

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira- Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Magister

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Thème

***Modélisation des phénomènes de transfert de
matière/adsorption dans les particules poreuses***

Présenté par

M^{elle} FERGUENE Nabila

Devant le jury :

M^r BRAHIMI .M	Professeur, U.A.M. Béjaia	Président
M^{me} BOUROUNA. S	Professeur, U.A.M. Béjaia	Rapporteur
M^r AIT AMOKHETAR .H	Maître de conférences A, U.A.M. Béjaia	Examineur
M^r MOHAMED MEZIANI. A/K	Maître de conférences A, U.A.M. Béjaia	Examineur

2012/2013

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du département de Génie des Procédés.

Je tiens à remercier ma promotrice M^{me} Bourouina de m'avoir proposé ce sujet de mémoire et pour son aide très précieuse tout au long de ce mémoire. Je remercie également M^r Bourouina pour ses précieuses directives.

J'adresse aussi mes respectueux remerciements à tous les membres du jury, M^r Bourouina, M^r Brahim, M^r Ait Amokhetar et M^r Mohammed Meziane, qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à toute ma famille et tous mes amis(es).

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

- ✓ *toute ma famille*
- ✓ *mes amis (es).*

Sommaire

Nomenclature	
Introduction.....	1
Chapitre I: Généralités sur l'adsorption.	
I.1. Définition de l'adsorption.....	3
I.2. Principe de l'adsorption.....	3
I.3. Types d'adsorption	4
I.3.1. Adsorption physique	5
I.3.2. Adsorption chimique.....	5
I.3.3. Adsorption électrostatique (échange d'ions).....	5
I.4. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	6
II.4.1. L'équilibre d'adsorption	6
I.4.2. Représentation des isothermes.....	7
I.4.2.1. Classification de Brunauer et coll.	8
I.4.2.2. Classification de Giles et coll.....	9
I.4.3. Modélisation de l'équilibre de l'adsorption	11
I.4.3.1. Théorie de Langmuir	11
I.4.3.2. Modèle de Freundlich.....	14
I.4.3.3. Modèle de Freundlich-Langmuir.....	15
I.4.3.4. Modèle de Temkin.....	16
I.4.3.5. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET : 1938)	17
I.4.3.6. Modèle d'Elovich.....	18
I.4.3.7. Modèle de Dubinin-Radushkevich ..	18
I.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	19
I.5.1. Modèle basé sur la composition du milieu.....	19
a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	19
b. Modèle de pseudo-second ordre.....	20
I.5.2. Modèle basé sur la diffusion.....	20
a. Diffusion externe.....	21
b. Diffusion intraparticulaire.....	21
I.6. Les facteurs influents sur l'adsorption.....	22
I.6.1. Thermodynamique de l'adsorption.....	22
I.6.2. La nature de l'adsorbant	23

I.6.3. La nature de l'adsorbat	25
I.6.4. L'environnement.....	25

Chapitre II: Caractérisation des solides poreux.

II.1. Caractérisation des adsorbants	28
II.1.1. La porosité.....	28
II.1.2. La distribution de la taille des pores.....	30
II.1.3. La surface spécifique	30
II.2. Les critères de choix des adsorbants industriels.....	31
II.3. Les principaux adsorbants	31
II.3.1. Le charbon actif.....	31
II.3.1.1. Fabrication de charbon actif.....	32
II.3.1.2. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif.....	32
II.3.1.3. Structure du charbon actif.....	35
II.3.1.4. Les différentes formes du charbon actif.....	35
II.3.1.5. Propriétés superficielles du charbon actif.....	36
II.3.1.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	36
II.3.1.7. La régénération du charbon actif	37
II.3.2. Autres adsorbants ..	38
II.3.2.1. Les zéolithes	38
II.3.2.2. Le gel de silice	39
II.3.2.3. L'alumine activée.....	40
II.3.2.4. Les bioadsorbants.....	40

Chapitre III: Mécanismes de transfert de matière dans les solides.

III.1. Le transfert de matière dans les solides.....	41
III.2. Le coefficient de diffusion	42
III.3. La force motrice de diffusion.....	43
III.4. Mécanisme de diffusion.. ..	44
III.4.1. La diffusion externe.. ..	44
III.4.2. Transfert à l'intérieur de la particule d'adsorbant.....	45
III.4.2.1. La diffusion dans les pores.....	46
III. 4.2.2. La diffusion de surface	51

III.4.2.3. Contribution parallèle de la diffusion dans les pores et de surface	56
III.4.3. Diffusion dans les micropores.....	56

Chapitre IV: Modèles de transfert de matière dans les particules poreuses.

IV.1. Le modèle homogène.....	61
IV.1.1. Modèle général.....	62
IV.1.2 Modèles simplifiés.....	66
IV.1.2.1. Modèle simplifié à double résistance.	66
IV.1.2.2. Modèle pour l'adsorbant	68
IV.1.2.3 Modèle à une seule résistance	69
IV.1.2.4. Le modèle à double résistance	74
IV.1.3. Modèle empirique de diffusion intraparticulaire.....	81
IV.2. Le modèle hétérogène.....	83

Chapitre V: Méthodes de résolution.

V.1. Méthodes des différences finies implicites	90
V.1.1. Différences finies à gauche et à droite et centrées.....	91
V.1.2. Consistance, stabilité et convergence d'un schéma.....	92
V.2. Méthodologie de résolution.....	94
V.2.1 V.2.1. Méthode de résolution du modèle HSDM.....	94
V.3. Estimation des paramètres des modèles	99
V.3.1. Les paramètres liés aux adsorbats	99
V.3.2. Les paramètres liés aux adsorbants	100
V.3.3. Les paramètres liés à l'équilibre d'adsorption	100
V.3.4. paramètres liés au transfert de masse.....	102

Chapitre V: Validation et exploitation des modèles.

VI .1. Modèle de transfert externe.....	106
VI.2. Modèle de cinétique pseudo second ordre	108
VI.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	111
VI.3.1. Modèle de diffusion de Weber et Morris	111
VI.3.2. Modèle de diffusion de surface 1 (une seule résistance)	113
VI.3.2.1. Estimation des différentes diffusivités par des divers modèles.....	115
VI.4. Modèle de diffusion de surface 2 (à deux résistances)	118

VI.4.1.Influence de la résistance externe	120
VI.4.2.Influence de la résistance interne	123
Conclusion générale	128
Références bibliographiques	
Annexe	

Liste des abréviations

- a : aire de l'interface solide/liquide en cm^2 .
- a_n : la valeur propre.
- A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg).
- A_S : surface totale de toutes les particules en m^2 .
- b : enthalpie d'adsorption (J).
- B : constante liée à la chaleur d'adsorption.
- CAI : Charbon Actif Industriel.
- CAGO : Charbon Actif synthétisé à partir du Grignon d'Olive.
- c : concentration du soluté (mole/m^3).
- c_t : concentration du soluté dans la solution (loin des particules) et au temps t (mg/L).
- c_s : concentration sur la surface externe (en mg/L).
- c_0 : la concentration du soluté dans la phase fluide à l'état initial (mg/L).
- c_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).
- C_b : concentration adimensionnelle dans le sein de la solution.
- C_e : concentration adimensionnelle de la solution à l'équilibre.
- C_s : concentration adimensionnelle de la solution au voisinage de la surface de la Particule.
- d : le diamètre des molécules d'adsorbant.
- D : diffusivité équivalente ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- D(C) : coefficient de diffusion du soluté ou diffusivité en milieu poreux (m^2/s).
- D_0 : la diffusivité de surface correspondant à un taux de recouvrement nul (cm^2/s).
- D_{app} : la diffusivité apparente (m^2/s).
- D_K : de Knudsen respectivement ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- D_m : le coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s^{-1}).
- D_P : diffusivités dans les pores (intraparticulaires) (cm^2/s).
- D_S : diffusivité de surface respectivement (cm^2/s).
- D_{S0} : un facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel (cm^2/s).
- E_S : énergie d'activation pour la diffusion de surface (kJ/mole).
- F : fraction adsorbée.
- ΔG° : variation de l'énergie libre de Gibb's (Joule/mol).

