

Filière PC - ENS de Cachan, Lyon et Paris - Session 2023

Page de garde du rapport de TIPE

NOM : LADOVAS	Prénoms : Calliste Louise Madeleine
Classe : PC*3	
Lycée : Louis Le Grand	Numéro de candidat 20078
Ville : Paris	

Concours auxquels vous êtes admissible, dans la banque MP inter-ENS (les indiquer par une croix) :

ENS Cachan	PC - Option Physique		PC - Option Chimie	X
ENS Lyon	PC	X		
ENS Paris	PC - Option Physique		PC - Option Chimie	X

Matière dominante du TIPE (la sélectionner d'une croix inscrite dans la case correspondante) :

Physique		Chimie	X		
----------	--	--------	----------	--	--

Titre du TIPE :

Traitement de l'eau par les charbons actifs : du laboratoire à l'échelle industrielle

Nombre de pages (à indiquer dans les cases ci-dessous) :

(12 081 caractères - espaces compris -, hors bibliographie, annexes et titres des figures)

Texte	6	Illustration	16	Bibliographie	1
-------	----------	--------------	-----------	---------------	----------

Attention, les illustrations doivent figurer dans le corps du texte et non en fin du document !

Résumé ou descriptif succinct du TIPE (6 lignes, maximum) :

Le charbon actif est un matériau poreux naturel utilisé comme adsorbant dans la dépollution de l'eau. Le but de notre TIPE est d'abord de caractériser l'adsorption et d'étudier l'influence de la température et de la granulométrie. Nous élaborons ensuite des stratégies pour optimiser les masses de charbon actif mises en jeu à l'échelle industrielle.

A **Paris**

Le **7 juin 2023**

Signature du (de la) candidat(e)

C. Ladvias

Signature du professeur responsable de
la classe préparatoire dans la discipline*



Cachet de l'établissement*



* La signature du professeur responsable et le tampon de l'établissement ne sont pas indispensables pour les candidats libres (hors CPGE).

Traitement de l'eau par les charbons actifs : du laboratoire à l'échelle industrielle

CA : charbon actif
CAG : charbon actif en grain (environ 1 mm)
CAG+ : charbon actif en gros grain (environ 3 mm)
CAP : charbon actif en poudre ($<80\text{ }\mu\text{m}$)

SOMMAIRE

Introduction générale	2
I) Identification d'un modèle d'adsorption adapté	2
1/ Cadre de l'étude	2
2/ Protocole et incertitudes associées, données brutes	3
3/ Etude de deux modèles théoriques	4
4/ Résultats des modélisations	5
5/ Estimation de la surface spécifique	6
II) Etude cinétique	6
1/ Cadre de l'étude	7
2/ Temps caractéristique	7
3/ Hypothèse : la diffusion interne est limitante	8
4/ Hypothèse : l'adsorption sur les sites actifs est limitante	9
5/ Interprétation	10
III) Réacteurs en cascade	10
1/ Principe	10
2/ Courbes simulées à partir du modèle de Langmuir	11
3/ Cas de deux réacteurs : répartition variable et non plus uniforme	12
Conclusion	13
Bibliographie	14
Annexes	15
Mise en œuvre de deux réacteurs au labo	15
Résumé du travail de ma binôme	15
Codes isothermes	16
Codes cinétique	19
Codes N réacteurs	22

Introduction générale

Nous cherchions un sujet concret qui ait à la fois l'impact le plus grand possible dans la vie de tous les jours et le plus faible possible pour l'environnement. Nous nous sommes alors tournées vers une méthode de potabilisation de l'eau : le filtrage sur charbon actif.

Comment caractériser l'efficacité de l'adsorption d'un polluant cible par un charbon actif en poudre et un charbon actif en grain ?

Dans l'optique du passage à plus grande échelle, quels dispositifs peuvent être mis en œuvre pour optimiser la quantité de charbon actif utilisée ?

I) Identification d'un modèle d'adsorption adapté

1/ Cadre de l'étude

Tout au long du TIPE, la **spectroscopie visible** est choisie pour quantifier l'adsorption, via la mesure de l'absorbance de solutions de diiode.

Il faut pouvoir **séparer** le CA de la solution étudiée pour ne pas fausser la mesure de l'absorbance par la présence de grains. Le filtre Büchner n'ayant pas une porosité suffisante, nous avons utilisé une membrane en MCE (esters de cellulose).

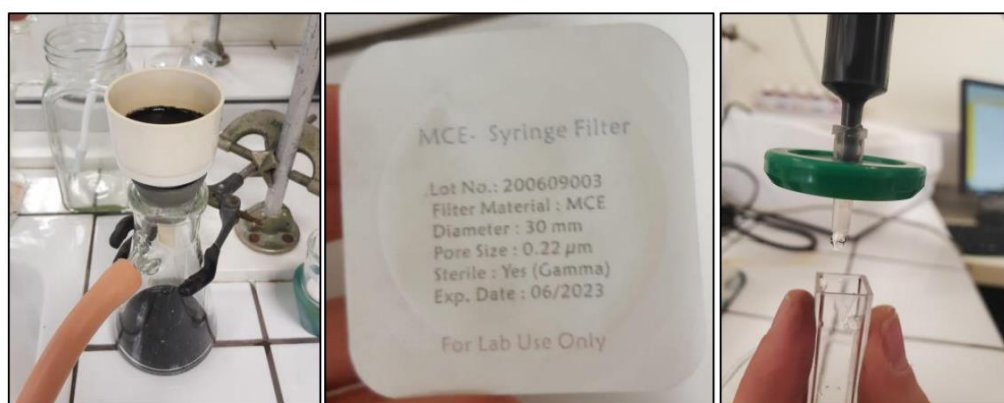


Figure 1 : A gauche, filtration sur Büchner. Au milieu, informations sur le filtre MCE utilisé.
A droite, filtration avec filtre MCE

- **Deux** CA : un en grain (environ 1 mm) et un en poudre ($<80 \mu\text{m}$)
- **Un** polluant cible : le diiode (concentration de la solution mère : $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 2,5 \text{ g/L}$)
- **Trois** températures de travail pour les isothermes par immersion dans un bain (7, 21 et 31°C)

Objectifs : identifier un modèle d'adsorption adapté et étudier l'influence de la température sur l'efficacité de l'adsorption.



Figure 2 : CA utilisés pour les isothermes, CAP (gauche) et CAG (droite)

2/ Protocole et incertitudes associées, données brutes

Protocole

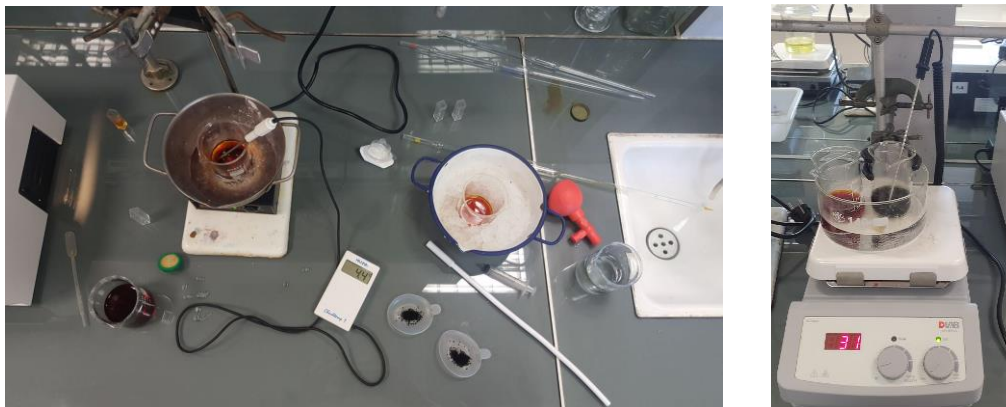


Figure 3 : Montage expérimental pour la réalisation des isothermes à 7°C et 31°C respectivement

- **Peser** différentes masses du charbon actif étudié à la balance de précision
- **Mettre en contact** avec un volume prélevé à la pipette jaugée de la solution de diiode ($C_0 = 10 \text{ mmol/L} = 2,5 \text{ g/L}$) et avec agitation dans un cristallisateur sur une plaque chauffante pour $T=31^\circ\text{C}$, dans un bain de glace pour $T=7^\circ\text{C}$
- Au bout de 10 min, **mesurer l'absorbance** par spectroscopie visible

