



ELIMINATION DU MERCURE PAR LE CHARBON ACTIF

MERCURY REMOVAL BY ACTIVATED CARBON

MASMOUDI T., GUERGAZI S., ACHOUR S.

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface -LARHYSS-
Faculté des Sciences et de la Technologie Université de Biskra

toufik.masmoudi@univ-constantine3.dz

RESUME

Dans cette étude nous avons analysé expérimentalement l'adsorption du mercure (Hg^{2+}) en solution aqueuse sur le charbon actif en poudre. Différents paramètres ont été étudiés, comme, la cinétique d'adsorption, la variation de la concentration teneur initiale du mercure (Hg^{2+}) dans l'eau, la variation du pH et la variation de la masse du charbon actif. Les différents résultats obtenus montrent que le charbon actif pourrait constituer l'adsorbant le plus adéquat pour la rétention du mercure, la cinétique d'adsorption des ions Hg_2^+ a évoluée très rapidement avec le temps d'agitation et avec une quantité maximale de mercure adsorbée égale à $9,45 \text{ mg.g}^{-1}$. De plus on a enregistré que l'adsorption du mercure est un processus hautement dépendant du pH, plus la valeur du pH de la solution augmente, plus la capacité de rétention de mercure (Hg_2^+) se produit. Les résultats ont indiqué aussi que l'augmentation de la masse de l'absorbant conduit à une augmentation du rendement d'élimination du fait de la disponibilité de sites d'adsorption autant que la masse du charbon actif est importante, par contre on a enregistré une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant.

Mot clés : Mercure, Adsorption, charbon actif, cinétique d'adsorption, pH, concentration initiale

ABSTRACT

In this study we experimentally analyzed the adsorption of mercury (Hg^{2+}) in aqueous solution on powdered activated carbon. Various parameters were studied, such as the variation of the initial mercury (Hg^{2+}) concentration in water, the variation of pH and the variation of the activated carbon mass. The various results obtained show that activated carbon could be the most suitable adsorbent for mercury retention, the adsorption kinetics of the Hg^{2+} ions evolved very rapidly over the agitation time and with a maximum amount of mercury adsorbed equal to 9.45 mg. g⁻¹. It has been observed that mercury adsorption is a highly pH-dependent process; the higher the pH value of the solution, the more mercury (Hg^{2+}) retention capacity occurs. The results also indicated that the increase in sorbent mass leads to an increase in removal efficiency due to the availability of adsorption sites as much as the active carbon mass is significant, but there has been a decrease in adsorption capacity per sorbent mass unit.

Keywords: Mercury, Adsorption, activated carbon, adsorption kinetics, pH, initial concentration

INTRODUCTION

Le mercure est un élément toxique pour l'environnement. Il s'accumule graduellement dans l'environnement aquatique et atteint finalement le niveau de l'être humain à travers les chaînes alimentaires (principalement les poissons) causant divers maladies et troubles neurologiques.

Le mercure, connu depuis l'antiquité est présent dans le milieu naturel: roches volcaniques, les combustibles fossiles, association avec certains minerais (blende et pyrite par exemple), le minerai de mercure (cinabre). La toxicité du mercure dépend étroitement de sa forme chimique et de son état physique. Il est particulièrement toxique sous forme de vapeur de mercure, il est alors principalement introduit dans l'organisme par les voies respiratoires. Sous forme de sels de mercure avec présence d'ions Hg^+ ou Hg_2^+ , la principale voie d'introduction dans l'organisme dans ce cas est la voie digestive. Ou encore sous forme de composés organiques et particulièrement de méthyl ou diméthylmercure. Par conséquent, en raison des impacts catastrophiques de la présence de mercure dans l'écosystème et de ses conséquences potentiellement mortelles sur la santé, de nombreux règlements et directives stricts ont été adoptés concernant le contrôle des rejets de mercure dans l'environnement [1].

C'est pourquoi de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'élimination du mercure dans les milieux aqueux. Parmi ces nombreuses techniques utilisées citée par (Hadi et al, 2015), les précipitations (Blue et coll., 2010; Hutchison et coll., 2008; Matlock et coll., 2001), la coagulation (Henneberry et coll., 2011; Nansu-Njiki et coll., 2009), adsorption (Aguado et al., 2005; Antochshuk et Jaroniec, 2002; Bandaru et al., 2013; Cui et al., 2013; Di Natale et al., 2011; Li et al., 2011,2013; Mondal et al., 2013), échange d'ions (Anirudhan et al., 2008; Chiarle et al, 2000; Gash et coll., 1998; Lloyd-Jones et coll., 2004) ou une combinaison de ces méthodes (Barron-Zambrano et coll., 2004; Byrne et Mazyck, 2009).