ΔH_0 : la chaleur d'adsorption à recouvrement nul ($q=0$ kJ/mole).
 ΔH_{sat} : la chaleur d'adsorption à l'état de saturation $q = q_{sat}$ kJ/mole).
 J : le flux diffusif dans les pores ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 j : densité de flux de masse vers la particule ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$).
 K_0 : constante d'adsorption correspondant à T.
 K_1 : la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).
 K_2 : la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).
 k_A : la constante de vitesse d'adsorption.
 K_B : La constante d'adsorption.
 k_B : la constante de Boltzmann.
 K_d : constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
 k_D : la constante de vitesse de désorption.
 K_E : constante d'équilibre d'Elovich.
 k_F : coefficient de transfert externe (en $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$).
 K_F et $1/n_F$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.
 K_{int} : est la constante de vitesse relative à la diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$).
 K_L : constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).
 K_{lin} : la constante d'équilibre linéaire (L/g).
 k_n : le vecteur propre correspondant à x_n .
 K_w : la constante de Weber ($\text{min}^{1/2}$).
 K_∞ : la constante d'Henry à $T \rightarrow \infty$.
 m : la masse de l'adsorbant (g).
 M : la masse molaire de l'adsorbat ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$).
 $m_s = m/V$ = concentration en adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).
 m_p : Concentration de la suspension.
 N : flux de matière à travers le film fluide (mg/s).
 P : pression (Pa).
 P : pression atmosphérique P_{atm} (Pa).
 $q(r,t)$: Quantité adsorbée de soluté à l'abscisse radiale, r , et au temps, t . (mg/g de solide)
 q : concentration en phase adsorbée (mg/g) ;
 Q : la chaleur d'adsorption (J).

q_e : la quantité du soluté adsorbée en mg/g à l'équilibre.
 q_m : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).
 q_m : la capacité de rétention monomoléculaire (mg/mg d'adsorbant).
 q_{mDR} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores (modèle de Dubinin-Radushkevich).
 q_{sat} : est la quantité adsorbée dans le cas de la saturation de la surface (mg/g);
 Q_e : quantité adimensionnelle à l'équilibre.
 Q_s : quantité adimensionnelle à la surface.
 \bar{Q} : quantité adimensionnelle moyenne.
 R : est la constante des gaz parfaits (kJ/mol.K).
 r : rayon moyen des pores (m).
 S_A : surface externe totale de charbon actif par le volume de la solution (cm^2/cm^3 de solution).
 S_p : surface spécifique de la particule (m^2/g).
 S_s : aire par unité de volume de l'adsorbant (en m^2/m^3).
 ΔS° : variation de l'entropie standard (Joule/mol.K).
 T : température (K).
 t : temps (en s).
 $t_{0,5}$: le temps correspondant à la demi-adsorption (min ou s).
 v : le volume de la solution dans l'adsorbant (réacteur batch) (cm^3) ;
 V_m : le volume molaire du soluté à son point normal d'ébullition ($cm^3 \cdot mol^{-1}$) ;
 X : la distance parcourue (m).
 x : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)
 y_i : est la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

Les caractères grecs

ε : porosité de la particule (m^3 fluide/ m^3 particule).
 β : constante reliée à l'énergie d'adsorption par $E = 1 / (\beta)^{0,5}$.
 ϕ : le facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau).
 ϑ : le potentiel de Polanyi = $RT \ln (C_s/C_e)$.
 θ : le taux de recouvrement de l'adsorbant.
 θ_S : la fraction de surface recouverte par les molécules d'adsorbant.
 μ : la viscosité du solvant (Pa.s) ;

ρ : densité réelle de la particule (g/cm^3).

ρ_{app} : densité apparente de la particule (g/cm^3).

γ : le facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant.

δ : le diamètre moyen des pores (Å).

σ : le diamètre moyen des particules diffusantes.

α : définit le rapport $\frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2}$.

λ : le libre parcours moyen (cm).

τ : le temps adimensionnel.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Figure. I.1: Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.....4

Figure. I.2 : Les différentes étapes de transfert dans un solide poreux4

Figure.I.3: Diagramme schématique illustrant les interactions entre les trois composants du système d'adsorption6

Figure. I.4: Modes de représentation graphique des équilibres d'adsorption.....7

Figure. I.5: Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer.....8

Figure. I.6 : Les quatre types d'isothermes.....10

Figure. I.7: Modèle d'adsorption en monocouche.11

Figure. I.8.a: Représentation de l'isotherme de Langmuir.14

Figure. I.8.b: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir.....14

Figure. I.9 : Domaines d'application des modèles de Freundlich et de Langmuir.....16

Figure. I.10 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....17

Figure.I.11: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain20

Figure. I.12: Modèle de diffusion intraparticule.....22

Figure.I.13: Effet de la surface spécifique du charbon actif sur la quantité adsorbée24

Figure.I.14: Effet de pH sur la quantité d'adsorption du cyanure de l'or sur le charbon actif.....25

Figure. I.15: Influence de la température sur la quantité adsorbée26

Figure .I.16: Effet de la masse de charbon actif sur la quantité fixée de phénol ou d'acide salicylique27

Figure.I.17: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif.....27

Chapitre II : Caractérisation des solides poreux

Figure. II.1: Types de pores dans un grain poreux.....29

Figure. II.2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....30

Figure. II.3: Représentation schématique des étapes de la fabrication classique du charbon actif33

Figure. II.4: Influence de la température de carbonisation sur la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine pour différents agents d'activation.....34

Figure. II.5: Influence de la durée de carbonisation sur la surface spécifique du charbon actif issu de la noix de coco.....	34
Figure. II.6: Représentation de la microstructure d'un charbon actif (a).Modèle de l'USB (Unités Structurales de Base) (b).....	35
Figure. II.7: Structure des fonctions de surface à caractère acide (à gauche) et à caractère basique (à droite) du charbon actif	36
Figure. II.8: Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^-	38
Figure. II.9: Structure de la faujasite (a) et de la zéolithe ZSM5 (b)	39

Chapitre III :Mécanismes de transfert de matière dans les solides

Figure.III.1 : Les quatre modes de transfert de matière en milieu poreux et le modèle électrique équivalent (d'après Krishna (1993)).....	45
Figure.III.2: Variation du potentiel énergétique durant l'adsorption sur les surfaces solides	52
Figure. III. 3. La dépendance de la température sur la diffusivité de surface.....	58

Chapitre IV : Modèles de transfert de matière dans les particules poreuses

Figure.IV.1 : Schéma représentatif de la particule dans la cas du modèle pseudo homogène.....	61
Figure.IV.2: Evolution des fractions adsorbées en fonction du temps adimensionnel (a) et de la racine carrée du temps adimensionnel (b) calculées à partir des deux équations (IV.54 et 55) respectivement	76
Figure.IV. 3: Les courbes d'adsorption théoriques calculées à partir de la solution théorique de Garg et Ruthven en appliquant l'isotherme de Langmuir.....	78
Figure.IV.4: Influence de la concentration en phase adsorbée sur la diffusivité effective dans les macropores.....	80
Figure. IV. 5: Schéma d'un adsorbant non poreux d'après le modèle hétérogène.....	84

Chapitre V : Méthodes de résolution

Figure.V.1. Maillage en différences finies.....	91
Figure.V.2 : Maillage à une seule dimension.....	91
Figure.V.3: isothermes d'adsorption des composés phénoliques sur le CAI (à gauche) et sur le CAGO (à droite) [20]. pH=3, T=25°C.masse de la suspension 5g/L, volume de la solution :200mL. Agitation : 250trs/min	101

Chapitre VI : Validation et exploitation des modèles

Figure.VI.1. Evolution des fractions résiduelles théoriques (en trait plein) et expérimentales (symboles) en fonction du temps de séjours dans le réacteur et pour différentes teneurs initiales de l'adsorbat.....108

Figure.VI.2 :Variation de K2 en fonction de teneurs initiales en adsorbats sur le CAGO....109