Nous en déduisons **ces trois grandeurs** (la première est obtenue avec la loi de Beer-Lambert) **qui nous serviront tout au long du TIPE** :

$C_e = \frac{A}{k}$	C_e : concentration à l'équilibre en mg/L
$m_{ad} = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot M$	m_{ad} : masse d' I_2 adsorbée à l'équilibre en mg
$q_e = \frac{m_{ad}}{m_{CA}}$	q_e : masse d' I_2 adsorbée à l'équilibre par unité de masse de CA en mg/g

Incertitudes associées

- masses (balance de précision)
- volumes (pipette jaugée)

$$u(m) = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$u(V) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ L}$$

$5 \times u(m)$ pour le charbon en poudre

- absorbance (spectrophotomètre)

$$u(A) = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{3}}$$

Données brutes

Pour visualiser l'allure générale, les données brutes sont reportées dans le graphique ci-dessous où A est l'absorbance après 10 minutes de contact du diode en fonction de la masse de CA en mg :

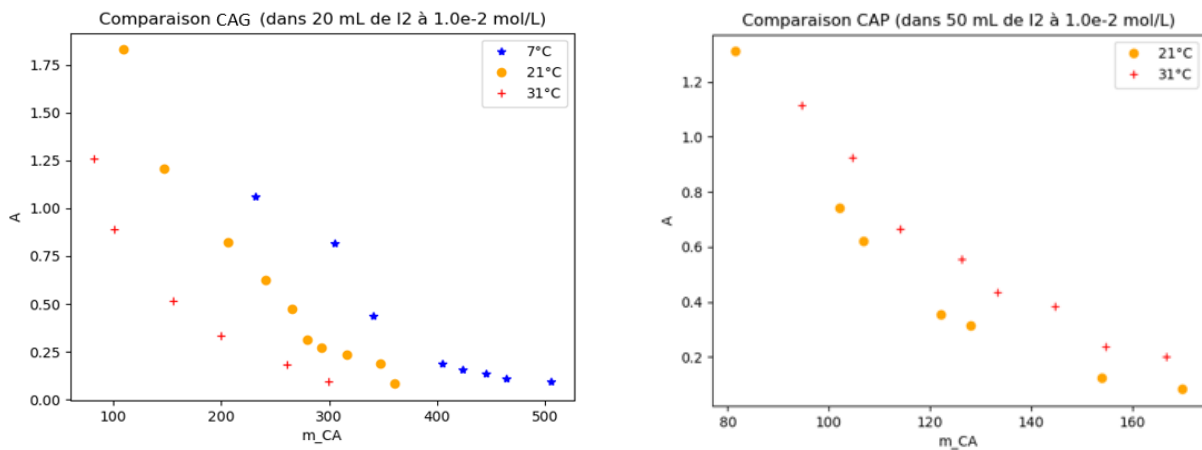


Figure 4 : Courbes $A = f(m_{CA})$ pour le CAG (gauche) et le CAP (droite), à différentes températures

3/ Etude de deux modèles théoriques

On décide maintenant d'évaluer la pertinence de deux modèles couramment utilisés en adsorption, ceux de Freundlich et de Langmuir, grâce à des régressions linéaires.

Le **modèle de Freundlich**, empirique, décrit l'équilibre sur une surface hétérogène, selon l'hypothèse qu'une couche monomoléculaire est adsorbée. Il est principalement utilisé pour des milieux dilués.[2]

Le **modèle de Langmuir** est quant à lui basé sur la compétition entre adsorption et désorption.[2]

Modèle	Freundlich	Langmuir
Equation	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Forme linéarisée	$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_f)$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$
Nuage de points	$\ln(q_e) = f(\ln(C_e))$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$

Figure 5 : tableau résumant les différents modèles et les régressions linéaires effectuées

4/ Résultats des modélisations

Voici quelques exemples de régressions linéaires obtenues. Il semble que les résidus ne présentent pas de tendance parabolique : on peut raisonnablement conclure à la pertinence des deux modèles globalement.

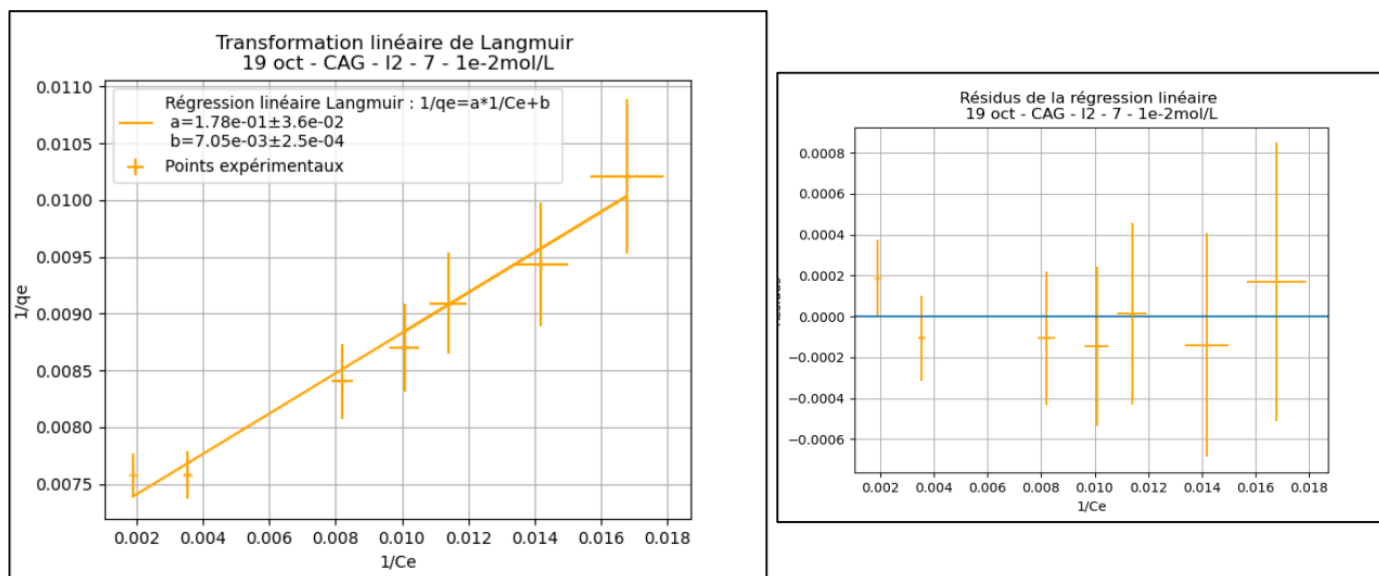


Figure 6 : Régression linéaire de Langmuir et résidus pour le CAG dans I2 à 7°C

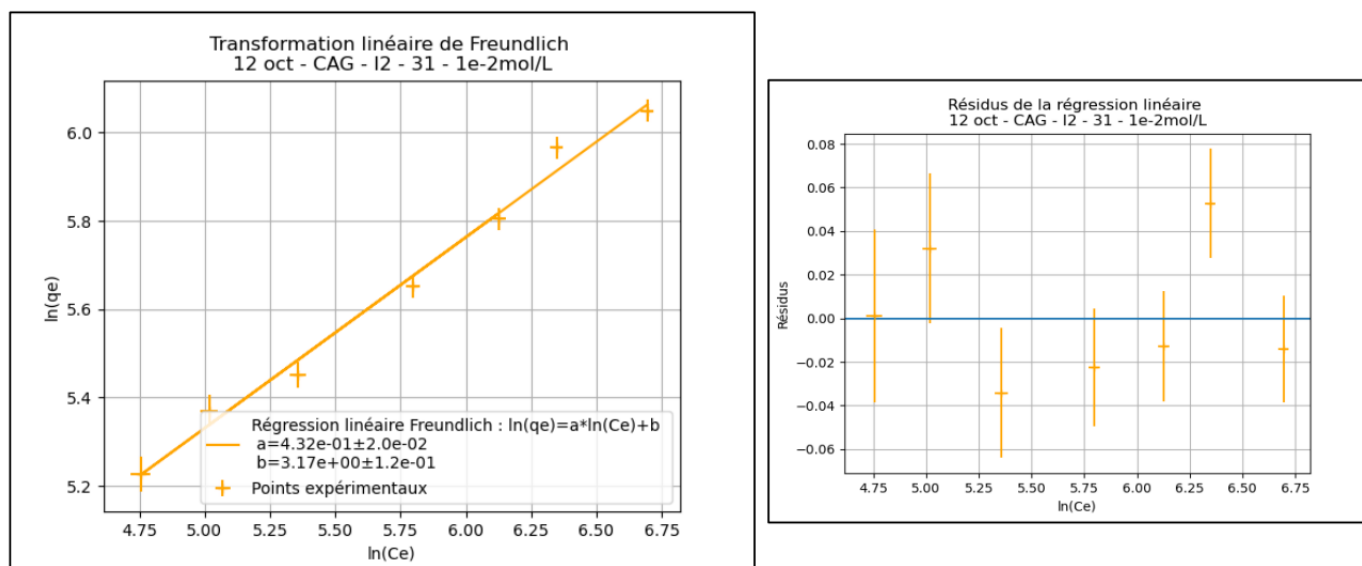


Figure 7 : Régression linéaire de Freundlich et résidus pour le CAG dans I2 à 31°C

Les constantes associées aux différents modèles sont reportées ci-dessous dans l'ordre.

