

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME

DE MASTER EN SCIENCES DE LA MER

Sujet :

**Etude de la thermodynamique de la rétention du cadmium en milieu aqueux sur un charbon actif**

Présenté par:

- M<sup>elle</sup> BERRACHED Chabha

Soutenu le 20/10 /2012 devant le jury suivant :

M <sup>me</sup>	LOUANCHI F.	Professeur	Présidente
M <sup>r</sup>	MELLAH A.	Professeur	Promoteur
M <sup>me</sup>	BENTCHIKOU L.	Maitre-Assistant A	Co-promotrice
M <sup>me</sup>	BOUMAZA S.	Maitre-assistant A	Examinatrice
M <sup>me</sup>	ALOUACHE S.	Maitre de conférences B	Examinatrice

Promotion : (2012)

## *Remerciements :*

Tout d'abord, je tiens à témoigner ma plus grande gratitude à mon promoteur Monsieur *MELLAH Abdel Hamid* d'avoir accepté de diriger ce travail qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa disponibilité ainsi que pour les précieux conseils que m'a prodigués.

Un grand merci à ma co-promotrice Madame *BENTCHIKOU* d'avoir été disponible, Elle n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour le bon déroulement de ce travail. Encore merci pour votre soutien attentif et bienveillant.

Je tiens à remercier Madame *LOUANCHI* pour le grand honneur qu'elle m'a fait en présidant ce jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'assurance de mon profond respect, et merci aussi pour votre grandeur scientifique et votre modestie.

Un grand merci également à Madame *BOUMAZA* et Madame *ALOUACHE* d'avoir accepté d'être présents dans ce jury et d'apporter leurs critiques pertinentes et leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail.

Mes plus tendres remerciements et reconnaissance s'adressent à mes chers parents, eux qui ont toujours été là pour me guider avec leurs conseils. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Merci de m'avoir enseigné les valeurs essentielles de la vie (humilité, honnêteté, passion et rigueur) et de me comprendre même dans les moments les plus difficiles, sans vous je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

Que soit également remerciées toutes les personnes qui nous ont aidés pour réaliser ce mémoire.

D'abords, tous les enseignants de l'ENSSMAL qui m'ont assuré un enseignement de qualité durant ces cinq années. Qu'ils trouvent ici nos respects les plus sincères.

Je tiens à remercier tout particulièrement, mes associés de New Discovery pour leurs esprit d'équipe « *Katia, Tamani, Nawel, Nana, Sofiane, Najeeb, Yousra, Sarah, Khadidja, Fairouz et kahramana* » et pour m'avoir ménagé tout au long de ce mémoire.

Un très grand merci à la formidable équipe du comité scientifique des étudiants de l'ENSSMAL. J'espère qu'il y aura toujours des personnes pour continuer le travail magnifique qu'on a déjà accompli.

A tous mes camarades de la promotion 2012, merci d'avoir supporté mon caractère qui est très difficile, merci d'être ce que vous êtes.

Et surtout merci à *Anas*, ma *Foufa* et mes deux frères *Anis* et *Amine* d'avoir été toujours là pour moi, de m'avoir soutenu même si ce n'est pas toujours évident.

Pour finir, je prie Allah d'éclairer nos lanternes et de nous guider dans le droit chemin.

## **Table des matières**

<b>Introduction</b> .....	01
---------------------------	----

### **Chapitre I: Synthèse documentaire**

<b>1. Le charbon actif</b> .....	03
----------------------------------	----

1.1. Texture du charbon .....	03
-------------------------------	----

1.2. Propriétés du charbon actif .....	04
--	----

<b>2. Processus de transfert des métaux traces</b> .....	06
--	----

2.1. Généralités sur l'adsorption .....	06
---	----

2.2. L'adsorption à la surface du charbon.....	07
--	----

2.3. Facteurs influençant l'adsorption .....	08
--	----

2.4. Avantages et inconvénients de l'adsorption .....	09
---	----

### **Chapitre II : Matériels et méthodes**

<b>1. Effet de la température et thermodynamique d'adsorption</b> .....	10
---	----

1.1. Effet de la température sur l'adsorption .....	10
---	----

1.2. Définition de la thermodynamique .....	10
---	----

<b>Méthodologie</b> .....	10
---------------------------	----

1.3. La thermodynamique d'adsorption (aspect énergétique) .....	10
---	----

### **2. Etude de l'adsorption du cadmium sur le charbon**

2.1. Cinétique d'adsorption.....	15
----------------------------------	----

2.2. Isothermes d'adsorption .....	16
------------------------------------	----

2.3. Influence de la quantité de CAG sur la rétention du cadmium .....	20
--	----

2.4. Influence de la concentration initiale du CAG sur la rétention du Cd .....	21
---	----

2.5. Influence du pH sur la rétention du cadmium .....	21
--	----

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>1. Etude thermodynamique</b> .....	23
---------------------------------------	----

1.1. Etude de l'enthalpie libre de Gibbs $\Delta G^\circ$ .....	26
---	----

1.2. Etude de l'enthalpie $\Delta H^0$ .....	28
1.3. Etude de l'entropie $\Delta S^0$ .....	30
<b>Conclusion</b> .....	33
<b>Bibliographie</b> .....	34

## Listes des figures :

<b>Figure 1</b> : Représentation de la microstructure du charbon actif (Slasli, 2002).....	4
<b>Figure 2</b> : les différents stades de l'adsorption (Boudoukhana, 2008).....	13
<b>Figure 3</b> : Cinétique d'élimination du cadmium sur le charbon actif.....	15
<b>Figure 4</b> : Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre de type 1 pour le CAG .....	16
<b>Figure 5</b> : Isotherme d'adsorption de cadmium sur le CAG .....	17
<b>Figure 6</b> : Courbe présentant les isothermes d'adsorption du $\text{Cd}^{2+}$ à 40°C et 50°C sur le CAG .....	17
<b>Figure 7</b> : Représentation graphique du modèle de Langmuir à 20°C.....	18
<b>Figure 8</b> : Représentation graphique du modèle de Freundlich à 30°C .....	18
<b>Figure 9</b> : Représentation graphique du modèle de Timkin à 40°C .....	18
<b>Figure 10</b> : Représentation graphique du modèle de Langmuir type 02 à 50°C.....	19
<b>Figure 11</b> : Quantité du cadmium éliminée pour des doses variables de CAG .....	20
<b>Figure 12</b> : Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation du cadmium en fonction de la variation de quantité de CAG .....	20
<b>Figure 13</b> : Evaluation des quantités adsorbées du $\text{Cd}^{2+}$ sur le CAG en fonction de la concentration initiale à 20°C .....	21
<b>Figure 14</b> : Evaluation de la capacité d'adsorption du $\text{Cd}^{2+}$ sur le CAG en fonction du pH des solutions utilisées .....	21
<b>Figure 15</b> : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ .....	23
<b>Figure 16</b> : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ .....	24
<b>Figure 17</b> : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à $C_0 = 200 \text{ mg/l}$ .....	25
<b>Figure 18</b> : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à $C_0 = 400 \text{ mg/l}$ .....	25
<b>Figure 19</b> : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à $C_0 = 500 \text{ mg/l}$ .....	26
<b>Figure 20</b> : Variation de l'enthalpie libre $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques $C_0$ (mg/l) .....	27
<b>Figure 21</b> : Variation de l'enthalpie $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium $C_0$ (mg/l).....	29

**Figure 22 :** Variation de l'entropie  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$ (mg/l) ..... 31

**Figure annexe :**

**Figure 1:** Classification des isothermes d'adsorption d'après Gill *et al.* (1960) In Slasli (2002)

## Liste des tableaux :

<b>Tableau 1</b> : propriété physiques du charbon activé (Anonyme, 2006).....	3
<b>Tableau 2</b> : Types de pores .....	4
<b>Tableau 3</b> : les énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption (Keleşoğlu, 2007) .....	14
<b>Tableau 4</b> : Les paramètres de modèle de pseudo-second ordre de .....	16
<b>Tableau 5</b> : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquat (CAG) .....	17
<b>Tableau 6</b> : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur le CAG à $C_0=50$ mg/l. ....	24
<b>Tableau 7</b> : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur le CAG à $C_0=100$ mg/l.....	24
<b>Tableau 8</b> : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur le CAG à $C_0= 200$ mg/l.....	25
<b>Tableau 9</b> : les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à $C_0= 400$ mg/l .....	26
<b>Tableau 10</b> : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à $C_0= 500$ mg/l .....	26
<b>Tableau 11</b> : Récapitulatif des valeurs de $\Delta H^\circ$ .....	28
<b>Tableau 12</b> : Récapitulatif des valeurs de $\Delta S^0$ .....	30
<b>Tableau 13</b> : Comparaison entre différentes études .....	32
<b>Tableau 14</b> : Comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur les deux matrices.....	32
<b>Tableau annexe :</b>	
<b>Tableau 1</b> : Récapitulatif des essais en batch de l'adsorption du cadmium sur le CAG.	



## Liste des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>	<b>Dimension</b>
1/n	Exposant de Freundlich	-
$\Delta G^0$	L'enthalpie libre de Gibbs	kJ/mol
$\Delta H^0$	L'enthalpie	kJ/mol
$\Delta S^0$	L'entropie	J/ (mol.K)
$C_0$	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
F	Rendement	%
$K_{2P}$	Constante cinétique de pseudo second ordre	mg/.mn <sup>-1</sup>
$K_d$	Coefficient de distribution	l/g
$K_f$	Constante de freundlich	mg/g
$K_L$	Constante de langmiur	l/mol
$K_T$	Constante de Temkin	l/mg
$Q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre	g/g
$Q_m$	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
$R^2$	Coefficient de corrélation	-
$Q_t$	Quantité adsorbée à un temps t	mg/g
T	Température	°C ou K
t	Le temps de contact	mn
$t_{ref}$	La plus grande durée basée sur les expériences de la cinétique	mn

## Liste des acronymes

Symbole	Définition
ARE	Average Relative Error (erreur relative moyenne)
Cd <sup>2+</sup>	Cadmium
CAG	Charbon actif en grain
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
Fig	Figure
HYBRID	Hybrid Error Function
g	Gramme
K	Kelvin
l	Litre
pH	Potentiel hydrogène
Tab	Tableau
NSD	Normalized Standard Deviation (Ecart-type)

## Liste des formules

## Pages

(1)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) .....	12
(2)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) .....	13
(3)	Calcul du Ln de $K_d$ .....	13
(4)	Calcul de de $K_d$ .....	13

# *Introduction*

# Introduction :

Depuis le début du siècle, l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique) a été soumis à la pression croissante des activités industrielles et humaines dont les effets se sont fait rapidement sentir (Geffard, 2011).

Le développement de cette industrialisation a conduit à l'augmentation des teneurs en métaux lourds dans l'environnement, surtout aquatique. Ces métaux sont spéciaux du fait de leur persistance dans les différentes matrices qui constituent les mers et les océans (Igwe et Abia, 2006). En effet vingt métaux lourds sont classés comme étant toxiques et la moitié est émise vers l'environnement avec des quantités causant des risques majeurs pour la santé humaine (Kortenkamp *et al.*, 1996). Le cadmium est l'un des principaux métaux lourds qui causent des cancers, des dyspnées et des fibroses pulmonaires pour les humains (Sud *et al.*, 2008)

De ce fait, de nombreuses technologies ont été développées durant ces dernières années afin de pouvoir éliminer ces métaux des eaux usées. La plus importante étant la méthode de la coagulation/ floculation. D'autres méthodes chimiques incluent la précipitation, l'échange d'ions.... mais **l'adsorption** a reçu un intérêt considérable car c'est la technique qui a été la plus étudiée par les chercheurs (Chen *et al.*, 2000) pour le rendement élevé obtenu lors de l'élimination des métaux et du fait de son caractère sélectif vis-à-vis des adsorbants.