Figure.VI.3. Variation des quantités adsorbée calculées par le modèle de pseudo 2nd ordre (en trait continu) et expérimentales (en discontinu) en fonction du temps de contact pour différentes teneurs initiales en adsorbat et sur les deux charbons actifs. pH=3, T=25°C.....110

Figure.VI.4 : Evolution en fonction du temps de la quantité moyenne de phénol adsorbée sur le CAGO (à gauche) et sur le CAI (à droite). En continu, solutions numérique et analytique du modèle de diffusion de surface, en discontinu, les données expérimentales.....113

Figure.VI.5: Evolution de la quantité moyenne de catéchol et de l'hydroquinone adsorbée sur le CAGO. En continu, solutions numérique et analytique du modèle de diffusion de surface, en discontinu, les données expérimentales.....114

Figure.VI.6 : variation de la diffusivité de surface en fonction de la teneur initiale en solution pour le phéno sur le CAGO et CAI(à gauche) et pour le catéchol et l'hydroquinone sur le CAGO (à droite)114

Figure VI.7 : Variation de la quantité moyenne adsorbée de phénol sur le charbon industriel (à gauche) et sur celui préparé à partir du grignon d'olive (à droite). En trait plein : courbes théoriques du modèle de diffusion de surface et transfert externe. Et en discontinu : données expérimentales.120

Figure.VI.8: Evolution de la fraction adsorbée et de la concentration résiduelle du catéchol en solution sur les deux charbons actifs. Co=50mg/L. CAGO (en rouge): kf=0.001cm/s, Ds= 4,5 10⁻⁹cm²/s , CAI (en bleu) kf=0.01cm/s, Ds= 10⁻⁹cm²/s.....120

Figure.VI.9: Variation de la quantité adsorbée de phénol en fonction du temps et à différentes distances du centre de la particule de CAGO. Co=10mg/L, kf=0,01cm/ et Ds=10⁻⁸ cm²/s.....121

Figure.VI.10: Evolution temporelle des profils de la concentration en phase adsorbée du phénol à l'intérieur de la particule. Co=10mg/L, kf=0,01cm/ et Ds=10⁻⁸ cm²/s122

Figure.VI.11: Evolution de la concentration résiduelle de l'hydroquinone et du rendement d'adsorption sur le CAI pour différentes valeurs de la résistance externe. Co=50mg/L,

Ds=1E-9cm²/s.en trait continu : courbes théoriques, les symboles correspondent à l'expérience.....122

Figure.VI.12:variation temporelle des profils de concentration du phénol en phase adsorbée dans les particules de CAGO. Cas d'un biot infini. Co=100mg/L.....124

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Tableau I.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption5
Tableau I. 2 : Formes linéaires de l'équation de Langmuir..... 14

Chapitre II : Caractérisation des solides poreux

Tableau II. 1 : Caractéristiques physiques et chimiques des adsorbants.....28
Tableau II.2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979).29
Tableau II.3 : Quelques propriétés physiques de certains adsorbants30

Chapitre III : Mécanismes de transfert de matière dans les solides

Tableau III. 1 : valeurs de la tortuosité de quelques adsorbants.47

Chapitre IV : Modèle de transfert de matière dans les particules poreuses

Tableau IV. 1: Conditions utilisées pour l'application de l'approche HSDM en réacteur « batch ».....83
Tableau IV. 2: Tableau récapitulatif de quelques modèles de transfert de matière.....87

Chapitre V : Méthode de résolution

Tableau V.1: Expression des erreurs de troncature correspondant à quelques schémas différentiels.....93
Tableau V.2 : Quelques caractéristiques des trois composés phénoliques.....99
Tableau V.3 : Valeurs de certains paramètres physico-chimiques et opératoires concernant les essais d'adsorption.....100
Tableau V.4 : Valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir sur le CAGO101
Tableau V.5 : Valeurs des constantes des isothermes linéaires.....102
Tableau V.6 : Valeurs des paramètres de transfert à 25°C.....104

Chapitre VI : Validation et exploitation des modèles

Tableau VI.1 : : Expressions des équations du modèle de Furuzawa107
Tableau VI.2 : Valeurs moyennes estimées de k_f (cm/s) par le modèle de Furusawa.....107
Tableau VI.3 : Valeurs moyennes estimées de K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).....111
Tableau VI.4 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de diffusivité estimées par les différents modèles.....117
Tableau VI.5 : Valeurs des k_f et D_s et de l'erreur d'ajustement.....118

Tableau VI.6 : Valeurs du coefficient de transfert externe estimées : par le modèle de Furuzawa, et graphiquement et celles rapportées dans la littérature.125

Tableau VI.7 : Valeurs des diffusivités rapportées dans la littérature.126

Liste des tableaux en annexe

Annexe 1: valeurs des paramètres obtenues à partir des différents modèles.

Tableau A1.1 : Valeurs estimées du coefficient de transfert externe pour le phénol, le catéchol et l'hydroquinone sur les deux charbons actifs (modèle de Furuzawa)

Tableau A1.2 : Valeurs de la constante k_2 pour le phénol, le catéchol et l'hydroquinone sur les deux charbons actifs (modèle pseudo second ordre).

Tableau A1.3 : Valeurs des constantes k_{d1} et k_{d2} du modèle de Weber et Morris [meski]

Tableau A1.4 : valeurs de D_e et D_s en fonction de la teneur initiale pour les trois composés phénoliques (modèle de Weber et Morris).

Tableau A1.5a : les valeurs de $t_{0,5}$ correspondant à $q_{max}/2$ pour le phénol sur les deux charbon actifs (CAI et CAGO).

Tableau A1.5b : les valeurs de $t_{0,5}$ correspondant à $q_{max}/2$ pour le catéchol sur les deux charbon actifs (CAI et CAGO).

Tableau A1.5c : les valeurs de $t_{0,5}$ correspondant à $q_{max}/2$ pour l'hydroquinone sur les deux charbon actifs (CAI et CAGO).

Tableau A1. 6 : Diffusivités estimées à partir de la relation $t_{0,5} = 0.03055 R^2/D_{app}$.

Tableau A1.7 : Diffusivités estimées à partir de la relation : $\ln(1-F^2) = \frac{D_e \cdot \pi^2}{R^2} \cdot t$.

Tableau A1.8 : Diffusivités estimées à partir de la relation : $\ln(1-F) = \ln \frac{6}{\pi} - k \cdot t$.

Tableau A1.9: Diffusivités estimées à partir de la relation $F = \frac{6}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{D_{app} \cdot t}{\pi}}$

Tableau A1.10 : valeurs de D_s en fonction de la teneur initiale en phénol (modèle de Diffusion de surface, résistance externe négligeable).

Tableau A1.11 : valeurs de D_s en fonction de la teneur initiale en catéchol et en hydroquinone sur le CAGO (modèle de Diffusion de surface, résistance externe négligeable).

Tableau A1.12 : valeurs des k_f et D_s en fonction de la teneur initiale en phénol (modèle de D_S +résistance externe).

Tableau A1.13: valeurs des k_f et D_s en fonction de la teneur initiale en catéchol.

Tableau A1.14 : Valeurs des k_f et D_s en fonction de la teneur initiale en hydroquinone.

Introduction

La présence de polluants dans les cours d'eau, liée à la production phénoménale de déchets urbains (ordures ménagères, ...) et industriels (phénols, colorants,...) est à l'origine de diverses pathologies, de grandes nuisances et de dégradations souvent irréversibles du milieu naturel, etc. La prise de conscience de ces dangers débute par la réduction de ces émissions, et incite chacun à rechercher des moyens efficaces permettant de les éliminer ou du moins d'atténuer les risques environnementaux. La destruction totale ou partielle de ces éléments peut s'effectuer grâce à différentes techniques de traitement physico-chimique et biologique [1].

Bien qu'elle soit parmi les plus anciennes, la technique de séparation par adsorption possède encore de l'avenir, car elle est la mieux adaptée aux petites installations en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son faible coût.

Parallèlement à son développement, l'adsorption est depuis longtemps étudiée, cependant, il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation [2,3].