	7°C CAG	21°C CAG	31°C CAG	21°C CAP	31°C CAP
q_m (mg/g)	142 ± 5	243 ± 5	484 ± 2	$(1,05 \pm 0,03) \cdot 10^3$	$(1,01 \pm 0,03) \cdot 10^3$
K_L (L/mg)	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
n	7,7 ± 0,1	4,1 ± 0,2	2,3 ± 0,1	7,6 ± 0,1	6,1 ± 0,8
K_F	61 ± 7	43 ± 4	24 ± 3	451 ± 59	334 ± 41

Figure 8 : Résultats des différentes modélisations pour CAG et CAP à différentes températures

q_m augmente avec la température pour le CAG mais diminue avec la température pour le CAP. Or l'adsorption est un phénomène **exothermique**. L'équilibre n'est pas atteint pour ce temps de contact, d'où l'étude cinétique menée au II).

5/ Estimation de la surface spécifique

Avec le modèle de **Langmuir**, on peut estimer la valeur de la surface spécifique à partir de q_m (capacité maximale d'adsorption à l'équilibre) et en connaissant la valeur de la surface occupée par une molécule de diiode :

$$S = \frac{q_m N_A \sigma}{M}$$

avec $\sigma = 21,3 \text{ \AA}^2$, aire occupée par une molécule de diiode et M, masse molaire du diiode

21°C	CAG	CAP
Surface spécifique (m^2/g)	123 ± 3	531 ± 14

Figure 9 : Surfaces spécifiques estimées pour CAG et CAP à 21°C

L'équilibre n'étant pas entièrement atteint, la surface spécifique est en réalité sous-estimée ici. Les valeurs sont cependant **cohérentes avec les ordres de grandeur usuels**.

De plus, la surface spécifique est plus de **quatre fois plus élevée pour le CAP que le CAG**. Cela est cohérent avec le fait que le premier est **plus fragmenté** que le second.

II) Etude cinétique

Soupçonnant que l'équilibre n'était pas atteint, nous menons une étude cinétique approfondie.

1/ Cadre de l'étude

Cette étude est menée à partir de la **mesure de l'absorbance au cours du temps**, par suivi spectrophotométrique et avec les mêmes précautions que celles décrites dans le I), à température ambiante.

Protocole

- Mettre en contact **0,5 g de CA** dans **40 mL d'I2** à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L sous **agitation**
- Prélever une **cuve filtrée** à intervalles réguliers et mesurer l'absorbance d'I2
- Verser le contenu de la cuve dans le réacteur après la mesure

On en déduit $q(t)$ la masse d'I2 adsorbée à l'instant t par unité de masse de CA :

$$q(t) = \frac{m_{ad}(t)}{m_{CA}}$$

2/ Temps caractéristique

On obtient avec une modélisation de type exponentiel un **temps caractéristique d'un peu moins de 7 min** (pour le CAG, 0.5 g dans 40 mL à 0,25 g/L de I2) :

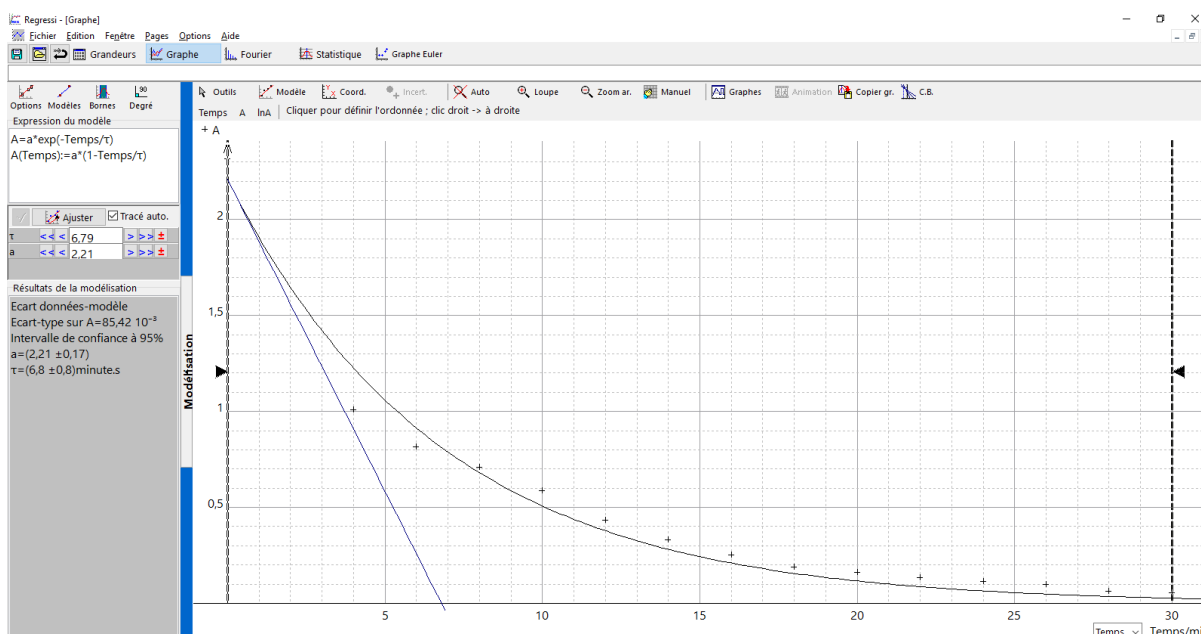


Figure 10 : Modélisation exponentielle de l'adsorption par 0,5g de CAG dans 40mL d'I2 à 0,25 g/L

Avec cette première approximation, nous remarquons qu'il aurait fallu laisser les CA au contact de la solution d'I2 pendant au moins **20 min** pour considérer que 95% de l'adsorption est effectuée. L'équilibre n'était donc effectivement pas atteint au bout de 10 min.

Nous pouvons **tirer d'autres conclusions** de cette étude en nous intéressant aux **mécanismes d'adsorption**.

On veut étudier **l'influence de la granulométrie sur la cinétique** en comparant deux CA en grain. On réitère donc l'expérience avec du CAG+.



Figure 11 : CA utilisés pour l'étude cinétique, CAG (gauche) et CAG+ (droite)

Ci-dessous sont représentées les trois étapes de l'adsorption :

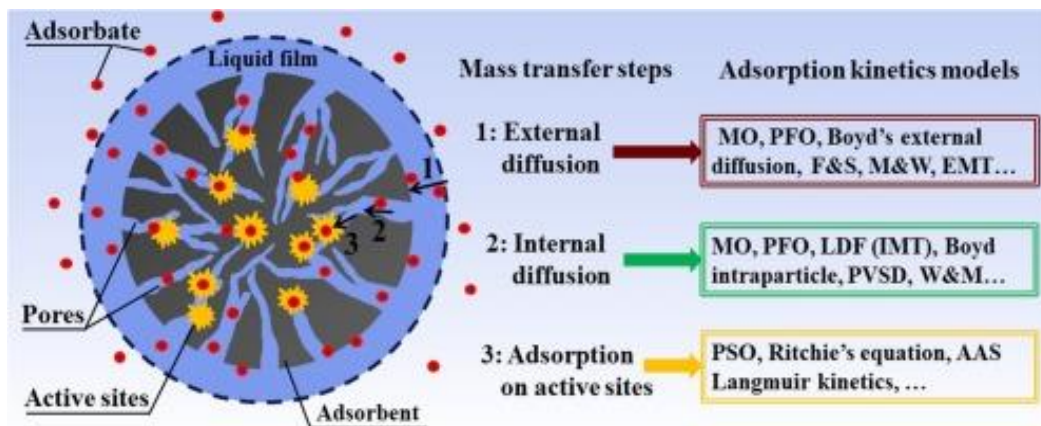


Figure 12 : Les différentes étapes du mécanisme d'adsorption et les modèles cinétiques associés (Source : [8])

La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

- **diffusion externe** de la phase liquide à la surface de l'adsorbant
- **diffusion interne** de la surface à l'intérieur des sites
- **adsorption sur les sites actifs** de l'adsorbant à la surface interne des pores

L'étape la plus lente est limitante et détermine la cinétique globale. Dans cette deuxième partie du II), nous tenterons de déterminer l'étape limitante pour les deux CA en grain.