Les phénomènes d'adsorption interviennent dans les processus géochimiques gouvernant le transport des contaminants. Par ailleurs, les variations de température sont susceptibles d'influencer significativement leur comportement vis-à-vis de la surface des adsorbants, c'est pour cela que c'est l'un des paramètres les plus étudié dans la littérature, car elle se manifeste comme le paramètre influençant le plus la capacité d'adsorption (Cox *et al.*, 2005 ; Nasseem *et al.*, 2001 ; Mohan *et al.*, 2002, Ho, 2003 & Gupta *et al.*, 2004 *In* Ramesh *et al.*, 2005) et permet de mieux appréhender le devenir des éléments pollueurs dans l'environnement.

Bien qu'il existe plusieurs adsorbants qui sont utilisés, notre choix s'est porté sur le charbon actif pour évaluer l'influence de la température, car il reste l'adsorbant le plus commun qui est utilisé dans le traitement des eaux à travers le monde (Veli et Öztürk, 2005 ; Chen *et al.*, 2000) et ce, pour son degré élevé de réactivité avec le milieu extérieur et sa

grande surface d'échange (Zhang *et al.*, 2007). C'est aussi l'adsorbant le plus étudié par les scientifiques de par le monde (Christman et Minear, 1971 ; Hazourli *et al.*, 2007 ; Cagnon *et al.*, 2002 ; Sekirifa et Hadj-Mohammed, 2005).

Les paramètres thermodynamiques présentent les paramètres essentiels pour l'évaluation de la température qui permet la compréhension ultime du comportement du charbon vis-à-vis du cadmium, aussi, ils fournissent des perspectives pour pouvoir optimiser les mécanismes d'adsorption.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui consiste en l'étude des paramètres thermodynamiques influençant la rétention du cadmium par un charbon actif commercial.

Pour répondre à cette problématique, on a déroulé ce mémoire en trois parties :

La première partie présente les différentes caractéristiques du charbon actif, l'étude du phénomène d'adsorption ainsi qu'une description détaillée des paramètres thermodynamiques influençant l'adsorption sur le charbon.

La deuxième partie résume les résultats expérimentaux des différents paramètres régissant l'adsorption et qu'on a obtenu lors du mémoire d'ingénieur.

La troisième partie est centrée sur les résultats des différents paramètres thermodynamiques qu'on a obtenues par un traitement mathématique des données à partir de plusieurs équations.

Enfin, en conclusion de ce travail un bilan est fait sur les points les plus importants qui découlent de ce travail.

# *Chapitre 1*

## *Synthèse documentaire*

## 1. Le charbon actif

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. Il fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante (Cardot, 2005), ces propriétés lui confèrent un grand pouvoir adsorbant (tab 1). C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau (un mode de préparation alternatif, par activation chimique, existe également) (Slasli, 2002).

**Tableau 1** : propriété physiques du charbon activé (Anonyme, 2006).

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95% < 150 µm
Coefficient d'uniformité	1,6 à 1,8	
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5
Indice d'iode	600 à 1100 mg/L	600 à 1100 mg/L
Indice mélasse	Adsorption des petites molécules	
	Adsorption des grosses molécules	

L'adsorption par charbon actif en poudre (CAP) ou en grain (CAG) a été largement étudiée et utilisée comme prétraitement avant le procédé membranaire pour le traitement des eaux douces naturelles et des eaux usées. Il est aussi utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossible à éliminer par les traitements classiques.

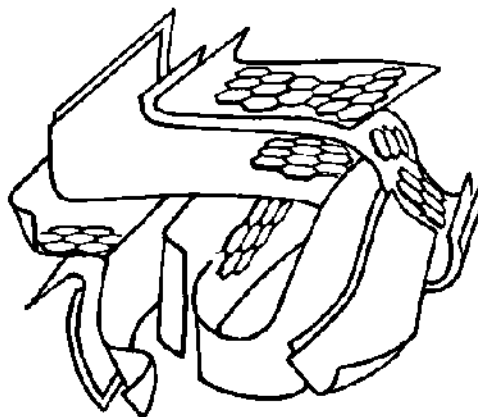
### 1.1. Texture du charbon

La texture du charbon est voisine de celle du graphite (Cookson, 1978 et De Laet, 1988). Elle se présente sous forme d'empilements de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers (Cardot, 2005). Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule du charbon.

Dubin *In* Cardot (2005) a classé les pores en 3 catégories différentes : macropores, mésopores et micropores (tab 2)

**Tableau 2** : types de pores

Caractéristiques	Macropores	Mésopores	Micropores
Le rayon moyen	entre 500 et 1000 A° et peut atteindre jusqu'à 20000 A°.	entre 18-20 A° et 500-1000 A°.	Leur rayon est inférieur à 18-20 A°.
La surface spécifique	0,5 à 2 m <sup>2</sup> /g, influence faiblement la capacité d'adsorption.	25 à 75 m <sup>2</sup> /g, montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.	95 m <sup>2</sup> /g de la surface spécifique. Leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.



**Figure 1** : représentation de la microstructure du charbon actif (Slasli, 2002)

## 2.2. Propriétés du charbon actif

### Propriété superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides/alcools telles que RCOOH et ROH. La nature des groupements basiques est mal connue.

Ces groupements définissent le caractère hydrophile et le potentiel électrostatique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires et une meilleure adsorption.

### Propriétés physiques

La capacité du charbon actif à retenir des molécules à faibles concentration découle de ses différentes caractéristiques (tab 01).



## 2. Processus de transfert des métaux traces

Les processus les plus importants du devenir et de la mobilité des éléments traces métalliques dans les sols, sont les transferts de la phase solide vers la phase liquide et inversement. Plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent au cours de ces transferts : l'échange ionique, l'adsorption spécifique sur les phases minérales, la complexation avec la matière organique, la précipitation et la co-précipitation.

### 2.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (D'Oliveira *et al*, 1990 In Ramesh *et al*, 2005). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (Bahnmann, 2004). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physiosorption.

**La chimisorption** : ce processus provient d'une réaction chimique qui est due à la formation d'une ou de plusieurs liaisons (ioniques ou covalentes) entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Cherikou, 2008). Elle se distingue par des énergies d'adsorption élevées dépassant les 80kJ/mol, et par des fixations irréversibles de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à des températures élevées et provoque ainsi une modification de la structure des molécules adsorbées.

Dans le cas de cette adsorption, le temps de rétention d'une substance est très long et seul la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée (adsorption en monocouche), la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physiosorption (Barka, 2008).

**La physiosorption** : lors de ce processus, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces de faible énergie (Van der Waals et interactions électrostatiques) pour les adsorbants ayant une structure ionique (Joseph, 2009). Du

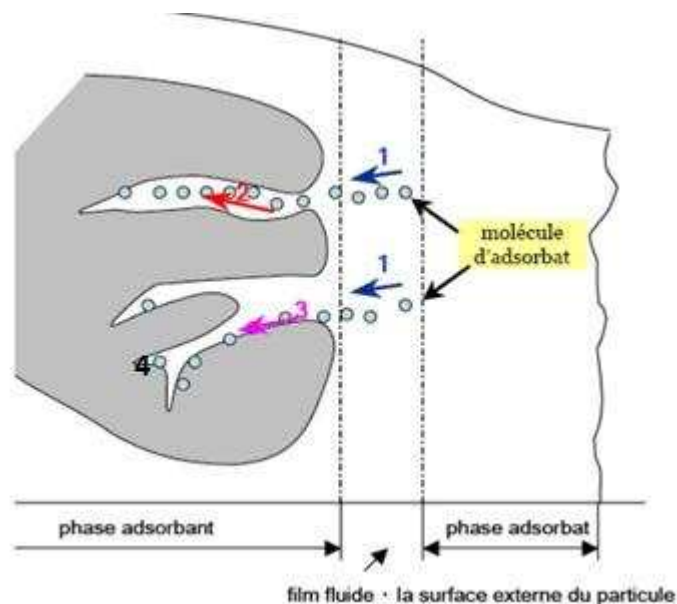
point de vue énergétique, la physiosorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol. Elle correspond à un processus réversible et ne conduit pas à une modification de la structure des molécules de l'adsorbat (Barka, 2004 *in* Aguedal, 2012).

Dans une telle adsorption, le temps de rétention est plus court qu'en chimisorption et les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches).

## 2.2. L'adsorption à la surface du charbon actif

Le transfert de la phase liquide contenant l'adsorbat vers la phase solide qui est le charbon actif se déroule en quatre étapes (fig 01) :

- Diffusion de l'adsorbat avec rétention à la surface du charbon actif.
- Diffusion extra granulaire de la matière. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse globale externe  $K_f$  (Berrached et Dahmoune, 2012) qui dépend de l'agitation du milieu qui augmente quand la granulométrie diminue (Cardot, 2005).
- Transfert intra granulaire de la matière qui est soit libre dans le liquide intraparticulaire soit lié à un site d'adsorption dans un site adjacent (Berrached et Dahmoune, 2012).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs du charbon, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure 2 :** les différents stades de l'adsorption (Boudoukhana, 2008)

### 2.3. Facteurs influençant l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

#### 2.3.1. Les facteurs liés à la structure de l'adsorbant

**La surface spécifique :** l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique (Edeline, 1998 *in* Errias, 2011).

**La porosité :** La porosité est liée à la répartition de la taille des pores elle reflète la structure interne des adsorbant microporeux (Ubago-Perer et *al.*, 2006 *in* Errias, 2011), de ce fait l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant (Bougdah, 2007).

#### 2.3.2. Facteurs liés aux caractéristiques de l'adsorbat

**La solubilité :** D'après la règle de LUNDENIUS (Tchbanoglous et *al.*, 2002 *in* Errias, 2011) : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.

**La Polarité :** Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

**La taille de la molécule :** Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle –ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

**L'orientation de la molécule :** L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

- **Facteurs liés au milieu :**

**Le pH :** est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté « effet direct » ainsi que sur l'adsorbant et sur le milieu liquide « effet indirect »

- Effet direct : le pH joue un rôle très important sur la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des phases de rétention, la désorption des

cations et l'adsorption des anions (Lions, 2004), ceci en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide et solide.

- Effet indirect : le pH influence fortement l'adsorption entre les particules et les éléments traces minéraux, car il détermine la charge de surface des particules solides (Evans, 1989).

**La température** : est étudiée ultérieurement dans la partie III.

**Les conditions d'oxydo-réduction** : elles peuvent influencer la mobilité d'un élément de manières différentes :

- *le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même* peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité (Lahmer, 2010).

- *Formation ou dissolution des phases porteuses de l'élément* : c'est la solubilisation des oxydes, des hydroxydes de fer et de manganèse en conditions réductrices et à pH acide.

- *Le changement d'état d'oxydation se liant avec l'élément pour former un complexe soluble.*

- *Le pH* est également influencé : des conditions réductrices ont tendance à entrainer une augmentation du pH alors que des conditions oxydantes le diminuent (Alloway, 1995).

#### **2.4. Avantages et inconvénients de l'adsorption**

L'un des principaux avantages de l'adsorption tient à la faible pollution que génère ce traitement sur le sol, dans l'air ou l'eau et à réduire son coût (Boudoukhana, 2008).

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physiosorption est une technique non destructive, elle trouve son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération des produits.

On retiendra comme inconvénient principal, la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation.

En ce qui concerne l'adsorption sur charbon actif elle peut devenir dangereuse et ce à cause d'un fort réchauffement d'où risque d'incendie.