La modélisation est basée sur un principe qui permet d'établir un modèle explicatif d'un phénomène ou comportement en recensant les variables ou facteurs explicatifs et l'importance relative de chacune de ces variables.

Le procédé d'adsorption dans les particules poreuses en suspension dans un réacteur agité fermé, fait intervenir des phénomènes de surface et de transfert ; une modélisation mathématique complète est ainsi nécessaire pour rendre compte de l'ensemble des phénomènes mis en jeu. A l'exception de rares cas simplifiés, les systèmes d'équations différentielles aux dérivées partielles de ces modèles sont résolus numériquement.

Dans ce mémoire, nous avons tenté de recenser les différents modèles existants, des plus exhaustifs aux plus basiques traitant de l'adsorption dans les particules poreuses en suspension dans les réacteurs batch, de les adapter au cas de l'adsorption de composés phénoliques. Nous avons abordé le problème en suivant deux parties :

La partie bibliographique regroupe des notions sur l'adsorption, les adsorbants, les équilibres et la cinétique d'adsorption. Cette partie comporte également des rappels sur la diffusion dans les particules poreuses siège du phénomène d'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à l'élaboration, la validation et l'exploitation de modèles pour la simulation du procédé d'adsorption dans un réacteur agité fermé contenant des particules en suspension. Sur la base des modèles de transfert de matière extra et intraparticulaire pour l'étude de l'adsorption de polluants sur des adsorbants divers, un modèle général et des cas simplifiés sont ensuite appliqués à l'adsorption de composés phénoliques comme le phénol, l'hydroquinone et le catéchol sur deux charbons actifs.

La validation de ces modèles par comparaison avec les données expérimentales a permis d'approcher les valeurs des diffusivités internes à ces particules ainsi que toutes les caractéristiques de l'opération de l'adsorption dans un réacteur batch. Enfin l'exploitation de ces modèles a permis de cerner les domaines de variation optimale des paramètres opératoires qui permettent une meilleure adsorption.

Ce mémoire se termine avec les différentes conclusions auxquelles on est arrivé ainsi que les perspectives de travaux ultérieurs à réaliser pour compléter ce travail.

Chapitre I

Généralités sur l'adsorption

En préambule, nous proposons de rappeler des généralités sur le phénomène d'adsorption, le but étant ici de se familiariser avec les différentes grandeurs et caractéristiques physiques utilisées durant ce travail.

A l'interface d'un système solide-liquide, il se produit des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthodes de séparation. Le phénomène de fixation des molécules de la phase fluide sur la phase solide s'appelle 'adsorption'. L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects, tels que le mécanisme selon lequel la molécule de fluide se s'adsorbe à la surface du solide, les propriétés structurales de l'interface, le mode de mise en contact entre les deux phases ainsi que les conditions opératoires [4, 5].

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz) [6], les molécules viennent se fixer sur la surface poreuse du solide provoquant ainsi une augmentation de la concentration du fluide au voisinage de celle-ci. Le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelé 'adsorbant' et le fluide qui va s'adsorber 'adsorbat'. L'adsorption se traduit ainsi comme un processus de remplissage des pores dont le facteur de contrôle est le volume de ces derniers [4].

I.2. Principe de l'adsorption

Fantana et Scheele ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711 [7]. Ce phénomène exothermique rend compte de la 'fixation' de molécules gazeuses (espèces adsorbables) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction. Celles-ci peuvent être de deux types : les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées) (Figure I-1).

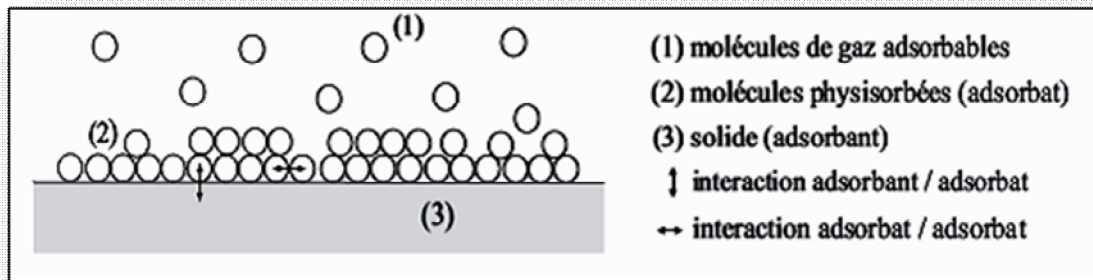


Fig. I.1 : Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide [4].

Le terme d'adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation et une adsorption de gaz sur la surface d'un solide. Cette adsorption constitue l'une des étapes du processus de transfert qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se déroule en plusieurs étapes [8].



1. transfert des molécules d'adsorbat du sein du fluide vers le solide ;
2. transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe)
3. transfert à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne) ;
4. adsorption sur la surface des pores ;
5. possibilité de diffusion des molécules adsorbées sur la surface de ces pores ;
6. dégagement de chaleur due à l'exothermicité du processus ;
7. transfert d'énergie à travers le film et le liquide.

Fig. I.2 : Les différentes étapes de transfert dans un solide poreux [8].

I.3. Types d'adsorption

Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent de la nature chimique des constituants mis en jeu, ce qui amène à distinguer les types suivants d'adsorption [4].

I.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives de nature physique, comme celles de Van Der Waals, ne détruisent pas l'individualité des molécules. Lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui peuvent être de l'ordre de 20 kJ mol^{-1} . Ce phénomène est apparenté à la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [6].

I.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique, ou chimisorption, fait intervenir des réactions avec formation de liens chimiques entre la molécule adsorbable et la surface de l'adsorbant. Une énergie d'activation est toujours nécessaire en chimisorption, et à basse température, le système n'a pas suffisamment d'énergie thermique pour atteindre l'équilibre thermodynamique. L'énergie de liaison mise en jeu est plus forte que dans celle de la physisorption et le processus est irréversible. L'énergie dégagée est du même ordre de grandeur que l'échange d'énergie obtenue lors d'une réaction chimique, elle varie entre 40 et 800 kJ.mol^{-1} . Ce type d'adsorption se fait nécessairement sous forme de monocouches [4].

I.3.3. Adsorption électrostatique (échange d'ions)

Ce terme est réservé pour les interactions de type force coulombienne entre les ions et les groupements fonctionnels chargés et elle est également classée comme un échange d'ions.

L'ensemble des critères permettant de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique est regroupé dans le tableau suivant [9].

Tableau I-1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption [9,10].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservée	Distribuée

Désorption	Facile	Difficile
Cinétique d'adsorption	Rapide, car est un processus non activé	Très variable ; souvent est un processus activé
Chaleur d'adsorption	Reliée aux facteurs comme la masse moléculaire et la polarité, pratiquement entre 5- 40 kJ/mol.	Reliée aux fortes liaisons chimiques, pratiquement entre 40-800kJ/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.4. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

En général, l'adsorption implique l'accumulation des molécules à partir d'un solvant sur l'extérieur et l'intérieur (pore) de la surface d'un adsorbant. Ce phénomène de surface est le résultat d'interactions complexes entre l'adsorbant, l'adsorbat et le solvant, comme illustré sur le schéma :

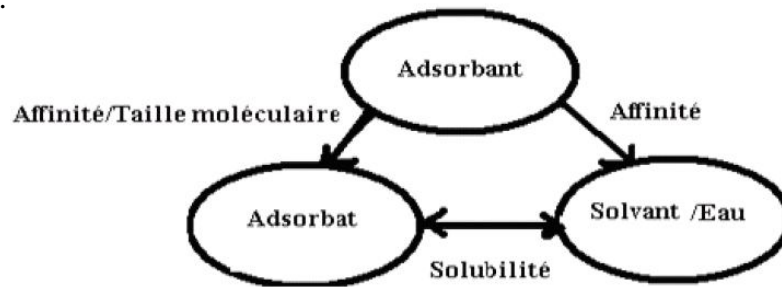


Fig. I.3 : Diagramme schématique illustrant les interactions entre les trois composants du système d'adsorption [8].