3/ Hypothèse : la diffusion interne est limitante

En supposant que la diffusion interne est limitante, on propose le modèle suivant [8] :

$$q(t) = k_{di}\sqrt{t} + C$$

Lorsque la diffusion intra particulaire est le processus de contrôle, le tracé de $q = f(\sqrt{t})$ est une **droite passant par l'origine**. Sinon, l'adsorption est contrôlée par plusieurs processus. [8]

On trace la régression linéaire de $q = f(\sqrt{t})$.

On obtient :

polluant	type de charbon	rapport $m_{CA}/m_{polluant}$	$k_{di}(\text{mg/g/min}^{\frac{1}{2}})$	C (mg/g)
I2	CAG+	5	29±2	5±7
I2	CAG	5	29±4	(5±1)× 10 ¹

Figure 13 : Coefficients du modèle de la diffusion intra particulaire donnés par la régression linéaire pour deux CA en grain

4/ Hypothèse : l'adsorption sur les sites actifs est limitante

Le modèle du pseudo-second ordre permet de modéliser l'**adsorption sur les sites actifs** de CA et indique que les sites actifs sont abondants. [8]

On modélise l'adsorption par une **pseudo loi de vitesse d'ordre 2** :

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2$$

Modèle intégré :

$$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Linéarisation :

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

En traçant la régression linéaire de $\frac{t}{q} = f(t)$, on remarque que ce modèle permet de bien de décrire l'adsorption par les grains moyens.

On obtient :

polluant	type de charbon	rapport $m_{CA}/m_{polluant}$	$k_2(\text{g/mg/min})$	q_e (mg/g)
I2	CAG	5	(38±7)× 10 ⁻⁵	(22±2)× 10 ¹
I2	CAG+	5	(9±3)× 10 ⁻⁴	(23±3)× 10 ¹

Figure 14 : Coefficients du modèle du pseudo-second ordre donnés par la régression linéaire

5/ Interprétation

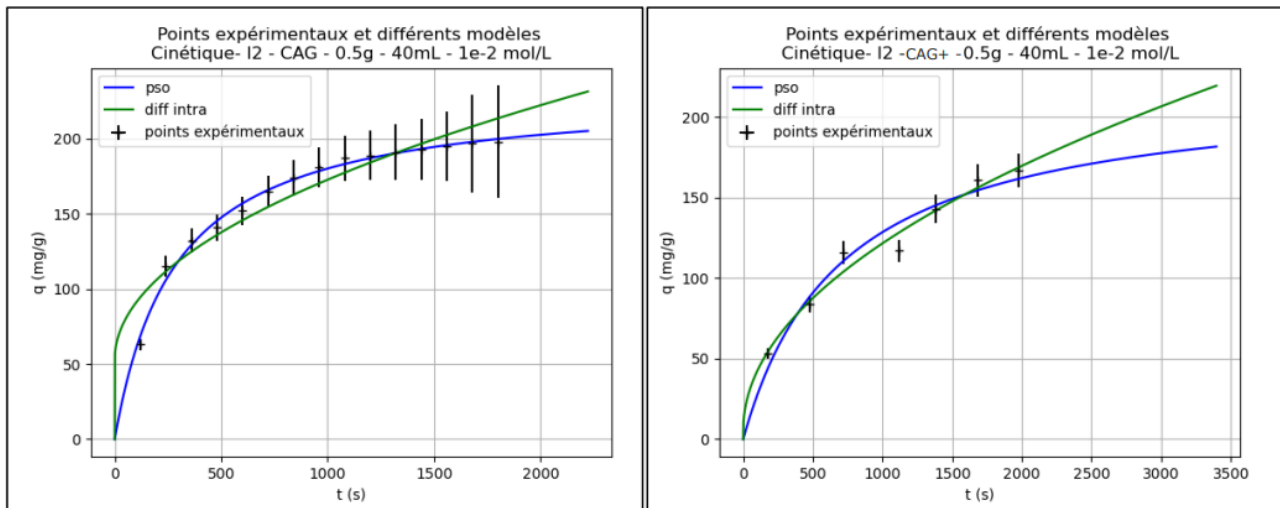


Figure 15 : Superposition des points expérimentaux et des modèles calculés à partir des coefficients des régressions linéaires pour les gros grains (gauche) et les grains moyens (droite)

Pour le CAG, c'est le modèle du pseudo-second ordre qui modélise le mieux l'adsorption. On remarque par ailleurs que les incertitudes ont sans doute été surestimées.

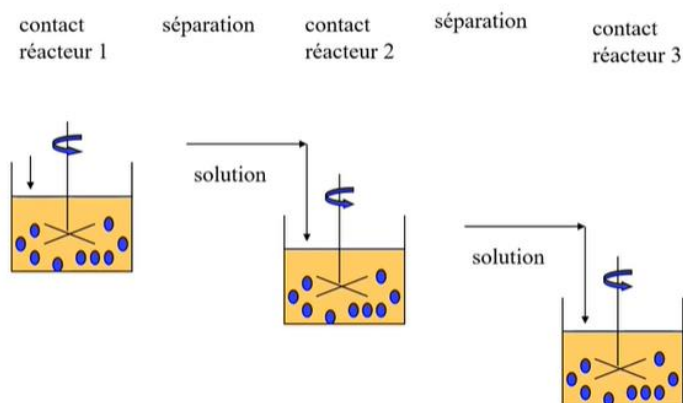
Pour le CAG+, il est difficile de trancher sur le modèle le plus pertinent.

Le passage d'un réacteur discontinu à des réacteurs en cascade ou à un lit fixe est crucial dans une optique d'optimisation des procédés à l'échelle industrielle [6].

III) Réacteurs en cascade

1/ Principe

Je cherche à **optimiser les masses de CA utilisées via la mise en œuvre de N réacteurs**. L'idée est de répartir une masse donnée de CA entre plusieurs réacteurs : comme schématisé ci-dessous, la solution polluée est mise en contact successivement avec chaque réacteur. Idéalement l'équilibre est atteint avant chaque séparation successive. A l'échelle industrielle, la solution passe de réacteur en réacteur de manière continue.



Source : [6]

Figure 16 : Schéma de trois réacteurs parfaitement agités en cascade

- L'étude menée au I) permet de **relier q_e et C_e** avec les paramètres suivants fixés :
 - une masse m_{tot} de CA à répartir entre les N réacteurs (**$m_{\text{tot}}=m \cdot N$**)
 - un **volume V de solution polluée** à traiter

On utilise le modèle de **Langmuir** auquel sont associées les constantes q_m et K_L déterminées au I) :

$$q_{e,n} = \frac{q_m K_L C_n}{1 + K_L C_n}$$

- On effectue également un **bilan de masse** en polluant. Les concentrations sont exprimées en **mg/L**.

La masse de polluant se conserve. On peut donc écrire entre deux réacteurs successifs :

$$C_n V = C_{n+1} V + m q_{e,n+1}$$

($m q_{e,n+1}$ est la masse de polluant adsorbée dans le réacteur $n + 1$)

$$\text{On a ensuite : } \frac{m}{V} = \frac{C_0 - C_1}{q_1} = \dots = \frac{C_{N-1} - C_N}{q_N}$$

2/ Courbes simulées à partir du modèle de Langmuir

Les équations ci-dessus admettent une solution littérale pour le cas $N=2$ (il s'agit d'un polynôme du second degré donnant C_1 en fonction des paramètres fixés).

Pour **trois réacteurs et plus**, une **simulation** numérique s'impose.

J'ai codé les représentations graphiques de la concentration finale de polluant en fonction de la **masse totale de CA introduite m_{tot} (et fractionnée en m_{tot}/N dans chaque réacteur)**, en me basant sur les **coefficients de Langmuir obtenus expérimentalement** dans la première partie.