Dans ce contexte, l'objectif de notre étude est de tester l'efficacité de la rétention du mercure sur le charbon actif en poudre en solution aqueuse. Pour aboutir à notre objectif, divers paramètres réactionnels seront pris en considération tels que: L'évolution des rendements d'élimination du mercure en fonction de la variation du temps de contact. L'effet de la variation de la teneur initiale du mercure, ainsi que la variation de la masse du charbon actif et l'effet de la variation du pH. Ces paramètres ont une grande importance dans le processus d'adsorption, toute modification de ces paramètres peut modifier considérablement l'efficacité de l'élimination du mercure. Par conséquent, une connaissance générale de l'effet de ces paramètres est essentielle à la conception d'installations appropriées de traitement des eaux résiduaires chargées de mercure.

MATERIELS ET METHODES

Préparation des solutions

Au cours de nos essais d'adsorption, nous avons préparé une solution mère de mercure de 10g/l, en utilisant le Nitrate de mercure(II) monohydraté $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ de masse molaire 342,62 g/mol. Ensuite nous avons dilué dans des proportions différentes dans l'eau distillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des ions Hg_2^+ . Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : $E \text{ (mv)} = f \text{ (concentrations en mercure)}$ à partir des dilutions successives de la solution mère des ions Hg_2^+ en eau distillée. Des solutions aqueuses de mercure en milieu tamponné ($\text{pH}=7 \pm 0,1$) sont utilisées également au cours des essais d'adsorption sur charbon actif en poudre.

Caractéristiques des milieux de dilution

Les essais d'adsorption ont été réalisés sur les solutions synthétiques en utilisant l'eau distillée pour la dissolution du polluant en question. L'eau distillée a une conductivité de 2 à 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH compris entre 5,66 et 6,36.

Charbon actif en poudre (CAP)

C'est un charbon commercialisé par le laboratoire de chimie Riedel-de Haen ayant une surface spécifique égale à 658 m^2/g et une granulométrie de 20 μm .

Dosage du mercure

Le dosage des ions Hg_2^+ dans les solutions testées a été fait par potentiométrie à l'aide d'une l'électrode sélective d'ions de mercure « ELIT 8251 Crystal membrane ». Les mesures ont été effectuées, en prenant 25 ml de l'échantillon et 25 ml de la solution tampon « HNO_3^- » 0,1 M.

Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont consisté à suivre les cinétiques d'élimination du mercure sur charbon actif en poudre (CAP). Les solutions ont été agitées sur des agitateurs électromagnétiques puis filtrées. Dans un second temps, nos essais ont pour objectif d'observer l'effet de la variation de différents paramètres réactionnels tels que la masse du charbon actif en poudre l'effet de la variation de la concentration initiale du mercure et la variation du pH de la solution aqueuse sur les rendements d'élimination du polluant (mercure). L'ensemble de nos essais ont été ajustés à un $\text{pH} = 7 \pm 0,1$. L'ajustement est effectué par l'acide chlorhydrique à 0,1 N et par la soude à 0,1 N.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cinétique des essais d'adsorption

L'évolution des rendements d'élimination du mercure dans la solution aqueuse en fonction du temps de contact est suivie pour une concentration initiale de 10 mg/l de mercure, une masse de charbon actif en poudre de 1 g (figure 1).

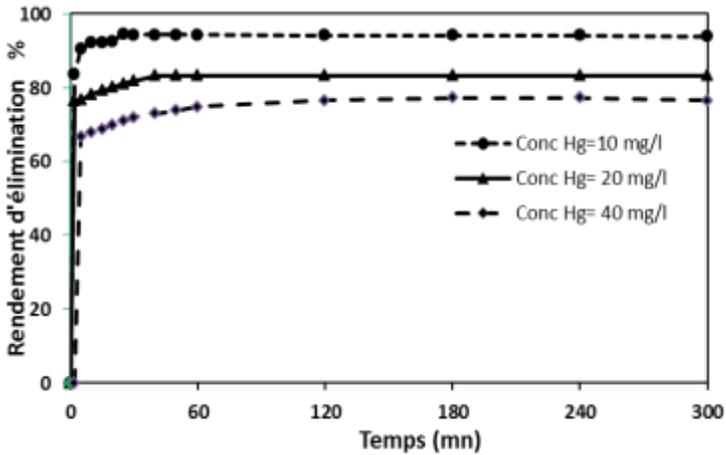


Figure 1 : Cinétiques d'adsorption du mercure [Hg]=10mg/l ; CAP=1g/l ; pH de la solution, 14°C