L'adsorption d'un soluté en solution dépend de son affinité relative pour le solvant, sa solubilité, et son affinité relative pour le solide. Plus la solubilité de la substance est importante, moins bien qu'elle se fixera sur l'adsorbant.

II.4.1. L'équilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée (q_e) sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e) et à température constante (Fig. (a)) [11].

$$q_e = f(C_e)_T \quad (\text{Eq. I.1})$$

La relation entre la concentration et la température pour une quantité adsorbée constante est appelée isostère d'adsorption (Fig. (b)).

$$C_e = C_e(T)_q \quad (\text{Eq. I.2})$$

Dans le cas de l'adsorption des gaz, on définit un autre type de relation appelée isobare d'adsorption. C'est la représentation graphique de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température à pression partielle constante du soluté (Fig. (c)).

$$q_e = q_e(T)_p \quad (\text{Eq. I.3})$$

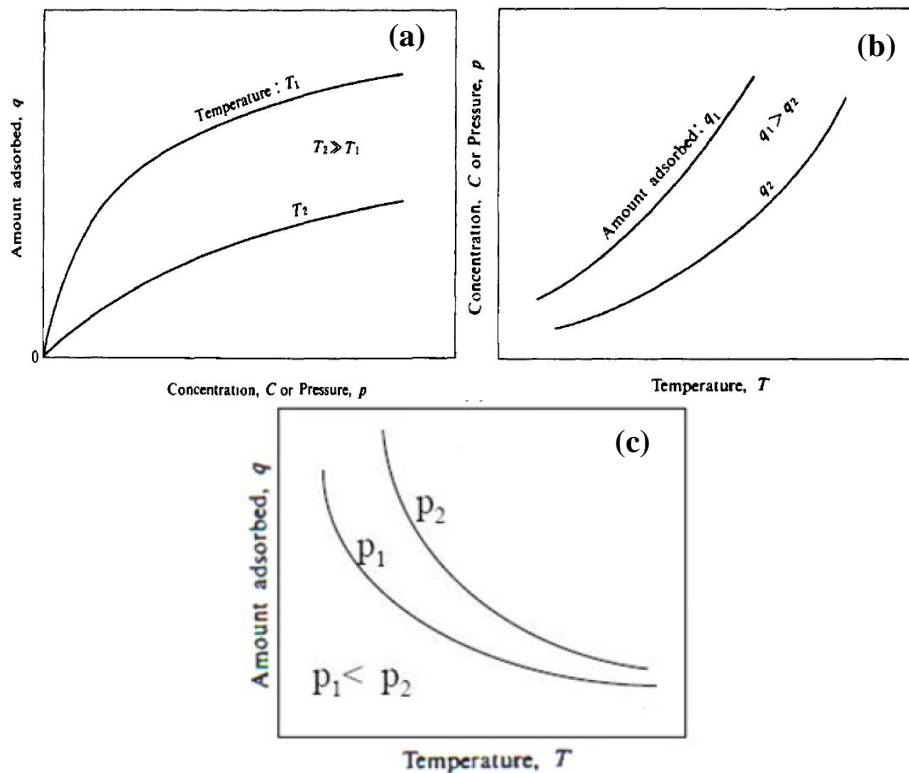


Fig. I.4: Modes de représentation graphique des équilibres d'adsorption [12].

I.4.2. Représentation des isothermes

Les isothermes sont des représentations graphiques reliant la pression (concentration) d'une espèce gazeuse (en solution) et la quantité fixée par la phase solide à température constante [13]. Les courbes de sorption sont l'expression macroscopique facilement mesurable de ces interactions à l'échelle moléculaire [14].

Deux classifications des types d'adsorption sont décrites dans la littérature, dont l'une est de Brunauer et coll. et l'autre de Giles et coll.

I.4.2.1. Classification de Brunauer et coll.

Les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide sont classées en cinq catégories selon la « classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller » appelée couramment "classification BDDT". L'isotherme d'adsorption est une donnée qui permet de caractériser un adsorbant donné, elle permet entre autre de connaître les caractéristiques structurales dont la porosité et la surface spécifique [4].

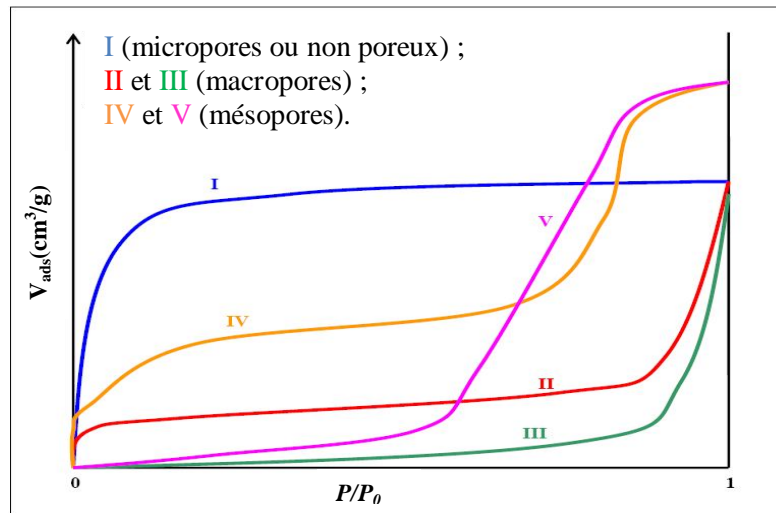


Fig. I.5: Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer [15].

➤ **Les isothermes de type I :** correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. Elles sont typiques d'une adsorption en monocouches, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores).

➤ **Les isothermes de type II :** au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

➤ **Les isothermes de type III :** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å (mésopores).

➤ **Les isothermes de type IV :** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. A des pressions relatives élevées, la condensation du gaz a lieu dans les pores et par conséquent, lorsqu'à la même température, on diminue la pression, la désorption ne suit pas la même courbe que l'adsorption d'où l'existence d'une hystérésis. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

➤ **Les isothermes de type V :** comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat entre elles, qu'entre molécules d'adsorbat et adsorbants. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

I.4.2.2. Classification de Giles et coll.

Dans le cas des liquides, l'isotherme d'adsorption relie la quantité de la substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [8]. Plusieurs auteurs, dont Giles et coll. (1974), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues, plus récemment, de Limousin et coll. (2007)[11] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent :

- la forme C, dite de « partition constante » ;
- la forme L, dite de « Langmuir » ;
- la forme H, dite de « haute affinité » ;
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs [11].

La forme « C » (Fig. (a))

La courbe est une droite qui passe par l'origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration du composé restant en solution et celle adsorbée par le solide est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé « coefficient de distribution », K_d , ou « coefficient de partition », K_p en (l/kg). L'isotherme (C) est souvent utilisée comme

une approximation facile à utiliser (pour une gamme de concentrations restreintes ou pour les concentrations très faibles, tel qu'il est observé dans les polluants en traces) plutôt qu'une description précise [16].

La forme « L » (Fig. (b))

Ce type correspond plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand la valeur de la concentration en solution tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante [17].

La forme « H » (Fig. (c))

Les isothermes de types H ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, indiquant ainsi une haute affinité entre le soluté et l'adsorbant. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses. Dans ce cas, l'adsorption initiale de soluté dans les pores du solide, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer [17].

La forme « S » (Fig. (d))

On obtient des courbes de type S lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, l'adsorption de ces molécules se fait verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [17].

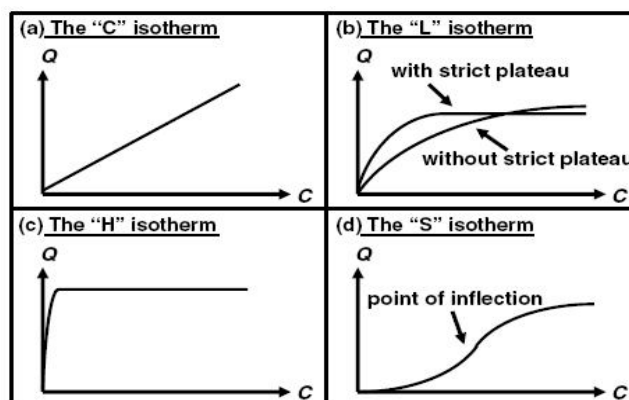


Fig. I.6 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et coll., 1974, extrait de Limousin et coll., 2007)[11].