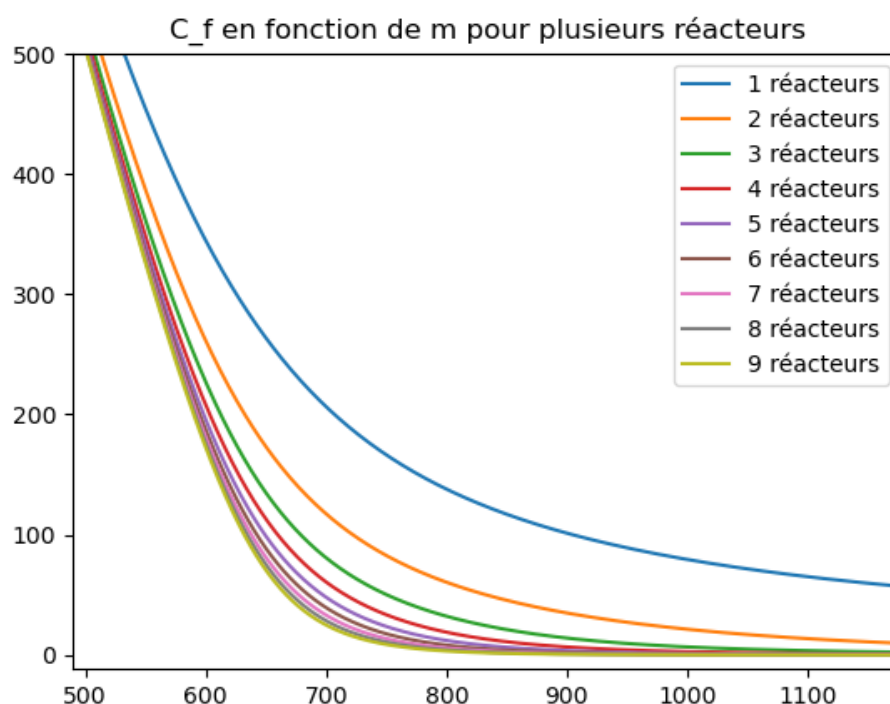


Figure 17 : Simulation de l'évolution de la concentration finale en polluant en fonction de la masse totale répartie uniformément entre les N réacteurs pour N allant de 1 à 9 réacteurs

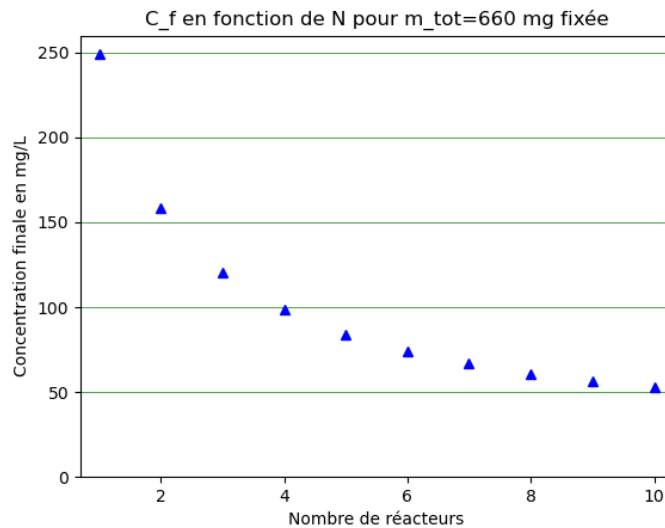


Figure 18 : Simulation de l'évolution de la concentration finale en polluant en fonction du nombre de réacteurs pour une masse totale fixée

Il apparaît que le gain est substantiel (dans les conditions du TIPE, c'est-à-dire avec $C_0 = 2,5 \text{ g/L}$) pour le **passage d'un à deux réacteurs** (voire trois). En pratique, à l'échelle industrielle, les installations sont en effet limitées à deux réacteurs généralement.

3/ Cas de deux réacteurs : répartition variable et non plus uniforme

Et si la répartition était non uniforme ?

Prenons le cas de deux réacteurs. Sur la courbe simulée ci-dessous (cf. annexes pour les codes), je trace la concentration finale en polluant en fonction de **alpha**, **rapport de la masse de CA introduit dans le premier réacteur par la masse cumulée dans les deux réacteurs**.

J'ai finalement mis en œuvre ce dispositif (résultats infructueux car l'équilibre est en réalité non atteint au bout de 10 minutes, ce que l'étude cinétique a mis en évidence après coup, cf. annexes).

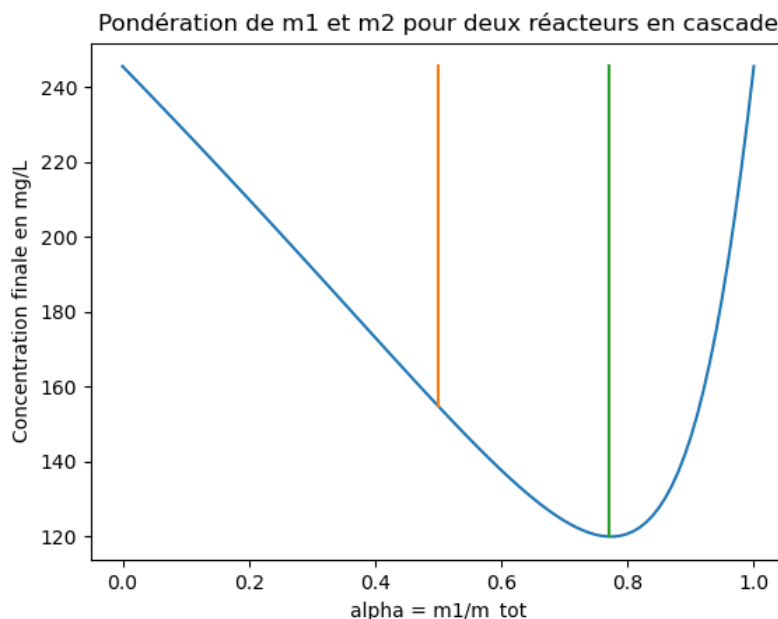
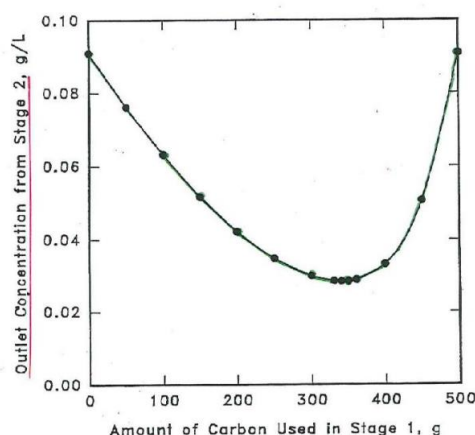


Figure 19 : Simulation de l'évolution de la concentration finale en polluant en fonction du rapport de la masse de CA introduit dans le premier réacteur par la masse dans les deux réacteurs

J'obtiens numériquement que placer **77%** de la masse de CA disponible dans le premier réacteur (et le reste dans le second) est **optimal**.

Je découvre par la suite que cette **même allure** de courbe a été obtenue expérimentalement par David Cooney.

Optimal Division of a Fixed Amount of Carbon



Source : Adsorption Design for Wastewater Treatment,
David O. Cooney, ISBN 9781566703338, Published
June 12, 1998 by CRC Press, 208 Pages

FIGURE 6.5
Dependence of final dinitrophenol concentration on the division of adsorbent between stages
in a two-stage batch adsorption process.

Figure 20 : courbe expérimentale représentant l'évolution de la concentration finale en polluant en fonction de la masse de CA introduite dans le premier des deux réacteurs (500 g de CA ont été répartis entre les deux réacteurs à chaque fois)

Conclusion

Nous avons cherché dans un premier temps à identifier un **modèle d'adsorption** pertinent au travers de la réalisation d'isothermes qui permettent aussi de discuter de l'influence de la **température**. On a observé que l'adsorption est à la fois plus rapide et plus importante pour le CAP.

L'adsorption est a priori **exothermique**, or ceci n'a été observé que pour le CAP, et pas le CAG. On en a déduit que l'équilibre n'était pas atteint au bout d'un temps de contact de 10 min. D'où la nécessité d'une **étude cinétique**, qui a mis en évidence que ceci était effectivement le cas. Au-delà de ces considérations, on a tiré des informations sur les **mécanismes** - complexes - d'adsorption : il s'avère que l'étape limitante dépend de la granulométrie.