Les résultats obtenus reportés sur la figure 1 montrent que l'adsorption du mercure est conforme à une tendance générale selon laquelle le taux d'adsorption du mercure est très rapide au début en raison du grand nombre de sites vacants de groupes fonctionnels à la surface du charbon actif disponible pour les ions mercure. Ainsi les sites sont occupés au fil du temps, le taux d'adsorption est graduellement ralenti jusqu' à ce qu'un maximum soit atteint à l'équilibre pendant 25, 60 et 120 minutes pour des concentrations en mercure respectivement 10, 20 et 40 mg/l avec des rendements d'élimination de mercure de 94, 83 et 77 % respectivement. L'ensemble de nos résultats pourraient être expliqué par les travaux de (Budinova et al, 2008), ils ont abouti à une adsorption rapide du mercure de moins de 20 minutes pour atteindre l'équilibre sur des charbons activés préparés à partir de déchets antibiotiques et des cendres d'enveloppe de riz comme précurseurs. (Namasivayam et al, 1993) cité par (Hadi et al, 2015), ont signalé que le taux d'adsorption du charbon active provenant de la coque d'arachide traitée au bicarbonate était plus élevé que celui du charbon actif commercial. Ils attribuent ce taux d'adsorption élevé à une plus grande porosité et à la capacité d'échange d'ions de l'adsorbant, ce qui réduit le temps d'adsorption nécessaire pour obtenir un certain pourcentage d'élimination du mercure et donc une meilleure rentabilité.

Au vu de ces résultats, on peut signaler, que la légère diminution de la quantité de mercure adsorbée après le temps d'équilibre pourrait être expliquée d'une part par la saturation des sites d'adsorption du charbon actif en poudre et d'autre part, le relargage des ions Hg^{2+} par le charbon après le temps d'équilibre résulte

probablement de la nature physique des forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

Analyse de la courbe cinétique

Nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption du mercure sur le CAP sur la base de différents modèles, pour comprendre les mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu.

Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_e - qt) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$$

La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de l'adsorption du mercure sur le charbon actif en poudre par ce modèle est présentée sur la figure 2. Tandis que le tableau 1 présente les paramètres du modèle.

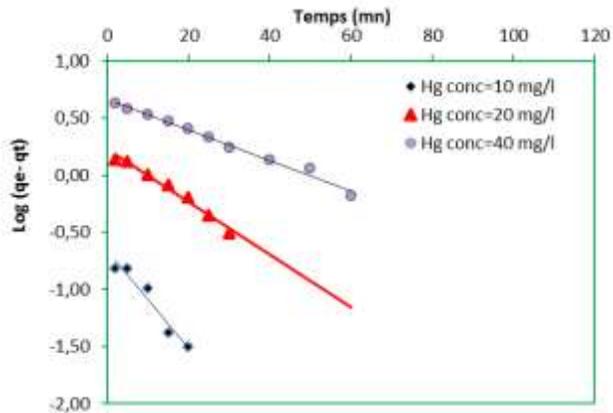


Figure 2 : Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP en eau distillée (pH non ajusté, Co = 10,20 et 40 mg/l, CAP=1g/l).

Tableau 1 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP en eau distillée ; CAP=1 g/l.

| Concentration of Hg ²⁺ (mg.l ⁻¹) | q _e expérimentale (mg/g) | Pseudo-first order model K ₁ (1/min) | q _e cal (mg/g) | coefficient de corrélacion R ² |
|--|---|---|------------------------------|---|
| 10 | 9,45 | 0,0185 | 4,58 | 0,9415 |
| 20 | 16,66 | 0,0100 | 4,58 | 0,9799 |
| 40 | 30,30 | 0,0058 | 4,59 | 0,9893 |

Le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales est expliqué par le non cohérence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental bien que le coefficient de corrélation est proche de 1.

Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

Ce modèle est donné par l'équation suivante [4] :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t$$

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

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \text{ (Ho et al, 1999)}$$

La constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenus en représentant la droite : $t / qt = f(t)$, où : $1/q_e$ est la pente de cette droite. La figure 3 présente les résultats obtenus.

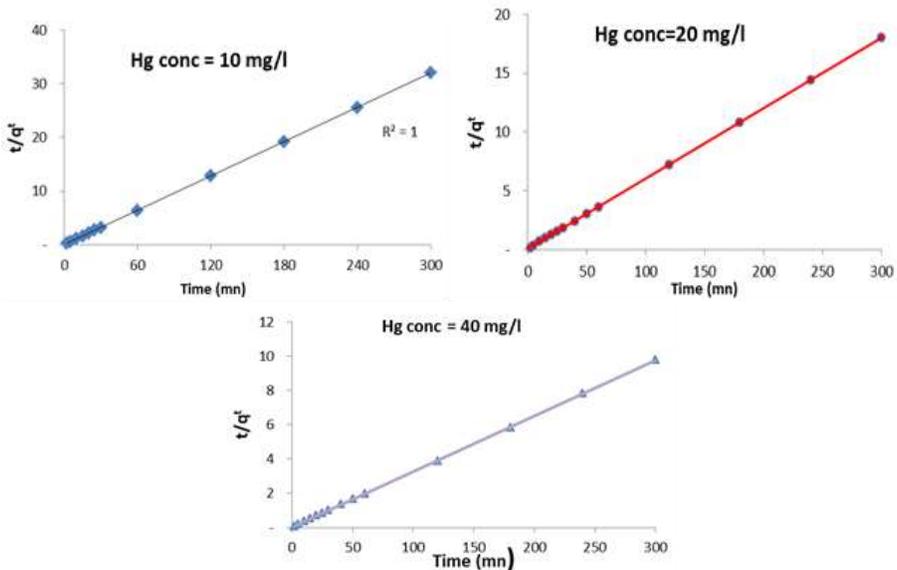


Figure 3 : Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP en eau distillée (pH non ajusté, CAP = 1 g/l).