# *Chapitre 2*

## *Matériel et méthodes*

## 1. Effet de la température et étude thermodynamique

### 1.1. Effet de la température sur l'adsorption

La température est une variable majeure dans le processus de l'adsorption. Elle définit la nature de l'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption et elle peut également influencer la capacité d'un matériau à adsorber.

En effet, la température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution (Larson *et al.*, 1995).

D'autre part, beaucoup d'études ont montré que cette augmentation peut entraîner une diminution de la quantité adsorbée d'où **le caractère exothermique** de la réaction d'adsorption.

Il est toujours intéressant d'effectuer les opérations d'adsorption à de basses températures afin d'augmenter le pouvoir de l'adsorption (Aguedal, 2012).

### 1.2. Définition de la thermodynamique

La thermodynamique étudie le passage d'un système d'un état d'équilibre (état initial) vers un autre état d'équilibre (état final). Ce passage est appelé transformation thermodynamique ou processus thermodynamique (Perrot, 2011).

Elle est basée sur une description microscopique de la matière et des phénomènes. Elle fait intervenir les constituants de la matière : atomes, molécules, ions, électrons,... ainsi que les lois fondamentales de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules.

## Méthodologie

### 1.3. La thermodynamique d'adsorption (aspect énergétique)

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption (Al Mardini, 2006).

D'une façon générale, le phénomène de l'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Ramesh *et al.*, 2005) qui peut être soit endothermique ( $\Delta H > 0$ ) soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

On distingue 3 chaleurs d'adsorption :

- La chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté
- la chaleur différentielle d'adsorption qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée.
- la chaleur isostérique d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant.

En effet, l'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu lors d'une physisorption. Elle peut conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités.

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat+adsorbant) à un état plus stable. De manière globale, l'adsorbat n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption et sa variation d'entropie est négligeable tandis que l'adsorbant se structure à la surface du solide et sa variation d'entropie est négative (phénomène exothermique). Cette enthalpie est généralement décomposée selon deux termes : un terme de sorption (adsorption ou désorption suivant l'opération étudiée) des molécules d'adsorbat sur la surface solide et un terme de condensation de ces mêmes molécules après adsorption (ou évaporation à la désorption).

### **L'enthalpie libre de Gibbs :**

La fonction **enthalpie libre G** a été introduite par Willard Gibbs. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction ( $\Delta G$ ) est la différence entre l'enthalpie libre des produits ( $G_{\text{complexe}}$ ) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ( $G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$ ), aux

coefficients stœchiométriques près. Ainsi une variation ou une transformation du système s'accompagne d'une variation de l'énergie de Gibbs (Errais, 2011).

$$\Delta G = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$$

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel (Gharbi, 2008) caractérisé par:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta G_{\text{ads}}$  : l'enthalpie libre de Gibbs relative à l'adsorption (kJ/mol).

$\Delta H_{\text{ads}}$  : l'enthalpie d'adsorption (kJ/mol).

$\Delta S_{\text{ads}}$  : l'entropie d'adsorption (J/mol.K).

T : température absolue (°K).

Dans le cas d'une réaction d'adsorption des molécules de surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes :

Un terme **d'enthalpie (H)** : l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H$  représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une molécule. Elle est liée dans le cas d'un adsorbant microporeux, à la dimension et la géométrie des pores (Jagiello et al, 1996). Par ailleurs, elle influence la dépendance en température de l'adsorption ainsi que l'énergie requise pour la régénération de l'adsorbant (Ramirez et al, 2005). Elle revêt un intérêt à la fois fondamental et pratique.

Et un terme **d'Entropie (S)** : le mot entropie vient du grec et a été inventé par Clausius vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Il signifie retour en arrière.

Il fallut attendre les travaux de Boltzmann et Gibbs à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle pour obtenir une interprétation statistique de l'entropie qui sera définie par la mesure du désordre du système (liquide, solide, gazeux) au niveau microscopique (Lorenceanu et Restagno, 2003).

D'une autre manière, elle exprime aussi la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'enthalpie peut être aussi exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln (a_{\text{complexe}}/a_{\text{site libre}})$$

$\Delta G^\circ$  = variation d'enthalpie libre standard

$R = 8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K}^{-1})$

$T$  = température absolue (K)

$a$  = activité ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

Négative en début de réaction,  $\Delta G$  devient nulle quand l'équilibre est atteint et  $\Delta G^\circ$  peut être exprimée par la relation suivante que Langmuir a établi en s'aidant de la modélisation des isothermes d'adsorption et qui exprime le lien entre la constante  $K_d$  et les grandeurs thermodynamiques:

$$\Delta G^\circ = - RT \cdot \ln (K_d) \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln(K_d) = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \dots\dots\dots (3)$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln (K_d) = f (1/T)$

Quand  $\Delta G^\circ < 0$  (ce qui implique  $K_d > 1$ ), la réaction d'adsorption est spontanée.

$K_d$  est une constante d'équilibre standard qui caractérise l'adsorption.

$K_d$  représente aussi le **coefficient de distribution** d'une molécule entre une phase dissoute et une phase particulaire. Il est déterminé opérationnellement par la mesure de la concentration de l'élément considéré dans la phase dissoute après filtration et la phase particulaire recueillie sur un filtre. Le  $K_d$  est le rapport entre ces deux mesures (Ifremer). Il représente aussi la variation du partage solution-solide d'un élément en fonction de sa concentration totale dans un système maintenu constant (Muller, 2006).

Il peut être calculé par l'équation suivante :

$$K_d = Q_e / C_e \dots\dots\dots (4)$$

Où :

$Q_e$  : représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : représente la quantité résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l)

D'une façon générale, l'enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption (200 kJ/mol et 20 kJ/mol respectivement). A l'exception de quelques cas, la chimisorption est exothermique. Si la valeur de l'enthalpie est plus petite que -25 kJ/mole, c'est une physisorption alors que si elle est plus petite que -40 kJ/mole, c'est une chimisorption (Keleşoğlu, 2007)

**Tableau03** : les énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption  
(Keleşoğlu, 2007)

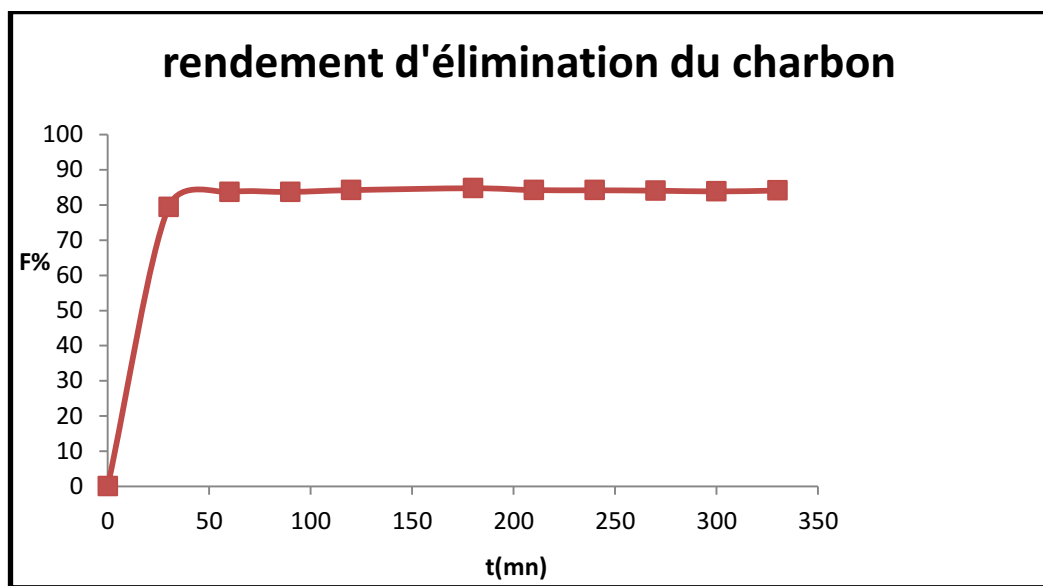
Interaction adsorbant adsorbat	Enthalpie (kJ/mol)		Type d'adsorption
	$-\Delta H^\circ$	$\Delta H^\circ$	
Liaison électrostatique	> 40	>200	Chimisorption
Interaction de dispersion et liaisons hydrogènes	8-40	-	Physisorption
Interaction dipôle-dipôle	< 8	< 20	Physisorption

## 2. Etude de l'adsorption du cadmium sur le charbon actif en grain

L'adsorption du cadmium s'est faite sur un charbon actif en grain commercial en utilisant un procédé en batch. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1 en annexe. L'analyse du taux de cadmium éliminé a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme de type AA40.

### 2.1. Cinétique d'adsorption

La figure 3 représente la quantité de charbon actif adsorbée en fonction du temps et ce à une température de 20°C.



**Figure 3** : Cinétique d'élimination de Cd sur le charbon actif en grain à 20°C et à  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ .

Les résultats obtenus nous permettent de constater que l'élimination du cadmium par le charbon est très rapide car le rendement d'élimination est de 83,46% avec un temps d'équilibre de 60 min. Ce rendement d'élimination correspond au minimum des teneurs en cadmium résiduel et donc au maximum d'efficacité de l'adsorption du cadmium.

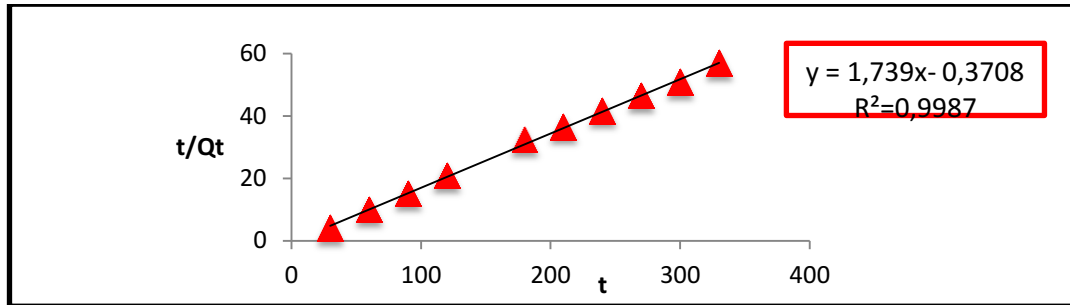
### Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétiques d'adsorption sont appliqués afin de déminer le plus représentatif.

D'après les résultats déjà obtenu le modèle de pseudo-second ordre de type 01 et le plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption du cadmium sur le

charbon avec le coefficient de corrélation  $R^2$  le plus élevés. et des NSD et ARE les plus faibles .