I.4.3. Modélisation de l'équilibre de l'adsorption

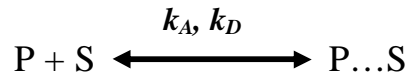
Les lois qui gouvernent l'adsorption ont surtout été étudiées à l'interface adsorbat/adsorbant. Grâce à ces lois, des équations ont été établies afin de modéliser l'adsorption [18]. De nombreux auteurs ont proposé des modèles, fondamentaux ou empiriques pour tenter d'expliquer le phénomène d'adsorption.

I.4.3.1. Théorie de Langmuir [19]

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, basée sur l'approche cinétique ; cette approche suppose que lorsque le système est à l'équilibre, le taux d'adsorption est égal au taux de désorption. Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation décrivant ce modèle :

- ✓ l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- ✓ tous les sites sont identiques et la surface est uniforme ;
- ✓ un site adsorbe une seule molécule ;
- ✓ il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et les sites voisins.

La mise en place de l'équation suit le raisonnement suivant : l'adsorption d'une molécule P sur une surface S est un équilibre d'adsorption et de désorption. Cet équilibre s'exprime sous la forme :



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

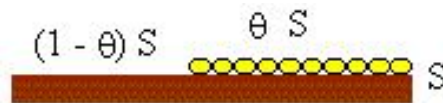


Fig. I.7 : Modèle d'adsorption en monocouche[19].

Où :

S : Surface du solide.

θ : Taux de recouvrement de l'adsorbant.

$\theta \cdot S$: Fraction de surface recouverte par les molécules d'adsorbant.

$(1-\theta)S$: Fraction de la surface non recouverte par les molécules de l'adsorbant.

L'équation de la vitesse d'adsorption s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_A \cdot C_e (1 - \theta) S \quad (\text{Eq. I.4})$$

et celle de désorption a pour expression :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_D \cdot C_e \theta S \quad (\text{Eq. I.5})$$

A l'équilibre, la vitesse des molécules adsorbées et désorbées est identique, ce qui permet d'écrire l'égalité :

vitesse d'adsorption = vitesse de désorption

$$k_A \cdot C_e (1 - \theta) S = k_D \cdot C_e \theta S \quad (\text{Eq. I.6})$$

D'où :

$$\theta = \frac{k_A \cdot C_e}{k_D + k_A \cdot C_e} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. I.7})$$

Avec

$K_L = k_A/k_D$ appelé le coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

$\theta = q_e/q_m$

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

$q_e = x/m$

x : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

q_m : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

La relation précédente devient :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. I.8})$$

Aux faibles concentrations, c'est-à-dire quand $K_L C_e \ll 1$, la quantité adsorbée q_e augmente linéairement avec C_e et l'équation de Langmuir se réduit à :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (\text{Eq. I.9})$$

Aux fortes concentrations, $K_L C_e \gg 1$, la surface du solide est complètement saturée et l'équation de Langmuir devient :

$$q_e = q_m.$$

En phase gazeuse, la quantité adsorbée, q_e , est souvent exprimée en volume, V_e en équilibre avec la pression partielle, p_e , du gaz, tandis qu'en phase liquide, la quantité adsorbée en équilibre, q_e avec la concentration, C_e , du soluté en phase liquide.

Ainsi, l'équation de Langmuir pour l'adsorption des gaz s'écrit :

$$V_e = V_m \frac{K_L P_e}{1 + K_L P_e} \quad (\text{Eq.I.10})$$

Et pour les liquides :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.I.11})$$

La quantité de soluté adsorbé (q_e) à l'équilibre est calculée à partir de la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq.I.12})$$

Avec,

V : volume de la solution utilisée (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale en soluté de la solution (mg/L).

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

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , défini par Weber et Chakkravorti comme suit [21] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Eq.I.13})$$

Si :

- $R_L > 0$: adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire ;
- $0 < R_L < 1$: adsorption favorable ;
- $R_L = 0$: adsorption irréversible.

Afin de déterminer les paramètres de Langmuir (q_e et K_L), cinq formes linéaires ont été proposées dans la littérature (voir tableau suivant). La linéarisation la plus utilisée de l'équation de Langmuir est celle obtenue par passage aux inverses :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \tag{Eq.I.14}$$

La représentation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ conduit à une droite de pente $(1/K_L \cdot q_m)$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Cette formule de représentation permet de déterminer les paramètres d'équilibre à savoir q_m et K_L .

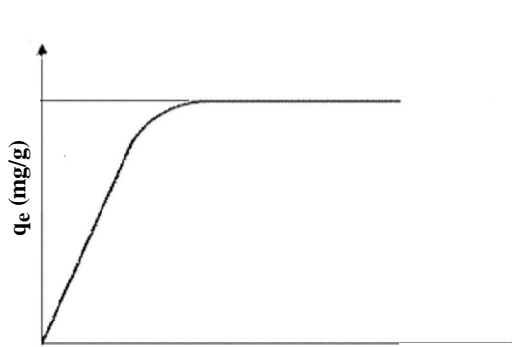


Fig. I.8.a : Représentation de l'isotherme de Langmuir [19].

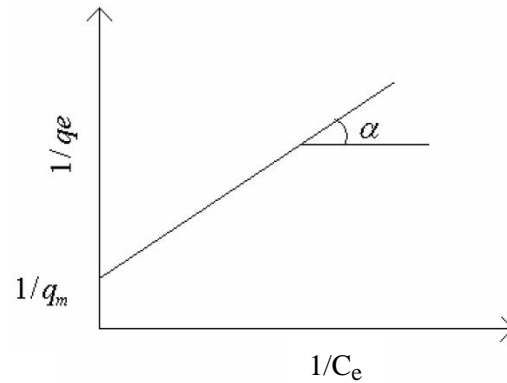


Fig. I.8.b : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir [21].

Tableau I-1 : Formes linéaires de l'équation de Langmuir [22].

Isotherme	Equation	Forme linéaire	Fonction à représenter
Langmuir-1	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Langmuir-3		$q_e = -\frac{1}{K} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -K q_e + q_m K$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Langmuir-5		$\frac{1}{C_e} = q_m K \frac{1}{q_e} - K$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$

I.4.3.2. Modèle de Freundlich (1926)

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle de Freundlich (1926), c'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption, et qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{Eq.I.15})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_F et $1/n_F$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n_F} \cdot \text{Ln } C_e \quad (\text{Eq.I.16})$$

En traçant $\text{Ln } q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_F$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } K_F$.

De ce modèle, il est généralement admis que pour [22] :

- $2 < n < 10$: le soluté est fortement adsorbé ;
- $1 < n < 2$: l'adsorption est moyennement difficile ;
- $n < 1$: l'adsorption est faible.

De façon générale, les modèles de Freundlich et de Langmuir coïncident aux concentrations élevées.

I.4.3.3. Modèle de Freundlich-Langmuir [13,20]

Comme les modèles de Langmuir ou de Freundlich ne permettent pas de prédire correctement les équilibres des mélanges, plusieurs auteurs ont combiné l'équation de Langmuir avec celle de Freundlich pour obtenir l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 - K_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (\text{Eq.I.17})$$

Où, q_m (mg/g), K_L (L/mg) et n sont les trois paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich.

La linéarisation de cette équation permet de déterminer les trois paramètres par le tracé de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e^{1/n}} - \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq.I.18})$$

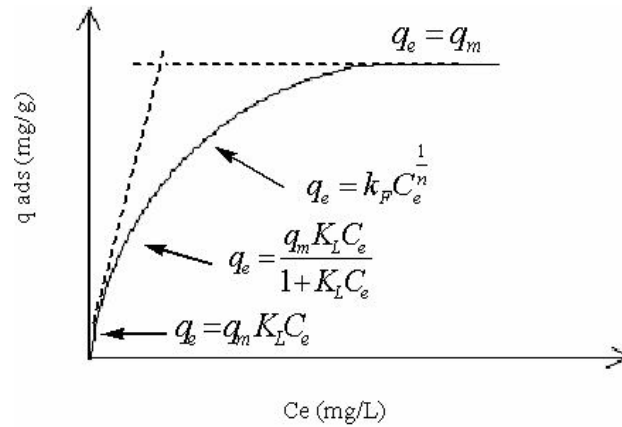


Fig. I.9 : Domaines d'application des modèles de Freundlich et de Langmuir [20].