Tableau 2 : Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP en eau distillée ; CAP=1 g/l.

| Concentration de Hg ²⁺ (mg.l ⁻¹) | q _e experimental (mg/g) | q _e calculé (mg.g ⁻¹) | Model Pseudo-second ordre K ₂ (g/min.mg) | coefficient de Correlation R ² |
|---|------------------------------------|--|--|--|
| 10 | 9,45 | 9.35 | 0.7476 | 1 |
| 20 | 16,66 | 16.67 | 0,1395 | 1 |
| 40 | 30,90 | 30,77 | 0.0302 | 0.9999 |

Au vu des résultats que nous avons présentés sur le tableau 2, il semble clairement que les données expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle, les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation (R²) est très proche de 1.

Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Pour pouvoir avoir une idée sur si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, Weber et Morris propose de porter la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite (figure 4). Cette étape est l'étape limitant si la droite passe par l'origine.

$$qt = k_{int}t^{\frac{1}{2}} + C_i$$

Avec qt : quantité adsorbée au temps t (mg/g),

T : temps (min),

K_{int} : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}) ;

C_i : ordonnée à l'origine (mg/g).

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe qt = f (t^{1/2}) sera linéaire.

D'après les résultats présentés sur la figure 4, on remarque que la droite ne passe pas par l'origine, ce qui nous renseigne que la diffusion du mercure dans les pores du charbon actif n'est pas la seule étape limitant la cinétique d'adsorption (Deng et al, 2015). Nous pouvons distinguer deux droites qui prouvent l'existence de deux étapes : La première étape représente la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape se déroule pendant les premières minutes d'agitation, et avec un taux d'adsorption élevé. La seconde étape, c'est la diffusion intraparticulaire

qui se caractérise par un ralentissement du pourcentage d'adsorption, c'est donc comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (Deng et al, 2015). Le tableau 3 présente les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du mercure sur CAP.

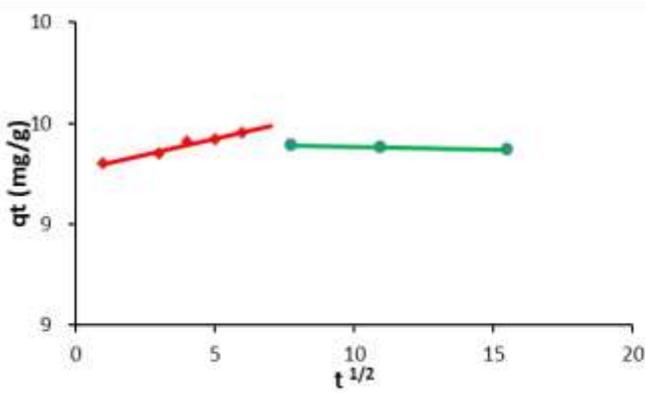


Figure 4 : Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAP en eau distillée, (pH non ajusté, Co = 10mg/l, CAP = 1 g/l).

Tableau 3 : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du mercure sur CAP eau distillée, Co= 10 mg/l; CAP=1 g/l).

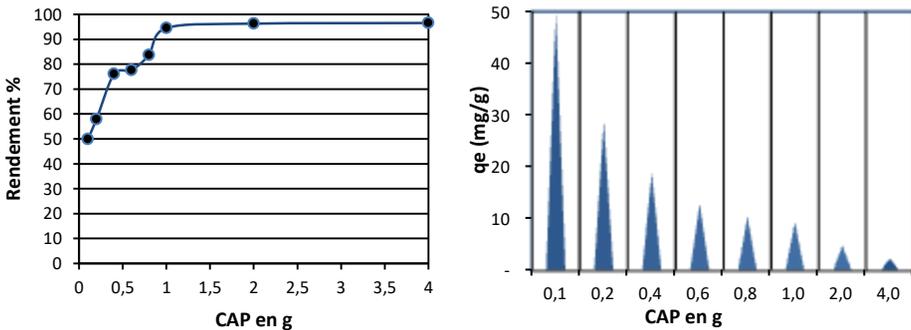
| Adsorbant | Etape | Diffusion intraparticulaire | | |
|-----------|------------------------|--------------------------------------|-----------|----------------|
| | | K_{int} (mg/g.min ^{1/2}) | Ci (mg/g) | R ² |
| CAP | 1 ^{ère} Etape | 0,0800 | 8,88 | 0,983 |
| | 2 ^{ème} Etape | 0,0058 | 9,49 | 0,953 |

Au vu des résultats, nous remarquons clairement que la vitesse diffusion k_{int} de la première étape est plus élevée que celle de la deuxième étape, ceci a été confirmé par les travaux de (Deng et al, 2015)], qui ont conclu que la vitesse de la deuxième étape est lente par rapport à la première étape.