Le modèle est représenté dans la figure 4 et ces paramètres dans le tableau 4



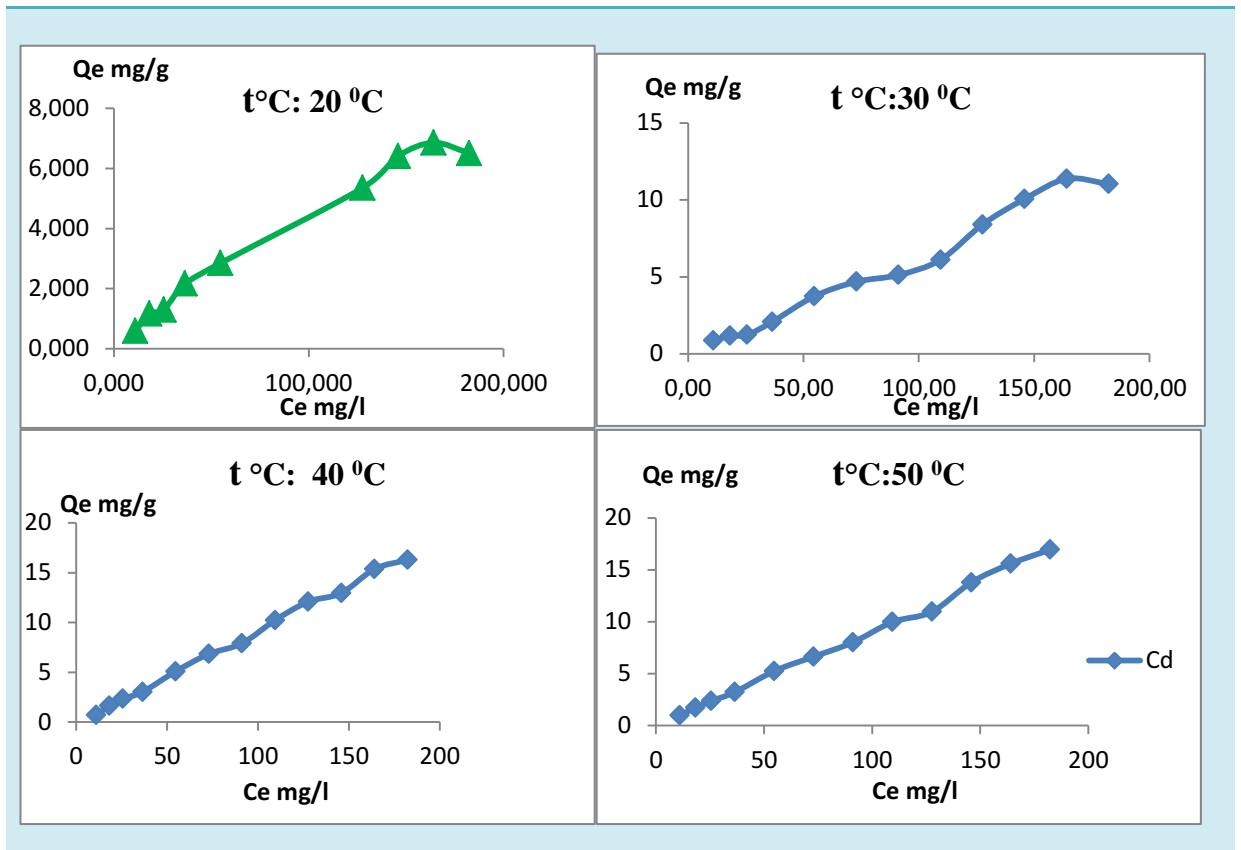
**Figure 4** : Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type pour le CAG

**Tableau 4** : Les paramètres de modèles de pseudo – second ordre.

Adsorbant	Pseudo premier-ordre type 01				
	$K_{2p}(\text{mg/g}.\text{min}^{-1})$	$Q_e (\text{mg/g})$	$H(\text{mg/g}..\text{min}^{-1})$	$R_w$	t ref(min)
CAG	-89,179	5,750	2948,913	$5,417 \cdot 10^{-5}$	360

## 2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont un outil important pour évaluer l'effet de la température sur le procédé de sorption. La figure 5 représente les isothermes d'adsorption du CAG à des températures allant de 20 à 50°C.

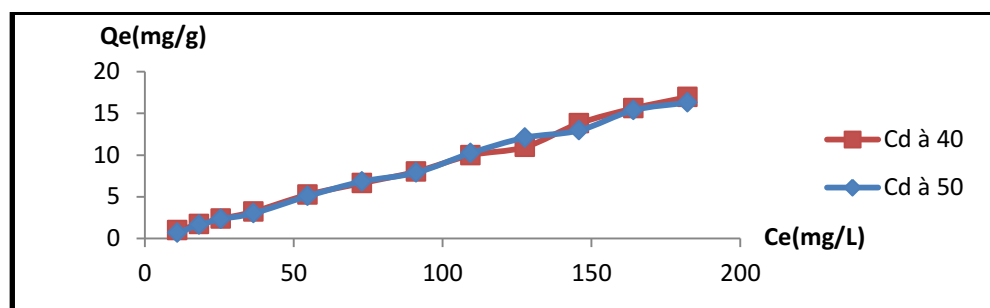


**Figure 05:** Isotherme d'adsorption du Cd sur le CAG (500 mg).

La figure 05 représente l'évolution de quantités adsorbées à différentes températures.

L'allure des isothermes obtenus à différentes températures rassemble à celle de type L selon la classification de Gill *et al.* (1960) (voir figure 1 en annexe).

L'augmentation de la température de 20°C à 50°C conduit à une amélioration modérée de la capacité d'adsorption mais le facteur d'optimisation est négligeable (figure 6).



**Figure 6:** Courbe présentant les isothermes d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> à 40°C et 50°C sur le CAG

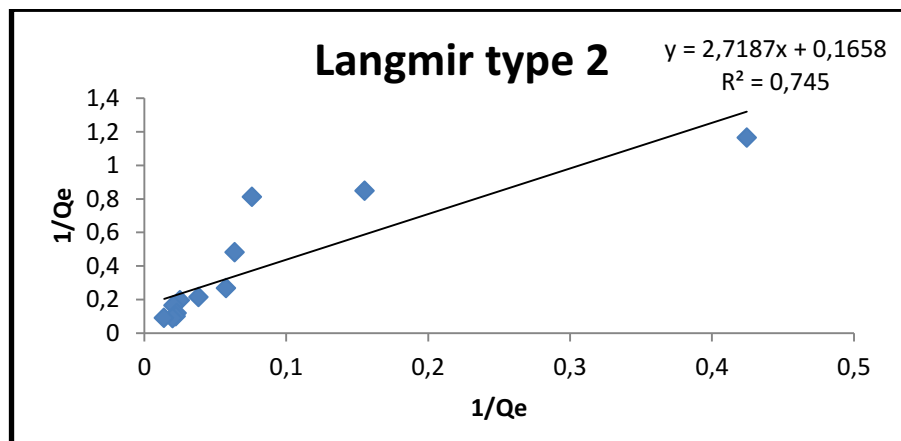
### La modélisation des isothermes d'adsorption :

Les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin sont les plus adéquats pour la modélisation des isothermes de rétention du cadmium sur le CAG. Ils sont représentés dans les figures 7 à 10.

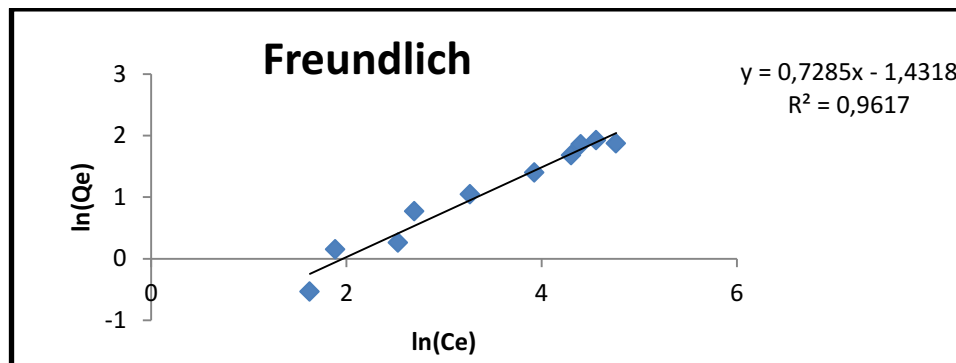
Leurs paramètres sont représentés dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (CAG).

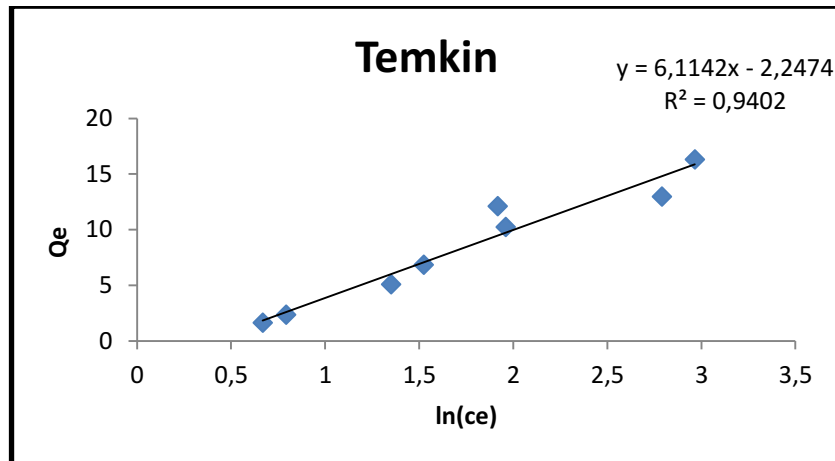
Isothermes	Modèles					
	Temkin		Freundlich		Langmuir Type 02	
	$Q_m$ (mg/g)	$K_T$ (L/mg)	$K_f$ (mg/g)	1/n	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mol)
20 °C	-	-	-	-	17,699	2,164
30 °C	-	-	0,130	1,067	-	-
40 °C	6,114	0,692	-	-	-	-
50 °C	-	-	-	-	29,499	48,137



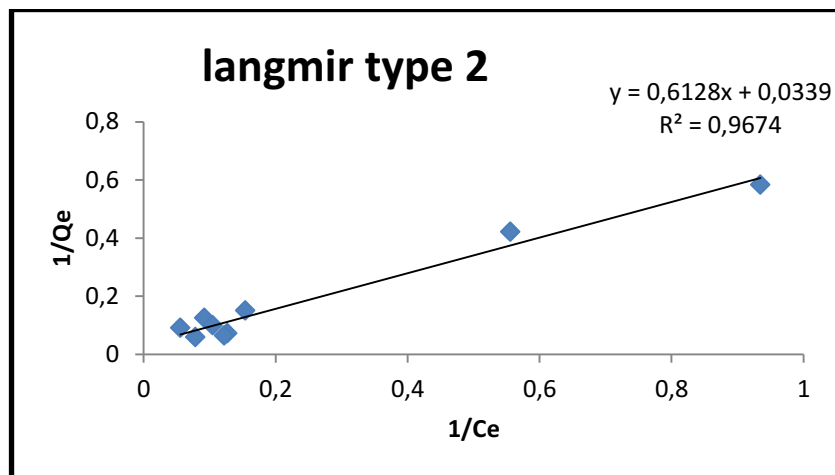
**Figure 7** : Représentation graphique du modèle de Langmuir à 20°C



**Figure 8** : Représentation graphique du modèle de Freundlich à 30°C.



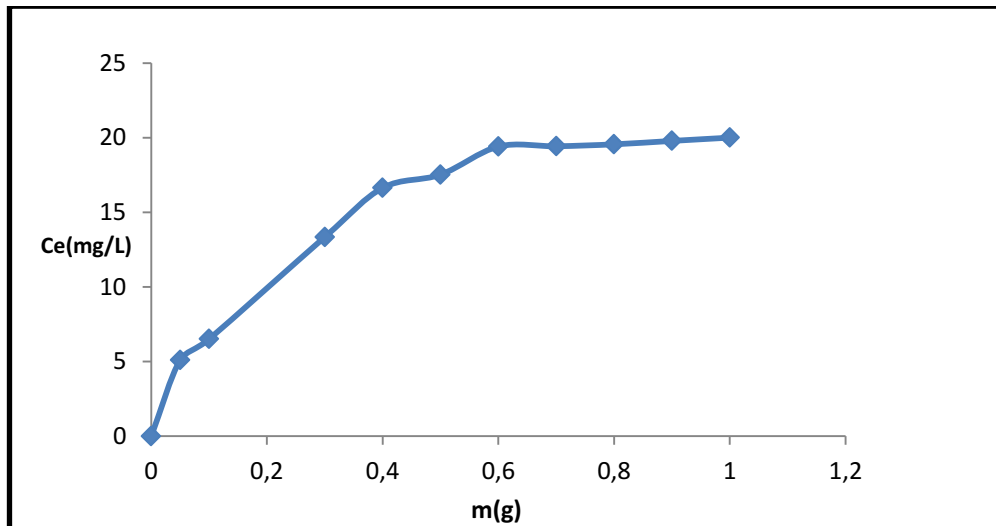
**Figure 9:** Représentation graphique du modèle de Temkin à 40°C.



