, obtenues pour différentes températures, sont modélisées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. La capacité maximale d'adsorption et la variation de l'énergie d'adsorption augmentent avec l'élévation de la température. La représentation de Freundlich ne conduit pas à une détermination correcte de la capacité maximale d'adsorption. La résolution de l'équation de Temkin montre que la réaction d'adsorption est exothermique. Les résultats obtenus montrent que le processus apparent de l'adsorption de Cu(II) sur la résine échangeuse d'ions est une chimisorption exothermique.

L'étude cinétique, menée en réacteur fermé et parfaitement agité, a permis d'acquérir les lois relatives à la cinétique d'adsorption du cuivre (II) sur des particules commerciales cationiques.

La réaction d'adsorption est du premier ordre par rapport au cuivre. La constante de vitesse en régime cinétique à une température de 25 °C pour une vitesse réactionnelle exprimée par unité de masse de particule est égale à  $230,35 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Les conditions opératoires pour éviter les limitations diffusionnelles autour ou dans les particules ont été déterminées pour une concentration initiale en Cu(II) de 200 mg/l :

- La vitesse d'agitation doit être supérieure à 110 tours par minute pour éliminer les limitations diffusionnelles externes.
- La température réactionnelle doit être inférieure à 45 °C pour éliminer les limitations diffusionnelles internes.

À partir des lois cinétiques, il serait intéressant d'évaluer les performances de la résine échangeuse d'ions en réacteur continu en vue d'extrapoler les résultats obtenus à l'échelle industrielle.

#### REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé grâce à une aide financière octroyée par le Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective Inter-universitaire Franco-algérien (CMEP) dans le cadre du programme 04MDU625.

#### REFERENCES

- Blais, J. F., Dufresne, S., Mercier, G. 1999. État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des Sciences de l'Eau*, 12 : 687-711.
- Chen, J.P., Yoon, J.-T., Yiacoymi, S. 2003. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. *Carbon*, 41 : 1635-1644.
- Freundlich, H., 1906. On adsorption in solutions. *Z. Physik. Chem.*, 57 : 385-471.
- Halsey, G.D. 1952. The role of surface heterogeneity. *Advan. Catalysis*, 4 : 259-269.
- Langmuir, I., 1915. Modelisation of adsorption. *Phys. Rev.*, 6 : 79-80.
- Namasivayam, C., Kadirvelu, K. 1997. Agricultural solid wastes for the removal of heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon. *Chemosphere*, 34 : 377-399.
- Rao, C. S. 1992. *Environmental pollution control engineering*. Wiley Eastern Limited, pp. 313-329.
- Temkin, M. I. 1941. Adsorption equilibrium and kinetics of process on non-homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *J. Phys. Chem. (USSR)*, 15 : 296-332.
- Treybal, R.E. 1981. *Mass-transfer operations*. Third edition, Mc Graw Hill.
- Zarrouki, M. 1990. *Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ions dicyanurate-charbon actif*. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne (France).