L'adsorption du mercure se fait en deux étapes : d'abord, les sites tensioactifs sont impliqués dans le processus d'adsorption et, lorsque les sites de surface ne sont pas disponibles, les ions mercuriques doivent se diffuser dans les pores. Par conséquent, une combinaison de modèles pseudo et de diffusion doit être envisagée pour modéliser les résultats cinétiques de l'adsorption du mercure (Hadi et al, 2015).

Effet de la variation de la masse du charbon actif

L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption du mercure a été étudié en variant la masse entre 0,1 à 4 g/l dans des solutions de 1 litre. Les essais ont été réalisés en fixant la teneur initiale du mercure à 10 mg/l. Les résultats obtenus à l'équilibre apparaissent sur la figure 5 et montrent les rendements d'élimination du mercure en eau distillée.



**Figure 5 : Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) sur l'adsorption des ions mercure en eau distillée ;
Co = 10 mg/l ; pH non ajusté CAP= [0,1 – 4] g/l.**

Ces résultats révèlent que l'augmentation de la masse de charbon actif a entraîné une augmentation du rendement de rétention des ions de mercure avec l'augmentation de la masse introduite du charbon actif. Le rendement d'élimination des ions mercure augmente de 49,92 % à 94 % pour des masses de charbon actif en poudre introduites de 0,1 à 4 g/l. Cette augmentation dans les rendements d'éliminations des ions de mercure est expliquée par le fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du charbon actif en poudre augmente avec l'accroissement de la masse introduite de l'adsorbant. Des recherches bien documentées ont prouvé qu'une augmentation de la dose d'adsorbant à pH constant et à concentration constante d'adsorbat « mercure » a un effet positif sur l'élimination des polluants des eaux usées riche en mercure (Gupta et al, 2003 ; Namasivayam et al, 2001). Nos résultats pourraient être confirmés par les travaux qui ont bien confirmé que le pourcentage d'élimination du mercure est passé de 40 % à près de 100 % lorsque la dose d'adsorbant de la coque de ceiba pentandra est passée de 25 à 200 mg (Rao et al, 2009). En plus les travaux de (Wahi et al, 2009) ont montré qu'une augmentation de la dose d'adsorbant entraîne généralement une plus grande disponibilité d'une plus grande surface et d'un plus grand nombre de groupes fonctionnels pour l'échange d'ions dans le

système et conduit à une plus grande chimisorption et/ou physisorption ainsi qu'à un taux plus élevé d'élimination de l'adsorbat. Il est important de signaler que la capacité d'adsorption ne reflète pas, le pourcentage d'élimination du mercure que nous avons obtenu et qui est appréciable (figure 5). Nos résultats pourraient être confirmés par des nombreux travaux de recherche sur le mercure et qui ont abouti à des conclusions identiques sur le pourcentage d'élimination du mercure ainsi que leur capacité d'adsorption.

Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Pour suivre la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre, plusieurs modèles mathématiques d'adsorption qui ont été développés. Les résultats de nos essais ont été évalués sur ces modèles comme celui de Langmuir, de Freundlich.

Isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918):

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation suivante :

$$\frac{m}{X} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} x \frac{1}{C_e}$$

Le facteur adimensionnel R_L est calculé par :

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0}$$

Pour que nos résultats expérimentaux suivent le modèle de Langmuir, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe $\frac{m}{x} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$.

Cette droite nous permet de déterminer les paramètres q_m et b du modèle de Langmuir. Les données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Langmuir est présentée sur la figure 6.

Au vu des résultats présentés à la figure 6, on peut voir que les valeurs L_R se situent entre 0 et 1, ce qui reflète une adsorption favorable du mercure sur le charbon actif en poudre. L'augmentation de la teneur initiale en mercure entre 2 et 12 mg/l entraîne une diminution de la valeur L_R , ce qui signifie que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de l'adsorption (Djelloul, 2014).

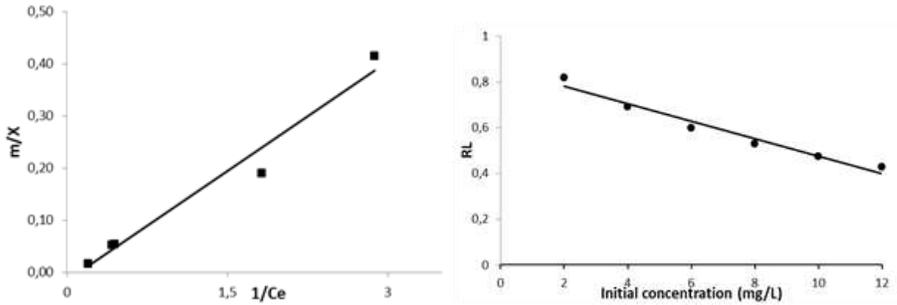


Figure 6 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du mercure sur CAP par l'équation de Langmuir ; évolution du paramètre Hall forme I [Hg²⁺] = 10 mg/l, pH non ajusté ; [CAP]=1 g/l

Isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906)

L'isotherme de Freundlich a également été utilisée pour l'adsorption du mercure. L'équation de Freundlich (1906) est donnée par :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log} kF + \frac{1}{nx \text{Log} C_e}$$

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe : $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ (figure7), avec, $1/n$ est la pente de la ligne ; $\text{Log } kf$ est l'ordonnée à l'origine.