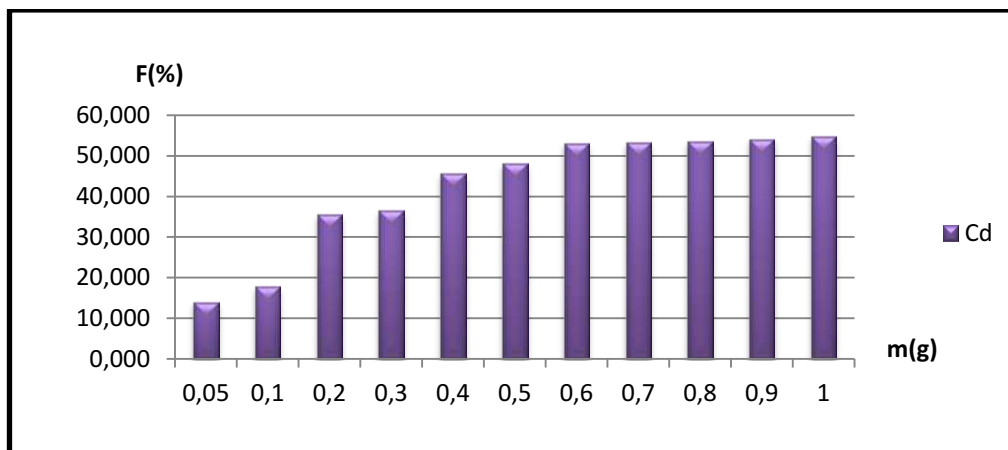
**Figure10 :** Représentation graphique du modèle de Langmuir type 02 à 50°C.

### 2.3. Influence de la quantité de CAG sur la rétention du cadmium

Les figures 11 et 12 représentent respectivement les quantités de cadmium éliminées pour des doses variables du CAG et le rendement de fixation de ce métal.



**Figure 11 :** Quantités du cadmium éliminées pour des doses variables du CAG à  $t^{\circ}\text{C} = 20^{\circ}\text{C}$  et  $C_0 = 100\text{mg/l}$ .

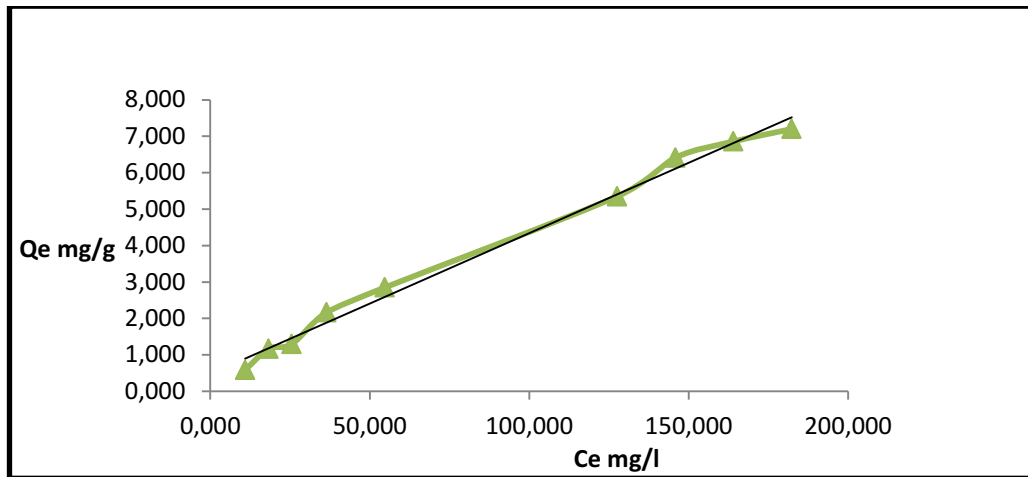


**Figure 12 :** Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de CAG.

Les figures montrent qu'il y a une proportionnalité entre les quantités adsorbées de  $\text{Cd}^{2+}$  et la concentration de l'argile jusqu'à la stabilité et l'apparition d'un palier.

#### 2.4. Influence de la concentration initiale du $\text{Cd}^{+2}$ sur la rétention

Pour évaluer cet effet le tracé des quantités du cadmium adsorbé sur le CAG en fonction des différentes concentrations métalliques a été effectué. (fig 13).

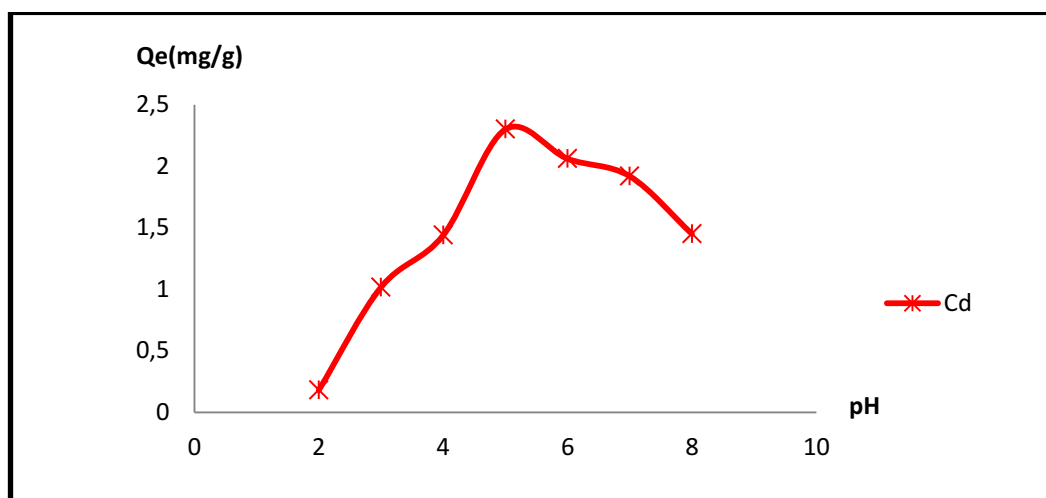


**Figure13 :** Evaluation des quantités adsorbé du  $\text{Cd}^{+2}$  sur le CAG en fonction de la concentration métallique initiale à  $20^{\circ}\text{C}$ .

La figure montre une proportionnalité dans l'augmentation des quantités du cadmium adsorbée et la concentration de la solution polluante dans la fourchette des concentrations utilisées.

## 2.5. Influence du pH sur la rétention du cadmium

L'Evaluation de la capacité d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur le CAG en fonction du pH des solutions utilisées est représentée dans la figure 14.



**Figure14:** Evaluation de la capacité d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur le CAG en fonction du pH des solutions utilisées

On remarque que dans la gamme des pH acides l'adsorption est minimale et atteint un maximum d'adsorption à pH=5 avec un rendement de 62,96%.

Quand le pH augmente au-delà de 5, il y a une diminution de l'adsorption.

# *Chapitre 3*

## *Résultats et discussions*

## V. Etude thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur le charbon

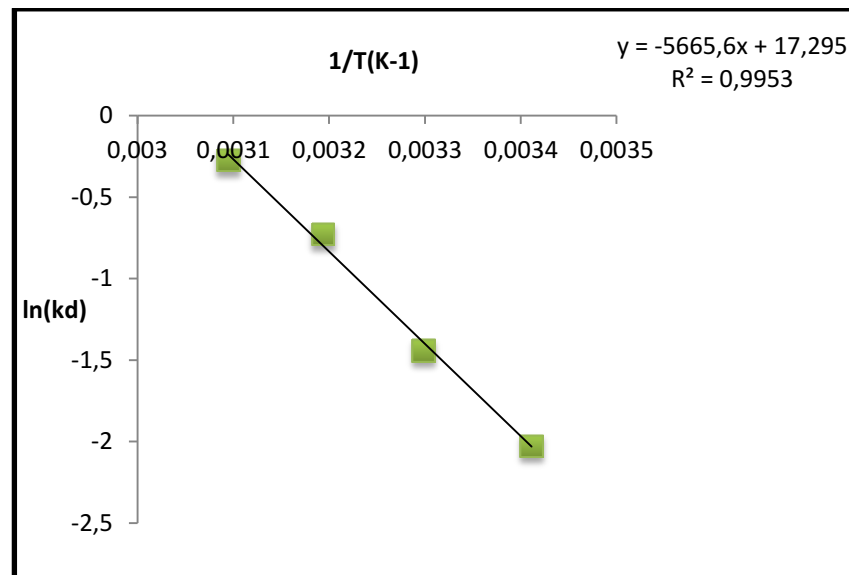
Les changements de réactions pouvant se produire au cours du processus d'adsorption peuvent être estimés par l'étude thermodynamique du système.

Pour cela on a déterminé les paramètres thermodynamiques afin de pouvoir qualifier l'adsorption du cadmium à la surface du charbon actif en grain. Dans un premier temps on a procédé au calcul du coefficient de distribution  $K_d$  qui va nous permettre d'obtenir l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol), l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption  $\Delta S^\circ$  (kJ/mol.K<sup>-1</sup>) respectivement à partir des équations 02, 03, 04 et en s'aidant du tracé des droites de  $\ln(K_d) = f(1/T)$ .

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 6 à 10 et ce, selon la variation des concentrations initiales utilisées de la solution polluante.

Les paramètres thermodynamiques déterminés dans ce cas correspondent aux paramètres standards de la thermodynamique et non pas aux paramètres totaux.

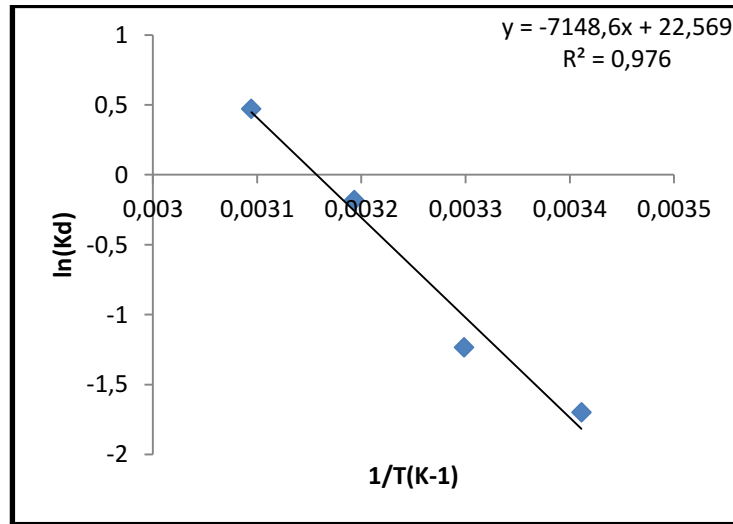
Les figures 15 à 19 sont représentatives de la variation de  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température pour différentes concentrations  $C_0$  :