Ces problématiques désormais appréhendées, nous avons étudié le passage du laboratoire à l'échelle industrielle avec la question d'**optimisation** des masses. Ceci passe par le **fractionnement** des masses de CA mises en œuvre, que ce soit avec un dispositif de N réacteurs en cascade ou avec un lit fixe qui correspond à $N \rightarrow +\infty$.

Bibliographie

- [1] Ferhan Çeçen, Dr. Özgür Aktaş, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, Chapitre 1, Wiley-VCH, ISBN: 9783527324712, DOI: 10.1002/9783527639441 (2011)
- [2] Stéphane Baup, *Élimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption*, thèse de doctorat (Université de Poitiers), Chapitres 1 et 2 (2000)
- [3] Mbaye Gueye, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, thèse de doctorat (Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement), Chapitres 1 et 2 (2015)
- [4] Drissa Ouattara Kra, N'Da Arsène Kouadio, Grah Patrick Atheba, Brahim Coulibaly, Allou N'guadi Blaise, Gbassi K. Gildas, Albert Trokourey, Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium), *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 13 (2015), 542-553
- [5] Avom J., Ketcha J., Djam D., Abega I., Germain P., Adsorption de l'iode par des charbons actifs de rafles de régimes de palmes, *Environnement, Ingénierie & Développement*, 28 (2002), 26-32
- [6] Laurence Muhr, Choix d'un système batch ou lit fixe pour une opération de purification d'effluent aqueux par adsorption, ENSIC (2022)
- [7] Nathalia Krummenauer Haro et al., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column, *Applied Water Science* 11, 38 (2021)
- [8] Jianlong Wang, Xuan Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 390, 122156, ISSN 0304-3894 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

Annexes

Mise en œuvre de deux réacteurs au labo

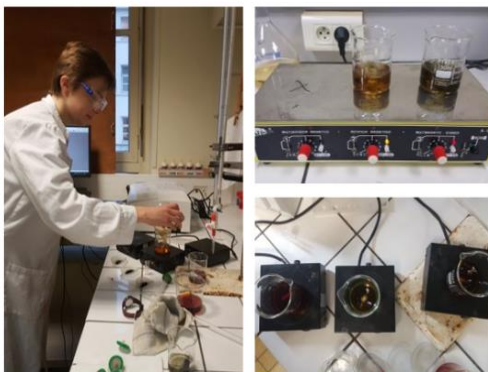
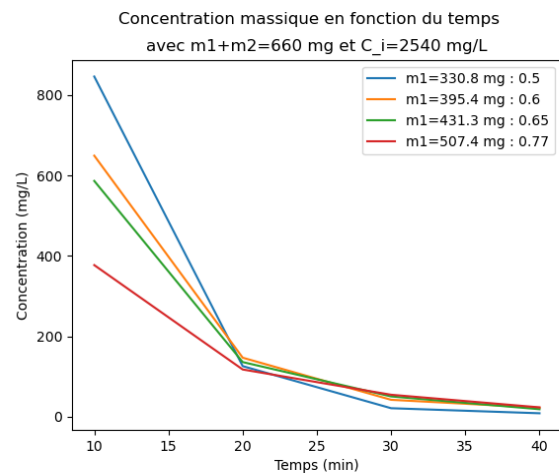
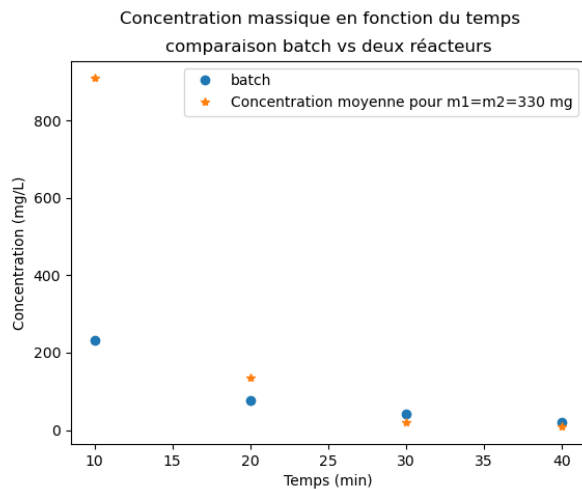


Figure 21 : Récapitulatif des mesures pour 2 réacteurs en cascade (les manipulations sont répétées) ci-dessus.
Ci-contre des photographies du dispositif au labo.

Résumé du travail de ma binôme

On trace la courbe du rapport des concentrations de sortie et d'entrée en fonction du temps, appelée courbe de percée :

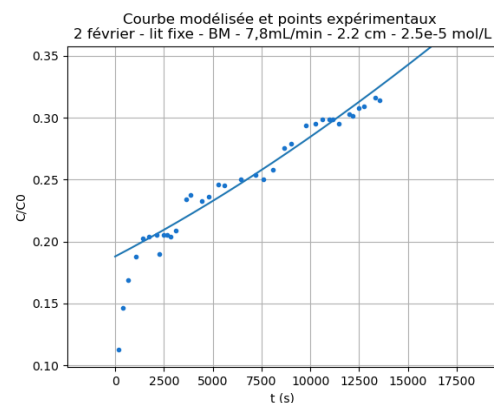
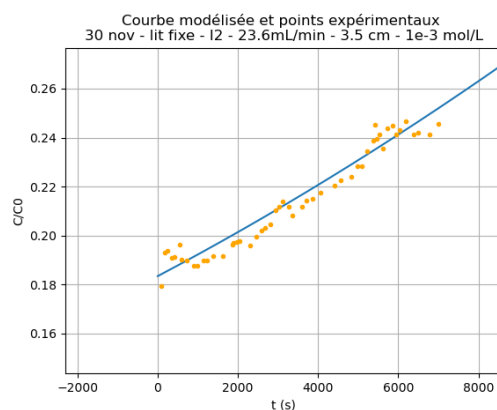


Figure 22 : Superposition des points expérimentaux et du modèle de Adams-Bohart

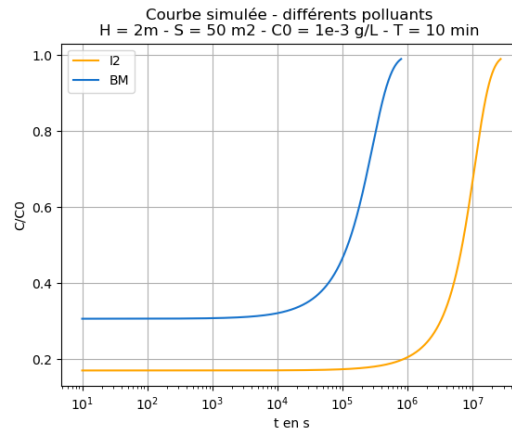


Figure 23 : Simulation de la courbe de percée d'un filtre industriel et comparaison entre I2 et bleu de méthylène

Codes isothermes

Données

```
#Nombre d'Avogadro
Na=6.022e23 #en mol-1

#Surface occupée une molécule
S=21.3e-20 #en m2

#pour les incertitudes Monte-Carlo, nombre de données simulées
N=10000

#couleur courbe
couleur='#FFA500'
```