L'applicabilité des modèles étudiés est démontrée par les coefficients de corrélation. Le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption expérimentale du mercure. Les valeurs de coefficient de corrélation obtenues ont été utilisées pour sélectionner l'isotherme appropriée. Il semble que l'isotherme de Langmuir peut être choisie parce qu'il a des capacités d'adsorption plus élevées et que les valeurs des paramètres de Langmuir Hall (R_L) (tableau 4) sont toutes comprises entre 0 et 1.

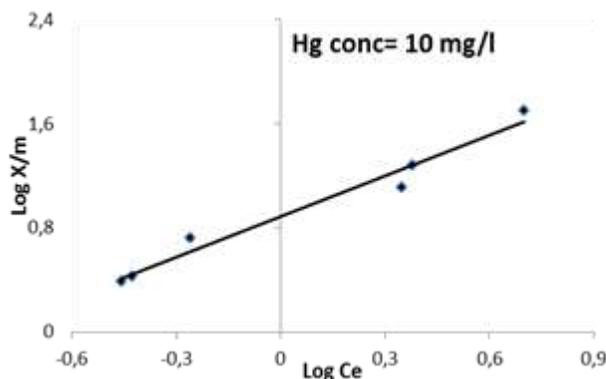


Figure 7 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du mercure sur CAP par le modèle de Freundlich ; $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, pH non ajusté, $[CAP]=1 \text{ g/l}$

Tableau 4 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour les ions (Hg^{2+})

| <i>Paramètres du modèle de Langmuir</i> | | | |
|---|----------|-------|-------|
| qm (mg/g) | b (l/mg) | R_L | R^2 |
| 64,10 | 0,112 | 0,473 | 0,989 |
| <i>Paramètres du modèle de Freundlich</i> | | | |
| n | Kf | R^2 | |
| 0,960 | 7,72 | 0,972 | |

Effet de la teneur initiale en mercure

Pour bien apprécier l'effet de la teneur initiale du polluant sur le pourcentage d'élimination du mercure, des expériences d'adsorption ont été effectuées avec des concentrations initiales variables. Pour cela, nous avons fixé la masse du charbon actif en poudre à 1g, et on a fait varier la concentration initiale du mercure dans une première gamme entre 2 à 14 mg/l puis avec des fortes teneurs en mercure entre 20 et 120 mg/l. A l'équilibre, les pourcentages d'élimination obtenus apparaissent dans la figure 8.

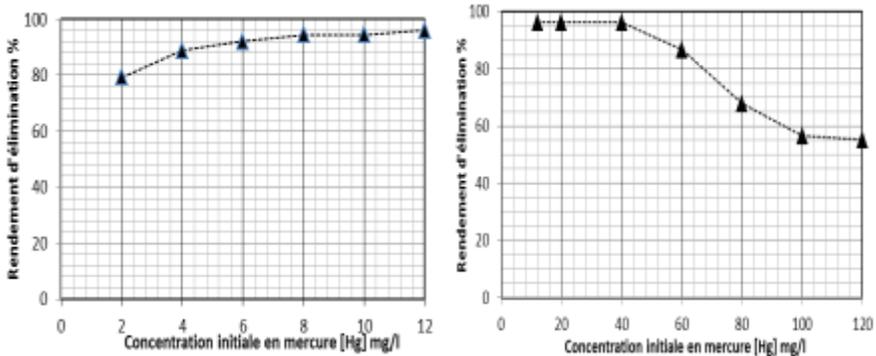


Figure 8 : Effet de la variation de la concentration initiale du mercure sur l'évolution du rendement d'élimination du mercure; CAP=1g/l ; pH non ajusté; temps de contact 25mn ; Co= [2-120] mg/l