**Figure 15:** Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à  $C_0 = 50$  mg/l.

**Tableau 6 :** les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur le CAG à  $C_0=50$  mg/l.

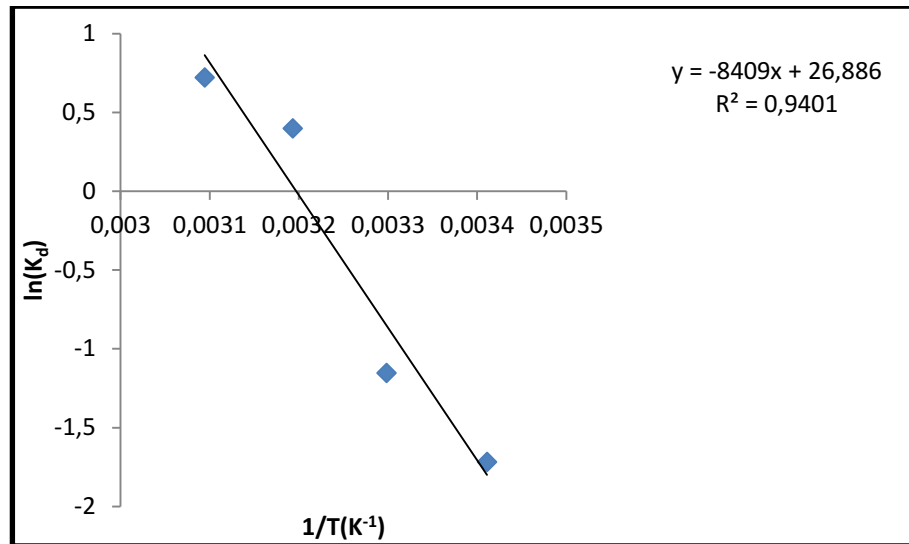
T (K)	$C_e$	$Q_e$	$K_d$ (l/g)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)	$R^2$
293,15	6,44	1,179	0,1318	4,9381	47,1037	143,7906	0,9953
303,15	6,59	1,164	0,2373	3,6253			
313,15	1,95	1,628	0,4842	1,8877			
323,15	1,07	1,716	0,7619	0,7304			



**Figure16 :** Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à  $C_0 = 100$  mg/l.

**Tableau 7 :** les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur le CAG à  $C_0=100$  mg/l.

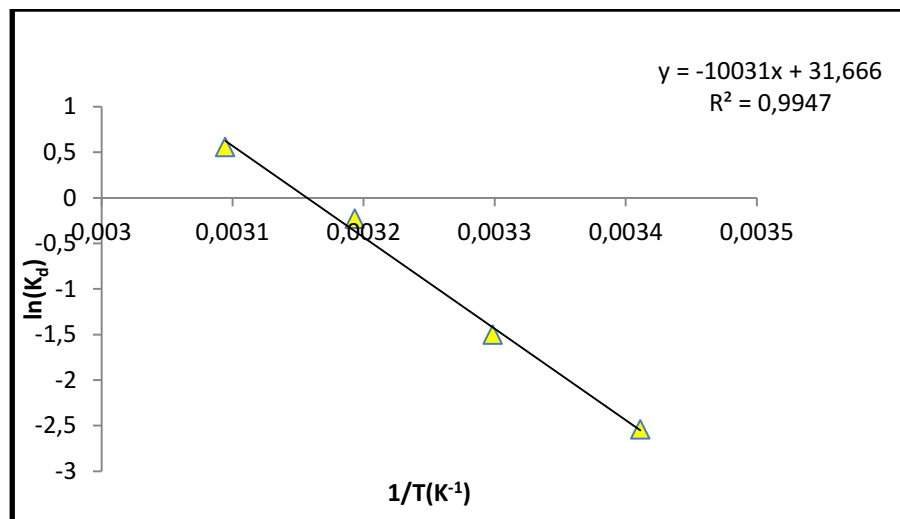
T (K)	$C_e$	$Q_e$	$K_d$ (l/g)	$\Delta G^\circ$ (Kj/mol)	$\Delta H^\circ$ (Kj/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)	$R^2$
293,15	15,7	2,076	0,1830	4,1380	59,4334	187,6386	0,976
303,15	10,83	2,57	0,2912	3,1093			
313,15	6,24	3,022	0,8348	0,4698			
323,15	4,23	3,223	1,6037	-1,2690			



**Figure17** : Variation de la constante de distribution de l’adsorption en fonction de la température à C<sub>0</sub> = 200 mg/l.

**Tableau 8**: les paramètres thermodynamiques de l’adsorption du cadmium à 200 mg/l.

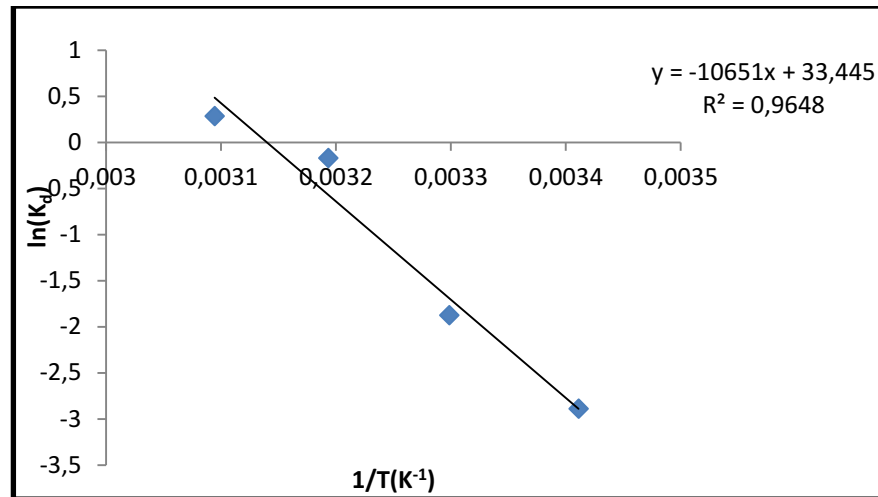
T (K)	C <sub>e</sub>	Q <sub>e</sub>	K <sub>d</sub> (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	R <sup>2</sup>
293,15	26,11	4,681	0,1792	4,1890	69,9124	223,5302	0,9401
303,15	26,7	4,622	0,3154	2,908			
313,15	4,59	6,833	1,4886	-1,0359			
323,15	6,51	6,641	2,0543	-1,9342			



**Figure18** : Variation de la constante de distribution de l’adsorption en fonction de la température à C<sub>0</sub> = 400 mg/l.

**Tableau 9:** les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 400 mg/l.

T (K)	C <sub>e</sub>	Q <sub>e</sub>	K <sub>d</sub> (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	R <sup>2</sup>
293,15	45,25	10,059	0,0785	6,2016	83,3977	263,271	0,9947
303,15	81,7	6,414	0,2223	3,7899			
313,15	16,3	12,95	0,7947	0,5981			
323,15	7,9	13,794	1,7461	-1,4975			



**Figure19 :** Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température à C<sub>0</sub> = 500 mg/l.

**Tableau10 :** les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 500 mg/l.

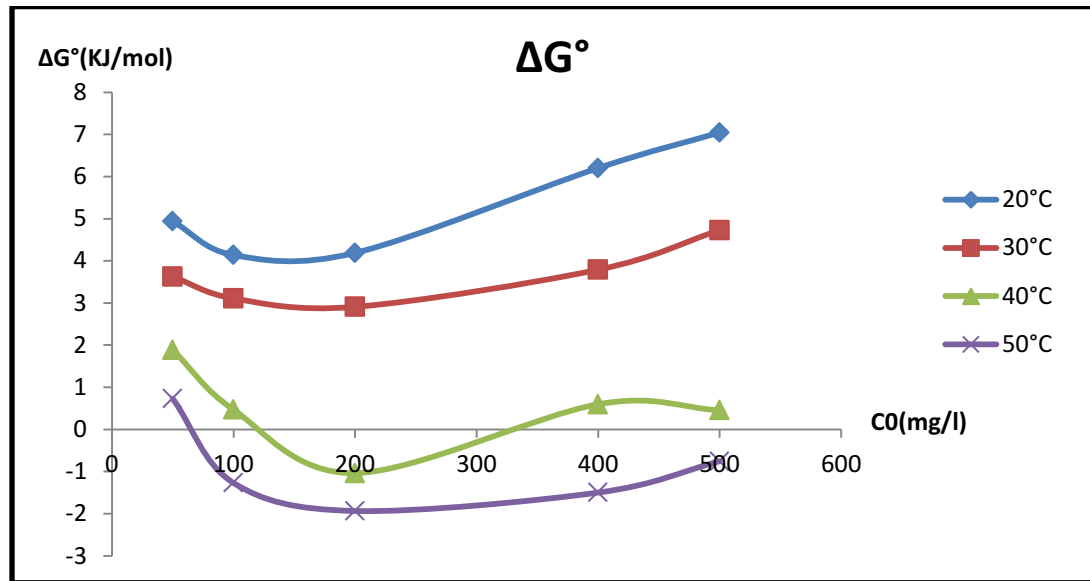
T (K)	C <sub>e</sub>	Q <sub>e</sub>	K <sub>d</sub> (l/g)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (J/mol/K)	R <sup>2</sup>
293,15	72	11,03	0,0555	7,0448	88,5524	278,0617	0,9648
303,15	117,2	6,5102	0,1531	4,7283			
313,15	19,4	16,29	0,8397	0,4548			
323,15	12,8	16,95	1,3242	-0,7545			

### V.1. Etude de l'enthalpie libre ΔG°

L'enthalpie libre est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée.

En effet il indique une adsorption spontanée lorsqu'il est négatif (ΔG° < 0), et non spontanée lorsqu'il est positif (ΔG° > 0).

La corrélation entre la concentration initiale  $C$  (mg/l) et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) relative à l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur le CAG est présentée dans la Figure 20



**Figure 20:** Variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$  (mg/l).

D'après les résultats obtenus à partir de la figure, l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale  $C_0$ . Cette proportionnalité est nettement démontrée à 20 et 30°C.

Expérimentalement d'après les résultats de  $\Delta G^\circ$  obtenus dans les tableaux précédents :

- L'adsorption est non spontanée à 20°C et 30°C pour toute la gamme de concentration.
- A 40°C, la réaction est non spontanée sur presque toutes les concentrations sauf à 200 mg/l où on obtient un  $\Delta G^\circ < 0$  ce qui nous fait dire que la réaction est spontanée
- A 50°C, on observe une spontanéité de la réaction sur les concentrations allant de 100 à 500 mg/l, et une non-spontanéité à 50 mg/l.

Ces observations montrent que le degré de spontanéité de l'adsorption du cadmium sur le charbon est faible voire nulle à 20 et 30°C, cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre le métal et sa matrice. Le processus de traitement

des eaux par adsorption est efficace aux basses températures (khelfani et keraghel, 2011) alors que dans notre cas elle se fait que si on chauffe l'effluent car elle est spontanée à 50°C. Dans un deuxième temps, il augmente avec l'augmentation de la température ce qui nous laissera penser qu'il y a une éventuelle endothermie qui se confirmera avec les valeurs de  $\Delta H^\circ$ .

Il est connu que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs entre l'adsorbant et les molécules de cadmium (Panday *et al.*, 1986).

Notons aussi que la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  est inversement proportionnelle avec la variation de la constante de vitesse de fixation  $K_d$ . Ceci confirme l'adsorption non spontanée aux températures où le cadmium présente de grandes valeurs de  $\Delta G^\circ$  qui sont positive. En effet, Azouaou *et al.* (2010) trouvent des  $\Delta G^\circ$  positifs lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur les grains de café non traités mais cela ne confirme pas que l'adsorption sur le cadmium est toujours non-spontanée car Lopez-Delgado *et al.* (1998) in Ramesh *et al.* (2005) trouvent pour toutes les températures de 20°C jusqu'à 50°C des valeurs de  $\Delta G^\circ$  négatives donc une adsorption spontanée y compris sur l'argile.

## V.2. Etude de l'enthalpie $\Delta H^\circ$

Selon sa variation, l'enthalpie qui est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique, indique une nature exothermique de l'adsorption quand  $\Delta H^\circ < 0$  ou une nature endothermique quand  $\Delta H^\circ > 0$ .