##Création des listes expérimentales

```
#création de listes vides pour Ce (en g/L), qe (en mg/g) et incertitudes
Ce=[] #concentrations à l'éqb en mg/L
u_Ce=[]
qe=[] #quantité de soluté adsorbée à l'éqb par unité de masse d'adsorbant (en mg/g)
u_qe=[]

fichier = open(titre,"r")
fichier.readline() #la première ligne ne contient aucune donnée
lignes=fichier.readlines()
for ligne in lignes:
    ligne=ligne.replace(",",".")
    L=ligne.split(";")
    Ce.append(float(L[0]))
    u_Ce.append(float(L[1]))
    qe.append(float(L[2]))
    u_qe.append(float(L[3]))
Ce=np.array(Ce)
u_Ce=np.array(u_Ce)
qe=np.array(qe)
u_qe=np.array(u_qe)
```

```

## Transformation linéaire de Langmuir
# calcul des incertitudes sur les inverses
u_invCe=1/Ce*u_Ce/Ce
u_invqe=1/qe*u_qe/qe

#Création de tableaux remplis de zéros pour y stocker les valeurs des coefficients de la
régression linéaire pour chacune des simulations

aL_tab,bL_tab = np.zeros(N),np.zeros(N)

# Simulation des tirages et régressions linéaires

for i in range(N):
    Ce_sim=np.random.normal(Ce,u_Ce)
    qe_sim=np.random.normal(qe,u_qe)
    aL_tab[i],bL_tab[i] =np.polyfit(1/Ce_sim, 1/qe_sim, 1)

# Obtention des coefficients de la régression linéaire

aL,bL = np.mean(aL_tab), np.mean(bL_tab)
u_aL,u_bL=stdev(aL_tab),stdev(bL_tab)

#Tracés

plt.figure()

plt.plot(1/Ce, np.polyval((aL,bL),1/Ce), color=couleur, label='Régression linéaire Langmuir :
1/qe=a*1/Ce+b \n a='+ f'{aL :.2e}'+ ' ±'+f'{u_aL :.1e}' +'\n b='+f'{bL :.2e}'+ ' ±'+ f'{u_bL :.
1e}')
plt.errorbar(1/Ce,1/qe,color=couleur, xerr=u_invCe
,yerr=u_invqe,fmt='+',zorder=2,label='Points expérimentaux')
plt.xlabel("1/Ce")
plt.ylabel("1/qe")
plt.title('Transformation linéaire de Langmuir \n'+info)
plt.grid()
plt.legend()

plt.figure()

plt.errorbar(1/Ce,1/qe-np.polyval((aL,bL),1/Ce), color=couleur, xerr=u_invCe, yerr=u_invqe,
zorder = 2, fmt='+')
plt.axhline()
plt.xlabel('1/Ce')
plt.ylabel('Résidus')
plt.title('Résidus de la régression linéaire \n'+info)
plt.grid()
#Si les résidus normalisés se trouvent dans la zone entre ±2, le Zscore sur chacun des points
est inférieur à 2
# Les résidus doivent être répartis aléatoirement de part et d'autre de 0.

plt.show()

## Exploitation

print('\n ----- \n')

qm=1/bL # mg/g
u_qm=qm*(u_bL/bL)

print('qm = '+f'{qm:.2e}', '+-'+f'{u_qm:.2e}', 'mg/g')

KL=1/(aL*qm) # L/mg
u_KL=KL*sqrt((u_qm/qm)**2+(u_aL/aL)**2)

print('KL = '+f'{KL:.2e}', '+-'+f'{u_KL:.2e}', 'L/mg')

SL=S*Na*qm*1e-3/M #en m2/g
uSL=SL*(u_qm/qm)
print('SL = '+f'{SL:.2e}', '+-'+f'{uSL:.2e}', 'm2/g')

```

```

## Transformation linéaire de Freundlich
#calcul de u_lnCe et u_ln_qe
u_lnCe,u_lnqe = np.zeros(len(Ce)), np.zeros(len(qe))

for i in range(len(Ce)):
    tableau_Ce = np.random.normal(Ce[i],u_Ce[i], N)
    tableau_qe = np.random.normal(qe[i],u_qe[i], N)
    u_lnCe[i]=stdev(np.log(tableau_Ce))
    u_lnqe[i]=stdev(np.log(tableau_qe))

#Création de tableaux remplis de zéros pour y stocker les valeurs des coefficients de la régression linéaire
pour chacune des simulations

aF_tab,bF_tab = np.zeros(N),np.zeros(N)

# Simulation des tirages et régressions linéaires

for i in range(N):
    Ce_sim=np.random.normal(Ce,u_Ce)
    qe_sim=np.random.normal(qe,u_qe)
    aF_tab[i],bF_tab[i] =np.polyfit(np.log(Ce_sim), np.log(qe_sim), 1)

# Obtention des coefficients de la régression linéaire

aF,bF = np.mean(aF_tab), np.mean(bF_tab)
u_aF,u_bF=stdev(aF_tab),stdev(bF_tab)

#Tracés

plt.figure()

plt.plot(np.log(Ce), np.polyval((aF,bF),np.log(Ce)),color=couleur, label='Régression linéaire Freundlich :
ln(qe)=a*ln(Ce)+b \n a='+ f'{aF :.2e}'+ '±'+f'{u_aF :.1e}' +'\n b='+f'{bF :.2e}'+ '±'+ f'{u_bF :.1e}')
plt.errorbar(np.log(Ce),np.log(qe), color=couleur, xerr=u_lnCe ,yerr=u_lnqe,fmt='+',zorder=2,label='Points
expérimentaux')
plt.xlabel("ln(Ce)")
plt.ylabel("ln(qe)")
plt.title('Transformation linéaire de Freundlich \n'+info)
plt.grid()
plt.legend()

plt.figure()

plt.errorbar(np.log(Ce),np.log(qe)-np.polyval((aF,bF),np.log(Ce)),color=couleur, xerr=u_lnCe, yerr=u_lnqe,
zorder = 2, fmt='+')
plt.axhline()
plt.xlabel('ln(Ce)')
plt.ylabel('Résidus')
plt.title('Résidus de la régression linéaire \n'+info)
plt.grid()
#Si les résidus normalisés se trouvent dans la zone entre ±2, le Zscore sur chacun des points est inférieur à
2
# Les résidus doivent être répartis aléatoirement de part et d'autre de 0.

plt.show()

## Valeurs calculées avec les modélisations

print('\n ----- \n')

n=1/aF
u_n=n*u_aF/aF

print('n = '+f'{n:.2e}','+-'+f'{u_n:.2e}')

#on détermine KF à partir de ln(Kf)
lnKF=np.random.normal(bF,u_bF,N)
KF_tab=np.exp(lnKF)

KF = np.mean(KF_tab)
u_KF=stdev(KF_tab)
print('KF = '+f'{KF:.2e}','+-'+f'{u_KF:.2e}', '(mg/g) (L/mg)^(1/n)')

```

Codes cinétique

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from math import pi, sqrt, floor
from statistics import mean, stdev

## Informations

titres_manip=['Cinétique- I2 - CAP - 0.5g - 40mL - 1e-2 molpL.csv', 'Cinétique- I2 - CAG - 0.5g - 40mL - 1e-2 molpL.csv', 'Cinétique- BM - CAG - 1g - 50 mL - 1e-4 molpL.csv']

manip=""
for e in titres_manip :
    manip+=e+"\n"

i=int(input(manip))
while i>3 and i<1:
    print("Erreur")
    i=int(input(manip))

titre=titres_manip[i-1]
info=titre[:-6]+'/'

## Données
#masse molaire de l'I2 en g/mol
M_I2= 253.809
M_BM= 319.852

if i<=2:
    M=M_I2
    couleur='#FFA500'
else:
    M=M_BM
    couleur='#1874CD'

#nombre de simulations Monte-Carlo
N=10000

##Création des listes expérimentales
#création de listes vides pour t (en s), q (en mg/g) et incertitudes
t=[]
u_t=[]
q=[]
u_q=[]

fichier = open(titre,"r")
fichier.readline() #la première ligne ne contient aucune donnée
fichier.readline() #il y a des pb avec 0
#lecture du reste du fichier
lignes=fichier.readlines()
for ligne in lignes:
    ligne=ligne.replace(",",".")
    L=ligne.split(";")
    t.append(float(L[0]))
    u_t.append(float(L[1]))
    q.append(float(L[2]))
    u_q.append(float(L[3]))
t=np.array(t)
u_t=np.array(u_t)
q=np.array(q)
u_q=np.array(u_q)
```

Equation de diffusion intraparticulaire

```
#Calcul de  $u(t^{1/2})$ 
u_rt = np.sqrt(t)*1/2*u_t/t

#Création de tableaux remplis de zéros pour y stocker les valeurs des coefficients de la régression
linéaire pour chacune des simulations

adi_tab,bdi_tab = np.zeros(N),np.zeros(N)

# Simulation des tirages et régressions linéaires

for i in range(N):
    t_sim=np.random.normal(t,u_t)
    q_sim=np.random.normal(q,u_q)
    adi_tab[i],bdi_tab[i]=np.polyfit(np.sqrt(abs(t_sim)), q_sim, 1)

# Obtention des coefficients de la régression linéaire

adi,bdi = np.mean(adi_tab), np.mean(bdi_tab)
u_adi,u_bdi=stdev(adi_tab),stdev(bdi_tab)