Les résultats obtenus et présentés sur la figure 8, nous renseignent clairement que le rendement optimal est obtenu avec une concentration initiale de 12 mg/l de mercure, au-delà de cette concentration et jusqu'à une concentration initiale de 40 mg/l, la courbe de tendance du rendement d'élimination de mercure tend vers un plateau puisqu'on enregistre une très faible diminution du rendement entre les concentration initiales en mercure entre 12 et 40 mg/l, une fois la concentration initiale dépasse les 40 mg/l, c'est-à-dire entre 40 et 120 mg/l, la courbe subit une diminution significative avec l'augmentation de la concentration initiale de mercure. Selon (Budinova et al, 2008) et (Zabihi et al, 2010), ceci peut être expliqué par le fait que pour des concentrations faibles de mercure, un grand nombre de sites actifs sont disponibles, ce qui facilite la tâche aux ions mercure de les occuper, par contre pour des concentrations plus élevées à 40 mg/l, le nombre de sites actifs disponibles est limité et ne sera pas suffisant pour que tous les ions de mercure qui se trouvent en solution les occupent. Par conséquent, les ions Hg^{2+} ne sont pas tous adsorbés par le charbon actif en raison de la saturation des sites actifs disponibles. (Inbarajet al, 2006), ont observé une tendance similaire et ont suggéré que cet effet est causé par une augmentation de la force motrice offerte par le gradient de concentration à des concentrations élevées de mercure. D'autre part (Zabihi et al, 2010), ont conclu que l'augmentation de la concentration initiale de mercure entraîne une probabilité de collision plus élevée entre les molécules d'adsorbant et les sites actifs adsorbants, une occupation plus élevée des sites actifs et donc une capacité d'adsorption plus élevée. On peut dire aussi que pour des concentrations entre 12 et 40 mg/l il y a une saturation des sites et la capacité d'adsorption dans ce cas est maximale.

Effet de la variation du pH

L'étude de l'influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination des ions mercure a été réalisée sur une gamme de pH qui varié entre 2 et 12 avec une concentration fixe de 10 mg/l de mercure et une masse de charbon actif en poudre (CAP) de 1 g/l. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé à l'étude cinétique. Le pH de chaque solution a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 N)

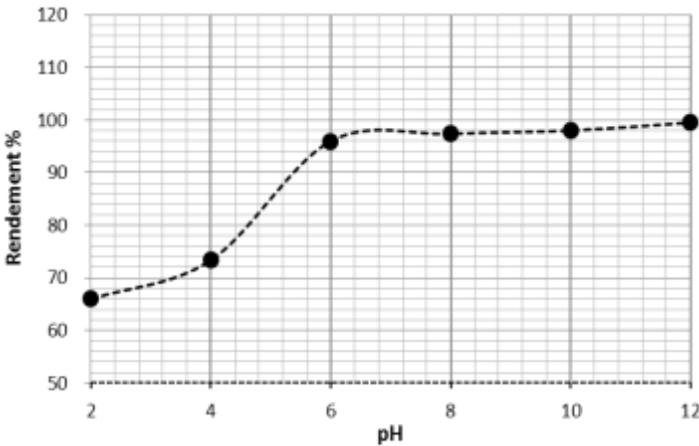


Figure 9 : Évolution du rendement d'élimination et la quantité adsorbée du mercure en fonction du pH de la solution en eau distillée ; CAP= 1 g/l ; Co= 10mg/l,

Les résultats obtenus (figure 9) ont montré que l'adsorption du mercure est un processus très dépendant du pH. Au fur et à mesure que le pH augmente le rendement d'élimination augmente. Il a été démontré que l'adsorption de l'ion mercure est liée aux espèces de mercure présentes dans la solution à différentes valeurs de pH et à leur solubilité (Hadi et al, 2018). Des valeurs de pH élevées de la solution joue un double rôle, premièrement, à des valeurs de pH élevées, favorise la présence d'espèces mercuriques solubles qui ensuite occupent la surface chargé négativement du charbon actif du fait que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, augmentant ainsi la possibilité d'absorption du mercure. Deuxièmement, ces valeurs de pH plus élevées contribues efficacement à la précipitation de l'hydroxyde de mercure $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et donc leurs élimination de la solution. Lorsque le pH de la solution est faible (solution acide), il y a prédominance des ions Hg^{2+} et présence en forte concentration de l'ion hydronium (H_3O^+) dans la

solution, qui conduit à une compétition entre les ions Hg^{2+} et les ions hydronium pour occuper les sites actifs du charbon chargés positivement, il y a aussi une répulsion électrostatique entre la surface du charbon actif chargée positivement et les ions Hg^{2+} , ce qui est défavorable à l'adsorption de la solution de mercure (Eligwe et al, 1999).

On peut dire qu'à des valeurs de pH faibles, l'attraction entre l'adsorbant et le solvant est plus forte que celle entre l'adsorbant et l'adsorbant, ce qui conduit à une faible adsorption des ions de mercure. D'autre part (Eligwe et al, 1999), ont confirmé que pour des pH qui dépassent le pH_{pzc} , la concentration d'ions hydronium dans la solution diminue ce qui entraîne la disponibilité de groupes fonctionnels ionisés plus nombreux pour l'échange d'ions et donc une augmentation de l'absorption des métaux. Autres chercheurs comme, (Adams et al, 1991 ; Lopes et al, 2010 ; Namasivayam et al, 1993), ont confirmés nos résultats, ainsi (Budinova et al, 2008) et (Rao et al, 2009), ont conclu que l'adsorbant peut être chargé positivement ou négativement selon son point de charge nulle (PZC), la surface de l'adsorbant devient positivement chargée, ce qui entraîne une répulsion électrostatique des ions mercure et de la surface adsorbante et une réduction de l'adsorption du mercure.