La  $\Delta H^\circ$  est un indicateur très important lorsqu'il y a changement dans un système isolé. Elle peut indiquer si on est devant une chimisorption ou une physisorption.

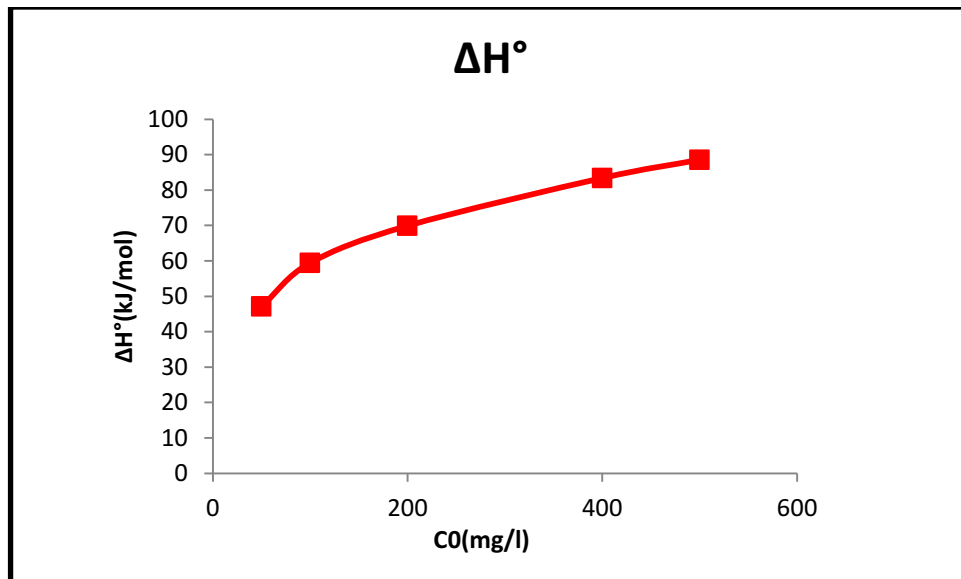
Le tableau qui suit représente un récapitulatif des  $\Delta H^\circ$  en fonction de la variation des concentrations initiales :

**Tableau11** : récapitulatif des valeurs de  $\Delta H^\circ$

$C_0$ (mg/l)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
50	47,103
100	59,433

200	69,912
400	83,397
500	88,552

La corrélation entre la concentration initiale  $C_0$  (mg/l) et l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (KJ/mol) relative l'adsorption du  $cd^{+2}$  sur le CAG est représentée dans la Figure 21



**Figure21** : Variation de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium  $C_0$  (mg/l).

D'après l'allure du graphique, on remarque qu'aux faibles concentrations, le  $\Delta H^\circ$  augmente fortement puis cette augmentation s'atténue aux concentrations élevées entre 400 et 500 mg/l, ceci peut s'expliquer par le fait que les sites actifs les plus énergétiques vont interagir lentement avec les molécules, impliquant des énergies d'interaction élevées donc une absorption de chaleur relativement importante suite à la formation de liaisons et ce avec l'augmentation de la concentration.

Aux grandes concentrations, il y a une forte interaction entre les molécules et les sites actifs ceci est dû à un dégagement de chaleur relatif à la spontanéité de la réaction.

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  qui sont représentées dans le tableau 11 sont toutes positives, ce qui démontre **la nature endothermique** du phénomène d'adsorption étudié. Yavuz *et al* (2003) In Ramesh *et al* (2005) ont travaillé sur l'adsorption de la kaolinite sur le  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ils trouvent respectivement ces valeurs

positives de l'ordre de 40,32 ; 36,73 ; 21,52 ; 37,27 ; 39,52(kJ/mol) alors que Azouaou *et al.* (2010) trouvent des valeurs de  $\Delta H^\circ$  négatives (-11,884kJ/mol) en ce qui concerne l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur le café ainsi que Gupta et Sharma (2002) In Ramesh *et al* (2005) avec un  $\Delta H^\circ = -85,94\text{kJ/mol}$  pour l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur des boues rouges.

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont toutes  $> 40$  kJ/mol, cette forte énergie mise en jeu prouve que l'adsorption est de **nature chimique** (Kelesoglu, 2007), cela est démontré par le fait que la cinétique de pseudo deuxième ordre, obtenue, est basée sur une capacité d'adsorption qui prévoit plutôt la validité de la chimisorption qui contrôle la cinétique (Wu *et al.*, 2004).

Ce dernier constat permet de dire que le phénomène d'adsorption se fait en monocouches.

### V.3.Etude de l'entropie

Selon sa variation, l'entropie permet de décrire le désordre au sein du système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive plus le désordre est important, et plus la réaction d'adsorption est défavorable. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus la réaction d'adsorption sera favorisée.

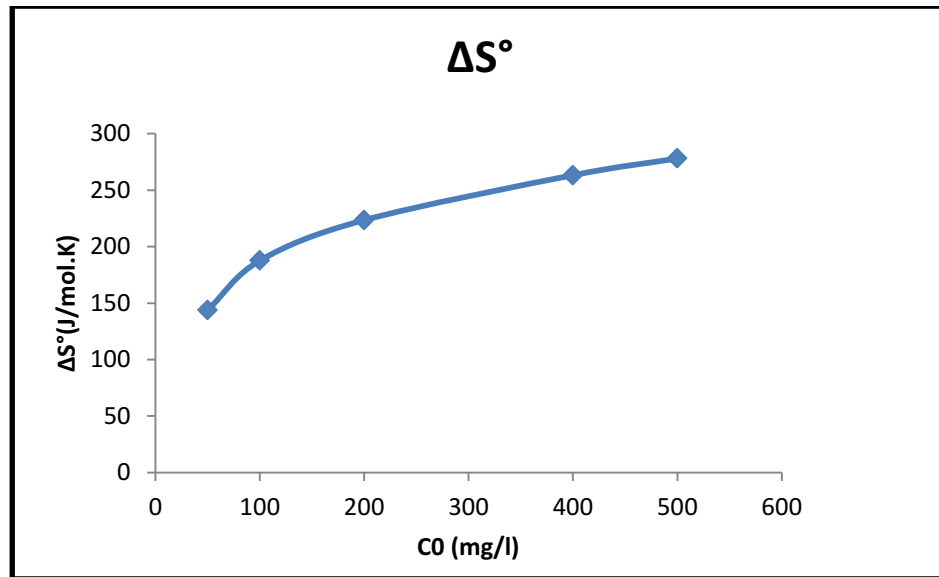
Le tableau ci-dessous récapitule les résultats de l'évolution de l'entropie avec la variation de la concentration initiale :

**Tableau12** : récapitulatif des valeurs de  $\Delta S^\circ$

$C_0$ (mg/l)	$\Delta S^\circ$ J/mol. $\text{K}^{-1}$
50	143,79
100	187,638
200	223,530
400	263,271
500	278,061

La corrélation entre la concentration initiale  $C_0$  (mg/l) et l'entropie  $\Delta S^\circ$  (J/mol. $\text{K}^{-1}$ ) relative à l'adsorption du  $\text{cd}^{2+}$  sur le charbon est représentée dans la fig

22



**Figure 22 :** Variation de l'entropie  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K<sup>-1</sup>) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$ (mg/l)

Selon la figure 22, de la même manière que  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  augmente d'une manière considérable pour les concentrations allant de 50 à 200 mg/l, puis marque une atténuation aux concentrations élevées entre 400 et 500 mg/l.

Ceci peut être expliqué par le fait que la compétition entre les ions métalliques qui cherchent à occuper les sites actifs disponibles au niveau du charbon augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui engendre une augmentation du désordre qui entraîne une perturbation et un déséquilibre du système qui est lié à la réaction endothermique de l'adsorption et à la déshydratation des ions métalliques pendant leur acheminement vers les sites actifs selon Kelesoglu (2007).

Les valeurs de  $\Delta S^\circ$  représentées sur le tableau 12 sont toutes positives et élevées ce qui nous permet de conclure l'important désordre du système et que la réaction d'adsorption est défavorable. De la même façon pour les  $\Delta S^\circ$ , Yavuz *et al* (2003) *in* Ramesh *et al* (2005) trouvent pour l'adsorption de la kaolinite sur le  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  respectivement ces valeurs 208, 101, 54, 107, 117 (J/mol.K<sup>-1</sup>), alors que Gupta et Sharma (2002) *in* Ramesh *et al.* (2005) trouvent une valeur négative de l'ordre de -210 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> concernant l'adsorption du cadmium sur les boues rouges.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la thermodynamique d'adsorption du cadmium sur différentes matrices ou l'adsorption de plusieurs polluants sur le

La matrice	Le polluant	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	Référence
Charbon actif	Cr <sup>6+</sup> (oxydé)	0,04	0,1	Al-othman et al (2012)
Charbon actif	Cr <sup>6+</sup> (inoxydé)	0,02	0,04	Al-othman et al (2012)
Tige de blé modifié	Cd <sup>2+</sup>	6,58	0,068	Zheng et al. (2007)
Boues haut fourneau	Cd <sup>2+</sup>	12,04	40	Perez et al. (1998) in Ramesh et al. (2005)
Café moulu	Cd <sup>2+</sup>	-11,884	-47,036	Azouaou et al. (2010)

charbon actif, dont quelques résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 13 :** comparaison entre différentes études.

Le tableau 14 représente une différence entre notre présente étude et celle d'une étude expérimentale faite dans le cadre de ce master sur le même contaminant (Cd<sup>2+</sup>) mais sur une autre matrice qui est une argile brute algérienne.

**Tableau 14 :** comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur les deux matrices.

Matrice	polluant	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.k)	Type d'adsorption
CAG	Cd <sup>2+</sup>	Non spontanée	endothermique	Désordre élevé	chimisorption
Argile brute	Cd <sup>2+</sup>	spontanée	exothermique	Désordre moindre	physiosorption

On peut constater à partir des tableaux 13 et 14 que l'adsorption du cadmium sur les différentes matrices ne se fait pas de la même manière.



*Conclusion*

## Conclusion

Notre étude avait pour but la qualification du phénomène d'adsorption du cadmium par l'étude des paramètres thermodynamiques sur le charbon actif en grain commercial.

En effet pour mieux comprendre ce phénomène qui influe sur la qualité de l'adsorption, une démarche a été entreprise pour réaliser cette étude qui consiste en une mise à profit des résultats obtenus lors de notre précédente étude et plus précisément les isothermes d'adsorption et l'influence de la température afin d'effectuer un bilan de l'étude thermodynamique.

L'obtention de l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), des valeurs de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) à partir de la relation établie par Langmuir et en s'aidant du tracé de la droite de  $\ln(K_d)$  en fonction de l'inverse de la température, nous a permis de quantifier les énergies qui s'échangent dans le système adsorbant-adsorbat et de faire connaître le type de sorption qui gouverne ce système.

De là on trouve que :

- Aux valeurs positives de l'enthalpie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  la réaction est non spontanée et ce à 20°C, 30°C et 40°C contrairement à 50°C où l'on trouve une valeur négative reflétant la spontanéité du phénomène.
- Les valeurs positives de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  indique que l'adsorption du cadmium est endothermique et qu'elle est de nature chimique car  $\Delta H^\circ > 40$  kJ/mol et donc elle est irréversible et se fait en monocouche.
- Les valeurs négatives de l'entropie montrent que le degré de désordre très élevé.

Pour conclure, le CAG utilisé dans notre étude est considéré comme non économique car il a besoin de chaleur pour son activation et pour donner de meilleurs rendements d'élimination vis-à-vis du cadmium.