#Tracés

plt.figure()

plt.plot(np.sqrt(t), np.polyval((adi,bdi),np.sqrt(t)),color=couleur, label='Cinétique diffusion
intraparticulaire :  $q = a*t^{1/2}+b$  \n a='+ f'{adi :.2e}'+ '±'+f'{u_adi :.1e}' +'\n b='+f'{bdi :.
2e}'+ '±'+ f'{u_bdi :.1e}')
plt.errorbar(np.sqrt(t),q, color=couleur, xerr=u_rt ,yerr=u_q,fmt='+',zorder=2,label='Points
expérimentaux')
plt.xlabel("t^(1/2)")
plt.ylabel("q")
plt.title('Cinétique diffusion intraparticulaire \n- '+info)
plt.grid()
plt.legend()

plt.figure()

plt.errorbar(np.sqrt(t),q-np.polyval((adi,bdi),np.sqrt(t)),color=couleur, xerr=u_rt, yerr=u_q,
zorder = 2, fmt='+')
plt.axhline()
plt.xlabel('t^(1/2)')
plt.ylabel('Résidus')
plt.title('Résidus de la régression linéaire \n' + info)
plt.grid()
#Si les résidus normalisés se trouvent dans la zone entre ±2, le Zscore sur chacun des points est
inférieur à 2
# Les résidus doivent être répartis aléatoirement de part et d'autre de 0.

plt.show()
```

Exploitation

```
kdi=adi*np.sqrt(60) #mg/g/min^(1/2)
u_kdi=u_adi*np.sqrt(60)

C=bdi #mg/g
u_C=u_bdi

print('kdi = '+f'{kdi:.2e}', '±'+f'{u_kdi:.1e}', 'mg/g/min^(1/2)')
print('C = '+f'{C:.2e}', '±'+f'{u_C:.1e}', 'mg/g')
```

Pseudo-second ordre

```
tsq=t/q
u_tsq=tsq*np.sqrt((u_t/t)**2+(u_q/q)**2)

#Création de tableaux remplis de zéros pour y stocker les valeurs des coefficients de la régression
linéaire pour chacune des simulations

a2o_tab,b2o_tab = np.zeros(N),np.zeros(N)

# Simulation des tirages et régressions linéaires

for i in range(N):
    t_sim=np.random.normal(t,u_t)
    tsq_sim=np.random.normal(tsq,u_tsq)
    a2o_tab[i],b2o_tab[i] =np.polyfit(t_sim, tsq_sim, 1)

# Obtention des coefficients de la régression linéaire

a2o,b2o = np.mean(a2o_tab), np.mean(b2o_tab)
u_a2o,u_b2o=stdev(a2o_tab),stdev(b2o_tab)

#Tracés

plt.figure()

plt.plot(t, np.polyval((a2o,b2o),t),color=couleur, label='Pseudo-second ordre : t/q = a*t + b \n
a='+ f'{a2o :.2e}'+ '±'+f'{u_a2o :.1e}' +'\n b='+f'{b2o :.2e}'+ '±'+ f'{u_b2o :.1e}')
plt.errorbar(t,tsq, color=couleur, xerr=u_t ,yerr=u_tsq,fmt='+',zorder=2,label='Points
expérimentaux')
plt.xlabel("t (s)")
plt.ylabel("t/q (gs/mg)")
plt.title('Régression linéaire pseudo-second ordre \n- '+info)
plt.grid()
plt.legend()

plt.figure()

plt.errorbar(t,tsq-np.polyval((a2o,b2o),t),color=couleur, xerr=u_t, yerr=u_tsq, zorder = 2, fmt='+')
plt.axhline()
plt.xlabel('t (s)')
plt.ylabel('Résidus')
plt.title('Résidus de la régression linéaire \n' + info)
plt.grid()
#Si les résidus normalisés se trouvent dans la zone entre ±2, le Zscore sur chacun des points est
inférieur à 2
# Les résidus doivent être répartis aléatoirement de part et d'autre de 0.

plt.show()

## Exploitation

qe=1/a2o #mg/g
u_qe=qe*u_a2o/a2o #mg/g

k2=1/(b2o*qe**2)*60 #g/mg/min
u_k2=k2*np.sqrt((u_b2o/b2o)**2+(2*u_qe/qe)**2) #g/mg/min

print('qe = '+f'{qe:.2e}', '±'+f'{u_qe:.1e}', 'mg/g')
print('k2 = '+f'{k2:.2e}', '±'+f'{u_k2:.1e}', 'g/mg/min')
```

Codes N réacteurs

```
1 import numpy as np
2 from math import *
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 C0=126.9*2e3*1e-2 #en mg/L
6 N=2 #nombre de réacteurs en cascade
7 V=50e-3 #volume en L
8 Q=0.214 #sans unité
9 K=1.7e-2 #en L/mg
10 Mmax=2000 #masse totale de CA en mg
11
12 def calcul_concentrations(m,N): #n va de 1 à Mmax
13     C=[C0]
14     for k in range (1,N+1):
15         c=C[k-1]
16         f=(m/N)*Q*K/V+1-c*K
17         d=f**2+4*K*c
18         C.append((-f+np.sqrt(d))/(2*K))
19     return C
20
21 def masse_Cf(Mmax,N):
22     L=[]
23     for i in range (1,Mmax+1):
24         C=calcul_concentrations(i,N)
25         L.append([i,C[-1]]) #[i en mg, C en mg/L]
26     return L
27
28 ##représentation graphique Cf=f(m) pour plusieurs réacteurs
29
30 for i in range (1,4):
31     tableau_final=masse_Cf(Mmax,i)
32     X=[k for k in range (1,Mmax+1)]
33     Y=[tableau_final[k][1] for k in range (Mmax)]
34     plt.plot(X,Y,label=str(i)+' réacteurs')
35
36 plt.legend()
37 plt.title('C_f en fonction de m pour plusieurs réacteurs')
38 plt.show()
39
```

```

40 ##représentation graphique Cf=f(m) pour N réacteurs en cascades avec m/N dans chaque
versus m de CA introduite en une seule fois
41 n=3
42
43 tableau_final=masse_Cf(Mmax,n)
44 tableau_final_simple=masse_Cf(Mmax,1)
45 X=[k for k in range (1,Mmax+1)]
46 Y=[tableau_final[k][1] for k in range (Mmax)]
47 Yl=[tableau_final_simple[k][1] for k in range (Mmax)]
48 plt.plot(X,Y)
49 plt.plot(X,Yl)
50 plt.title('C_f en fonction de m pour '+str(n)+' réacteurs en cascade versus N*m de CA
introduits en une seule fois')
51 plt.show()
52
53 ##détermination de delta Cf max entre 1 batch et 2 réacteurs
54 tableau_final=masse_Cf(Mmax,5)
55 tableau_final_simple=masse_Cf(Mmax,1)
56 m=0
57 deltaC=0
58 masse=0
59 for k in range (Mmax):
60     a,b=tableau_final_simple [k][1],tableau_final[k][1]
61     if (a-b)>deltaC:
62         deltaC=a-b
63         masse=tableau_final_simple[k][0]
64 print (masse)
65 print(deltaC)
66
67 ##pondération de m1 et m2 (m1+m2=mtot) pour deux réacteurs
68 mtot=664 ##mtot maximise delta_Cf (en mg)
69 alpha=[0.01*k for k in range (101)]
70
71 for k in range (101):
72     tableau_final=masse_Cf(mtot,2)
73
74 def calcul_Cf(m1,m2):
75     C=[]
76     f=m1*Q*K/V+1-C0*K
77     d=f**2+4*K*C0
78     c=(-f+np.sqrt(d))/(2*K)
79     C.append(c)
80
81     g=m2*Q*K/V+1-c*K
82     e=g**2+4*K*c
83     C.append((-g+np.sqrt(e))/(2*K))
84
85     return C
86
87
88 def ponderation_m1_et_m2(mtot):
89     L=[]
90     for i in range (101):
91         p=alpha[i]
92         m1=p*mtot
93         m2=(1-p)*mtot
94         L.append(calcul_Cf(m1,m2)[1]) #[i en mg, C en mg/L]
95     return L
96
97 X=alpha
98 Y=ponderation_m1_et_m2(mtot)
99 plt.plot(X,Y)
100 plt.title('Pondération de m1 et m2 pour deux réacteurs en cascade')
101 plt.xlabel('alpha = m1/m_tot')
102 plt.ylabel('Concentration finale en mg/L')
103 plt.plot([0.5,0.5],[Y[50],Y[0]])
104 plt.plot([0.77,0.77],[Y[77],Y[0]])
105 plt.show()

```