CONCLUSION

Le travail présenté dans cette étude a eu pour objectif principale d'étudier l'élimination du mercure par adsorption sur des charbons actifs en vue d'une éventuelle réutilisation de cette eau dans divers secteurs.

Subséquentement, les résultats des essais expérimentaux sur les charbons actifs en poudre (CAP) ont montré l'efficacité des charbons pour l'élimination du mercure. La cinétique de l'adsorption du mercure est très rapide au début en raison du grand nombre de sites vacants de groupes fonctionnels à la surface du charbon actif disponible pour les ions mercure et atteint l'équilibre dans 25, 60 et 120 minutes pour des teneurs initiales de 10, 20 et 40 mg/l de mercure. Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques d'adsorption du mercure ; le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. Ainsi les valeurs des capacités d'adsorption théoriques obtenues par les modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèlent que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. L'examen de l'augmentation de la masse du CAP entraîne une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant et une augmentation du taux d'élimination du mercure.

L'adsorption du mercure suit l'isotherme de Langmuir, avec une capacité d'adsorption 60,10 mg/g pour le charbon actif commercial. L'isotherme de Freundlich a également été utilisée dans cette étude pour expliquer les phénomènes d'adsorption du mercure. Il semble que le modèle de Langmuir soit le mieux adapté pour nos résultats parce qu'il a donné des capacités d'adsorption plus élevées et que les valeurs des paramètres de Langmuir Hall (R_L) se situent toutes entre 0 et 1.

L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 2 à 12, au fur et à mesure que le pH augmente le rendement d'élimination augmente, à des valeurs de pH élevées, favorise la présence d'espèces mercuriques solubles qui ensuite occupent la surface chargée négativement du charbon actif du fait que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, augmentant ainsi la possibilité d'absorption du mercure. Lorsque le pH de la solution est faible (solution acide), il y a prédominance des ions Hg^{2+} et présence en forte concentration de l'ion hydronium (H_3O^+) ce qui est défavorable à l'adsorption de la solution de mercure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS M.D., (1991). The mechanisms of adsorption of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ and HgCl_2 on to activated carbon, *Hydrometallurgy*, Vol.26, Issue 2, pp. 201–210.
- BUDINOVA T., PETROV N., PARRA J., BALOUTZOV V., (2008). Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg (II) from aqueous solution. *J. Environ.Manage*, Vol.88, Issue 1, pp. 165–172
- DENG L, Z SHI, (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg-Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.637, pp. 188-196
- ELIGWE C.A., OKOLUE N.B., NWAMBU C.O., NWOKO C.I.A., (1999). Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) on lignite. *Chem. Eng. Technol*, Vol.22, Issue 1, pp 45–49.
- FREUNDLICH H.M.F., (1906). *Über die adsorption in losungen*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol.57U, Issue 1, pp. 385–470.
- GUPTA V., ALI I., MOHAN D., (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Colloid Interface Sci*, Vol.265, Issue 2, pp. 257–264.
- HADI P., TO M.H., HUI C.W., KI LIN. C.S., MCKAY G., (2015). Aqueous Mercury Adsorption by Activated Carbons, *Water Research*, Vol 73, pp. 37–55

- HO Y.S., MCKAY G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, Vol.34, Issue 5, pp. 451–465.
- INBARAJ B.S., SULOCHANA N., (2006). Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of *Terminalia catappa*. *J. Hazard. Mater*, Vol.133, Issues 1–3, pp. 283–290.
- LANGMUIR I.,(1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J.Am. Chem. Soc*, Vol.40, Issue 9, pp. 1361 –1367.
- LOPES C.B., OTERO M., LIN Z., SILVA C.M., PEREIRA E., ROCHA J., DUARTE A.C., (2010). Effect of pH and temperature on Hg^{2+} water decontamination using ETS-4 tiansilicate. *J. Hazard. Mater*, Vol.175, Issues 1-3, pp. 439–44
- NAMASIVAYAM C., PERIASAMY K., DIVISION E.C., NADU T., (1993). Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. *Water Res*, Vol.27, Issue 11, pp.1663–1668.
- NAMASIVAYAM C., RADHIKA R., SUBA S., (2001). Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Manag*, Vol. 21, Issue 4, pp.381–387
- RAO M.M., REDDY D.H.K.K., VENKATESWARLU P., SESHIAH K., (2009). Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *J. Environ. Manage*, Vol.90, Issue 1, pp.634–643
- SUNDERLAND ELSIE., CHMURA M., U GAIL L., (2000). An inventory of historical mercury emissions in Maritime Canada: implications for present and future contamination; *The Science of the Total Environment*, Vol.256, Issue 1, pp.39-57.
- WAHI R., NGAINI Z., JOK V.U., (2009). Removal of mercury, lead and copper from aqueous solution by activated carbon of palm oil empty fruit bunch world applied sciences journal 5, pp.84–91.
- ZABIHI M., HAGHIGHI ASL. A., AHMADPOUR A., (2010). Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *J. Hazard. Mater*, Vol.174, Issues 1-3, pp.251–256.