Nous espérons qu'à partir de cette étude et de la précédente, nous avons pu donner un aperçu sur l'élimination du cadmium par un charbon actif en grain commercial ce qui nous permet d'essayer de modifier les performances de notre CAG afin de permettre des installations du procès d'adsorption et ce dans des conditions optimales.



# *Bibliographie*

**Aguedal, H. (2012).** Etude de la rétention du césium en milieu aqueux par un biosorbant. Mémoire d'ingénieur en Sciences de la Mer spécialité « environnement ». ENSSMAL. Alger : 123p.

**Alloway, B.J. (1995).** The mobilization of trace elements in soils. Biogeochemistry of trace element: contaminated soils, 3<sup>rd</sup> ed, Paris. R. Prost Ed: 133-145.

**Al Mardini, F. (2008).** Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers, France : 245p

**AL-Othman, Z.A., Ali, R., Naushad, Mu., (2012).** Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 184: 238-247.

**Anonyme (2006).** Traitement de potabilisation des Eaux de surface: Adsorption sur charbon actif. Rapport de la Société de gestion des eaux de Paris.

**Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., Mokaddem, H.(2010).** Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of hazardous materials, 184: 126-134.

**Bahnemann.(2004).** Photocatalytic water treatment: *solar energy* applications. Solar Energy, Vol. 77, N°5 : 445–459.

**Barka, N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat. Université IBN ZOHR. Agadir. Maroc : 197p

**Berrached, C., Dahmoune, B. (2012).** Rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute Algérienne : Etude comparative avec un charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur en Sciences de la Mer spécialité « environnement ». ENSSMAL. Alger: 115p

**Boudoukhana, H. (2008).** Impact des margines sur les eaux de oued Bouchtata (wilaya de Skikda). Mémoire de Magister en chimie, option : pollution chimique et environnement. Université du 20 août 1955. Skikda: 101p

**Bougdah, N. (2007).** Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite. Thèse de magister. Spécialité chimie. Université de Skikda : 106p.

**Cardot, C. (2005).** Les traitements des eaux, procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Technosup (les filières technologiques des enseignements supérieurs). Ed Ellipses. France : 248p.

**Chen, J.P., Wu, S. (2000).** Study on EDTA-chelated copper adsorption by granular activated Carbon. *Technology & Biotechnology*, 75:791–797

**Christman R.F, Minear R.A. (1971).** Organics in lakes. Organic compound in Aquatic Environments. Marcel Dekker. New York: 119-143.

**Cherikou, W., (2008).** Etude et analyse d'une machine frigorifique solaire. Thèse de Doctorat en sciences physiques. Université de Mentouri. Constantine : 197p.

**Cookson, J.T. (1978).** Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated Carbon. Carbon adsorption Handbook. Ed Ann Arbor Science. USA.

**Cox, M., El-Shafey, E., Pichugin, A.A. (2005).** Sorption of precious metals onto chemically prepared carbon from flax shive. *Hydrometallurgy*, 78: 137-144.

**De Laat, J. (1988).** Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques : Modèles sur le charbon actif en grain, interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat 3ème cycle de l'Université de Poitiers. France : 187p

**Evans, J.L. (1989).** Chemistry of metal retention by soil. *Envir. Sciences Technology*, 23 : 1046-1056.

**Errais, E. (2011)** Réactivité de surface d'Argiles naturelles étude de l'adsorption de colorant anionique, Thèse Doctorat. Université de Strasbourg: 210p.

**Geffard, O. (2011).** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de Doctorat en écotoxicologie de l'Université de Bordeaux I. France : 232p.

**Gharbi, N. (2008).** Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie : 163p.

**Hazourli, S., Ziati, A., Hazourli, A., Cherifi, M. (2007).** Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif. *Revue des énergies renouvelables, ICRES-07*: 187-192.

**Igwe, J.C., Abia, A.A. (2006).** A bio separation process for removing heavy metals from wastewater using biosorbent. *African journal of biotechnology*, 5: 1167-1179.

**Jagiello, I., Bandosz, T.J., Schwarz, IA. (1996).** Characterization of Microporous Carbons Using Adsorption at Near Ambient Temperatures. *Langmuir*, vol. 12 : 2837-2842.

**Joseph, O. (2009).** Etude du potentiel d'utilisation des résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de Doctorat en sciences de l'environnement industriel et urbain. Institut des sciences appliquées. Lyon. France publiée in Joseph, O., Rouez, M., Metivier-Pignon, H., Bayard, R., Emmanuel, E. et Gourdon, R. (2009). Anaerobic degradation of sugar cane bagasse for biogas production and enhanced adsorption capacities for heavy metals removal. *Environmental Technology*, vol. 13 :1371-1379.

**Keraghel, M., khelfani, D. (2011).** Etude de la valorisation d'une biomasse marine, *Posidonia oceanica*, en tant que biosorbant des ions métalliques  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  et  $Cd^{+2}$ . Mémoire d'ingénieur en sciences de la mer. Option Environnement. ENSSMAL. Algérie: 125p.

**keleşoğlu, S. (2007).** Comparative adsorption studies of Heavy metal ions on chitin and Chitosan biopolymers. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science, In Chemistry. Engineering and Science of Izmir Institute of Technology.

**Kortenkamp, A., Casadevall, M., Faux, S.P, Jenner, A.A., Shayer, R.O.J., Woodbrige, N. et O'Brien, P. (1996).** A role for molecular oxygen in the formation of DNA damage during the reduction of the carcinogen chromium by glutathione. *Archive of biochemistry and biophysics*, 329 : 199-207.

**Lahmar, N., 2010 :** Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu, et Cd en surface d'une matrice de type sédiment, Thèse Magister. ENSSMAL. Algérie: 157p

**Larson, S.A., Widegren, J.A., Falconer, J.L. (1995).** *Journal of Catalysis*, 157: 611-625.

**Lions, J. (2004).** Etude hydrogéochimique de la mobilité des polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentation, étude in situ et modélisation. Thèse de Doctorat. ENSM, Paris: 248p.

**Liuchun Zheng, Zhi Dang, Xiaoyun Yi, Hui Zhang. (2010).** Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk. *Journal of Hazardous Materials*, 176: 650-656.

**Lorenceanu, E., Restagno,F. (2003).** Thermodynamique : Aide-mémoire.Ed Dunod, Paris.

**Mohan, D., Singh, K.P., Singh, G., Kumar, K. (2002).** Removal of dyes from wastewater using flyash- a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res*, 41:3688-3695.

**Muller, J. (2006).** Étude du cycle biogéochimique du sélénium dans l'environnement. Thèse de doctorat. Université de Nantes, France : 256p.

**Naseem, R., Tahir, S.S. (2001).** Removal of  $Pb^{2+}$  from aqueous acid solutions using bentonite as an adsorbent. *Water Res*, 35: 3982-3994.

**Oguz, E. (2005).** Adsorption characteristics and the kinetics of the Cr (VI) on the *Thuja orientalis*, *Colloids Surf*, 252: 121–128

**Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N. (1986).** Use of Wollastonite for the Treatment of Cu (II) Rich Effluents. *Water Air Soil Pollution*, 27: 287–296.

**Perrot, O. (2011).** Cours de thermodynamique. Département génie thermique et énergie. I.U.T. Saint-Omer Dunkerque: 112p.

**Ramesh, A., Lee, D.J., Wong, J.W. (2005).** Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbent. *Journal of colloid and interface science*, 291: 588-592.

**Ramirez, D., Qi, S., Rood, M.J., Hay, KJ. (2005).** Equilibrium and Heat of Adsorption for Organic Vapors and Activated Carbons. *Environmental Science & Technology*, vol. 39: 5864-5871.

**Romero-Gonzalez, J., Peralta-Videa, J.R., Rodriguez, E., Ramirez, S.L., Gardearresdey, J.L. (2005)** Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. *J. Chem. Thermodyn*, 37: 343–347.

**Sekirifa, M.L., Hadj-Mohammed, M. (2005).** Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Sciences et Technologies*, B-N°23 : 55-59.

**Slasli, A.M. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théoriques et expérimentales. Thèse de doctorat de l'Université de Neuchâtel. France : 156p.

**Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. (2008).** Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution: a review. *Bioresource Technologies*, 99: 6017–6027.

**Veli, S., Öztürk, T. (2005).** Kinetic modeling of adsorption of reactive azo dye on powdered activated carbon and pumice". *Fresenius Environmental Bulletin*, 14 (3): 212-218, 2005.

**Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. (2004)** Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environmental Technology, Vol. 22: 721-729.

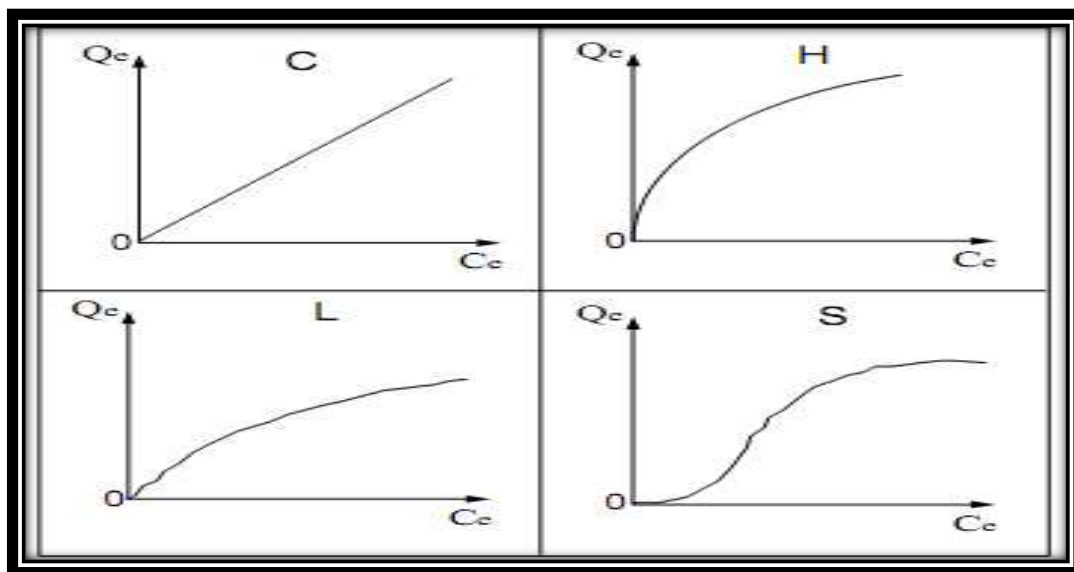
**Zhang, W., Chang, Q.G., Liu, W.D., Li, B.J., Jiang, W.X., Fu L.J. (2007).** Selecting activated carbon for water and wastewater treatability studies. Environ Prog. 26: 289-303.

*Sites internet:*

<http://envlit.ifremer.fr/infos/glossaire/k/kd>

*ANNEXES*

La figure 1 représente la classification des isothermes d'adsorption établie par Gill *et al* (1960).



**Figure 1** : Classification des isothermes d'adsorption d'après Gill *et al.* (1960) In Slasli, (2002).

**Tableau 1** : récapitulatif des essais en batch de l'adsorption du cadmium sur le CAG.

	Cinétique	Isothermes	$\Delta mB^*$	$\Delta pH^*$
Durée d'agitation	10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300, 360.	6h	6h	6h
Vitesse d'agitation (cps/min)	164	164	164	164
Quantité de CAG (mg)	500	500	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000	500
Volume solution (ml)	50	50	50	50
pH solution	$4 \pm 0,5$	$4 \pm 0,5$	$4 \pm 0,5$	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
$C_0$ métallique (mg/l)	100	30, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500	100	100
T (°C)	$20 \pm 0,2$	20, 30, 40, 50 $\pm 0,2$	$20 \pm 0,2$	$20 \pm 0,2$