La constante K_L est donnée en fonction de la température :

$$K_L = K_0 e^{-Q/RT} \quad (\text{Eq.I.19})$$

Où : Q : la chaleur d'adsorption (J).

R : constante des gaz parfaits (J/mol.K) ;

T : température (K) ;

K_0 : constante d'adsorption.

I.4.3.4. Modèle de Temkin [23]

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation de taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme le cas du système conduisant à l'équilibre de Freundlich ou de Langmuir.

Le modèle de Temkin est donné par :

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln A C_e \quad (\text{Eq.I.20})$$

La forme linéaire de l'équation ci-dessus est :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Eq.I.21})$$

Avec : $B = \frac{RT}{b}$

A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg) ;

B : constante liée à la chaleur d'adsorption ;

R : constante des gaz parfaits (J/mol.K) ;

T : température (K) ;

b : enthalpie d'adsorption (J).

Si l'adsorption obéit à l'équation de Temkin, les paramètres de ce modèle peuvent être calculés par le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$.

I.4.3.5. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET : 1938) [19]

En 1938, Brunauer, Emmet et Teller (BET) développèrent la théorie de Langmuir pour permettre son application dans le cas d'adsorption polymoléculaire à la surface du solide. Ce modèle tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions molécule-molécule et molécule-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

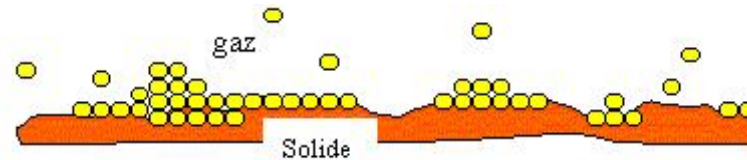


Fig. I.10: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [23].

L'équation peut être écrite sous cette forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C_e}{C_0}\right)}{\left[\left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right)\left(1 - \frac{C_e}{C_0} + K_B \frac{C_e}{C_0}\right)\right]} \quad (\text{Eq.I.22})$$

Où :

q_e : la capacité de rétention à l'équilibre (mg/mg d'adsorbant);

q_m : la capacité de rétention monomoléculaire (mg/mg d'adsorbant) ;

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L);

C_0 : la concentration initiale (mg/L) ;

K_B : La constante d'adsorption.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci dessous:

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m \cdot K_B} \left(\frac{C_e}{C_0}\right) \quad (\text{Eq. I.23})$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par adsorption d'azote.

I.4.3.6. Modèle d'Elovich

L'équation qui représente le modèle d'Elovich est basée sur le principe de la cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouches sur la surface de l'adsorbant. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \cdot e^{\frac{q_e}{q_m}} \quad (\text{Eq.I.24})$$

Où :

K_E : constante d'équilibre d'Elovich ;

q_m : capacité maximale d'adsorption d'Elovich.

Si l'adsorption obéit à l'équilibre d'Elovich, la constante d'Elovich peut être calculée par le tracé de $\text{Ln}(q_e/C_e)$ en fonction de q_e [16].

I.4.3.7. Modèle de Dubinin-Radushkevich [19]

La théorie de Dubinin est utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses. En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation suivante permettant de décrire l'équilibre d'adsorption par les solides microporeux :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = e^{(-\beta\vartheta^2)} \quad (\text{Eq.I.25})$$

Ou,

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \cdot \left[\text{Ln}\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right]^2 \quad (\text{Eq.I.26})$$

Avec :

q_{mDR} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption par $E = 1 / (\beta)^{0.5}$;

ϑ : est le potentiel de Polanyi = $RT \ln(C_s/C_e)$;

C_s : solubilité du soluté.

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation de (DR) en introduisant un exposant n variable. Cette nouvelle équation dite de Dubinin-Astachov (DA) s'écrit :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = e^{(-\beta\varepsilon^n)} \quad (\text{Eq.I.27})$$

L'exposant n reflète l'hétérogénéité du solide. En effet, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène.

I.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés, elle est donc d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus. Comme dans les systèmes fluide-solide, plusieurs étapes déterminent la vitesse globale d'adsorption. Il existe plusieurs modèles cinétiques dans la littérature pour étudier le mécanisme d'adsorption.

I.5.1. Modèle basé sur la composition du milieu

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

[9, 24]

Le modèle d'adsorption de pseudo-premier ordre a été employé couramment pour prévoir la variation temporelle de la quantité adsorbée :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I.28})$$

Où

q_e et q_t sont respectivement les quantités du soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t .

K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Cette équation permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéaire de cette équation est obtenue en intégrant l'équation entre l'instant ($t=0$) et l'instant t quelconque, correspondant, respectivement, aux quantités adsorbées ($q_{t=0}$) et (q_t) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Eq.I.29})$$

La quantité adsorbée à l'instant t est déduite de la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.I.30})$$

Où,

C_t : la concentration résiduelle à l'instant t (mg/L) ;

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/L) ;

V : le volume de la solution (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g).

b. Modèle de pseudo-second ordre [20,24]

L'adsorption peut être décrite par un modèle de second ordre dont l'équation différentielle est donnée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.31})$$

K_2 : est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre (0 et t), et (0 et q_t) pour le temps de contact adsorbant-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement, conduit à l'équation ci-dessous :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{Eq.I.32.a})$$

Ou,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Eq.I.32.b})$$

Les paramètres q_e et K_2 sont déterminés graphiquement en traçant $\frac{1}{q_e - q_t}$ en fonction du temps, ou en traçant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de temps.

I.5.2. Modèle basé sur la diffusion

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [25].

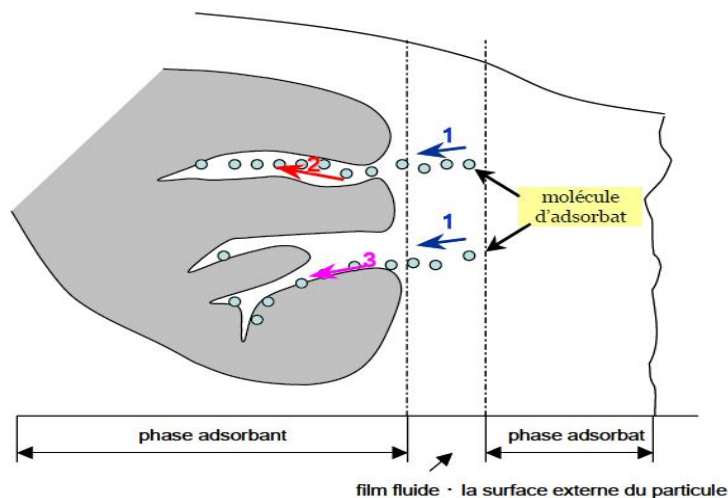


Fig. I.11 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain :
1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface [25].

a. Diffusion externe

Qui correspond au transfert du soluté du sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire qui prend place dans la phase fluide à l'extérieur de la particule [19].

A la surface de la particule, la vitesse de diffusion s'exprime par la relation suivante [17] :

$$\frac{dq}{dt} = S_p k_f \cdot (C - C_s)$$

Avec :

S_p : surface spécifique de la particule (m^2/g) ;

K_f : coefficient de transfert de masse externe ($m \cdot s^{-1}$) ;

C : concentration résiduelle au sein de la solution (mg/m^3) ;

C_s : concentration à la surface de la particule (mg/m^3).

b. Diffusion intraparticulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur du charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K_{int}) [26].

$$q_t = K_{int} \sqrt{t} \quad (\text{Eq.I.34})$$

Avec : K_{int} : est la constante de vitesse relative à la diffusion intraparticulaire ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{1/2}$).

La représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse K_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus. Ce tracé présente une multi linéarité, c'est-à-dire plusieurs segments pour différents intervalles de temps.

La première portion, qui est la plus raide, est attribuée à la diffusion de l'adsorbat du sein de la solution vers la surface externe de la particule.

La seconde droite décrit l'étape 'graduelle' d'adsorption, quand la vitesse de la diffusion intraparticulaire est la plus lente.

La troisième tranche est attribuée au stade final pour lequel la diffusion interne commence à se ralentir du fait de la faible concentration résiduelle de l'adsorbat en solution [20].

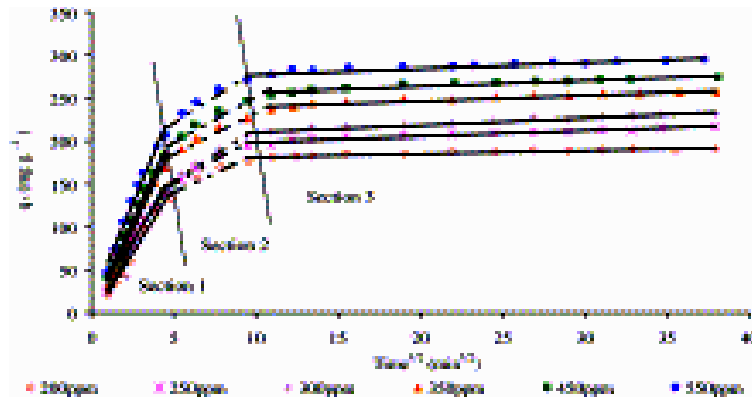


Fig. I.12 : Modèle de diffusion intraparticule [27].

I.6. Les facteurs influents sur l'adsorption

Ce qui caractérise un solide adsorbant, ce sont ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques. Ces dernières jouent un rôle déterminant dans l'adsorption. L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbant dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

I.6.1. Thermodynamique de l'adsorption

L'effet thermique caractérisant la solidité de la liaison de l'adsorbant avec les sites actifs de l'adsorbant est déterminé par la relation entre la constante d'équilibre K et les paramètres thermodynamiques.

D'après la thermodynamique, la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est reliée aux variations de l'enthalpie et de l'entropie à température constante:

$$\Delta G^\circ = T \Delta S^\circ - \Delta H^\circ = -R T \text{Ln}K \quad (\text{Eq.I. 35})$$

Où :

ΔG° : variation de l'énergie libre de Gibbs (Joule/mol) ;

ΔH° : variation de l'enthalpie standard (Joule/mol) ;

ΔS° : variation de l'entropie standard (Joule/mol.K) ;

R : constante des gaz parfaits (8.32 joul.mol/m³. K) ;

T : température (K).

La constante d'équilibre est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Ln}K = \Delta S^\circ/R - (\Delta H^\circ/R.T) \quad (\text{Eq.I.36})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.

La droite obtenue en portant $\ln K$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide- liquide et donc sur l'importance des interactions soluté et groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [1].

L'adsorption est un phénomène exothermique –c'est le cas le plus fréquent- et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. On distingue trois types de 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* q_d 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* q_{st} d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant.

Huckel [28] a montré que la chaleur isostérique d'adsorption qu'il a initialement appelée chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption q_d par la relation :

$$q_{st} = q_d + R T \quad (\text{Eq.I.37})$$

Le terme $R T$ représente le travail effectué par une mole lors de l'adsorption.

R : constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}$) ;

T : température (K).

I.6.2. La nature de l'adsorbant

« Tout solide est un adsorbant potentiel » et le choix d'un adsorbant adéquat pour effectuer une séparation dépend de plusieurs paramètres :

a. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface réelle d'un adsorbant, elle tient compte de la surface des pores, on l'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et représente la caractéristique principale d'un adsorbant poreux [4]. L'adsorption étant un phénomène superficiel, il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette dernière est d'autant plus grande que le solide est divisé (les particules sont plus petites), l'adsorption lui est

proportionnelle, d'où la règle : « Toujours appliquer la granulation minimale possible », c'est-à-dire, plus la surface spécifique augmente, meilleure est la capacité d'adsorption [17].

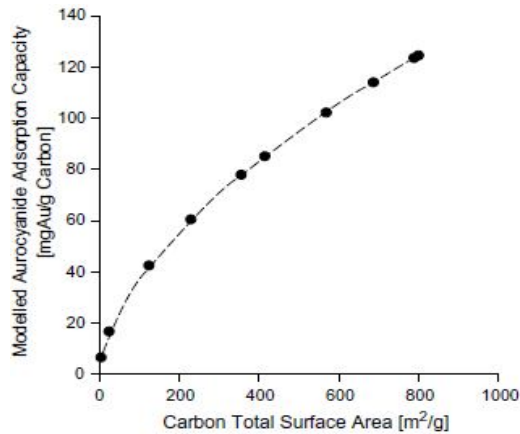


Fig. I.13 : Effet de la surface spécifique du charbon actif sur la quantité adsorbée [29].

b. La distribution de la taille des pores

Elle définit la géométrie de la structure poreuse, c'est-à-dire la répartition des pores en fonction de leurs largeurs. La distribution de la taille des pores est en général utilisée comme une caractéristique quantitative de la structure d'un adsorbant poreux. Il s'agit certainement de sa caractéristique la plus importante car elle conditionne le transport et de l'équilibre des molécules adsorbées [4].

C'est ainsi que dans le cas de l'adsorption du phénol en milieu aqueux, Hseih et coll. [30] ont démontré que la capacité d'adsorption dépend plus fortement de la structure poreuse. Ces résultats rendent compte clairement de l'influence de l'hétérogénéité de la surface du charbon.

c. La densité et la nature des groupements fonctionnels se trouvant à la surface de l'adsorbant

Ania et coll.[31] ont comparé les capacités d'adsorption de trois charbons commerciaux activés différemment, ils constatent que leur nature acide ou basique est due à la composition chimique des groupements se trouvant à leur surface. La nature de ces derniers dépend de l'origine du charbon et de son mode d'activation. Ils constatent que l'adsorption du phénol sur des charbons de nature basique est plus importante que sur des charbons de nature acide.

I.6.3. La nature de l'adsorbat

a. La solubilité

Selon la règle de Lundlius [31] : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée ». Donc, la solubilité d'un adsorbat ou son affinité pour un solvant, joue un rôle important lors de son adsorption ; plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [20].

b. La polarité [31]

Plus une substance est polaire, plus grande sera son adsorption sur une surface polaire. De même, moins une substance est polaire, plus grande sera son adsorption sur une surface non polaire.

c. La taille des molécules

La dimension des molécules à adsorber joue un rôle important sur la capacité d'adsorption. Selon Yaacobi, la différence de taille des composés aromatiques, engendre l'encombrement stérique d'une molécule qui peut diminuer le nombre de sites d'adsorption pour une autre molécule [32].

I.6.4. L'environnement

Il s'agit des conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus dont les plus influentes sont :

a. Le pH de la solution

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé.

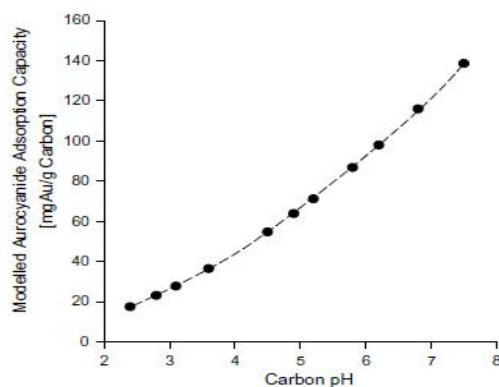


Fig. I.14 : Effet de pH sur la quantité d'adsorption du cyanure de l'or sur le charbon actif [29].

b. La température

La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température à pression relative constante.

Le tracé d'isothermes à différentes températures permet de représenter cette dépendance (Fig.I.15). Du point de vue thermodynamique, l'équation $K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$, montre que la constante d'équilibre d'adsorption, K , dépend, à la fois, de la température et de la chaleur d'adsorption.

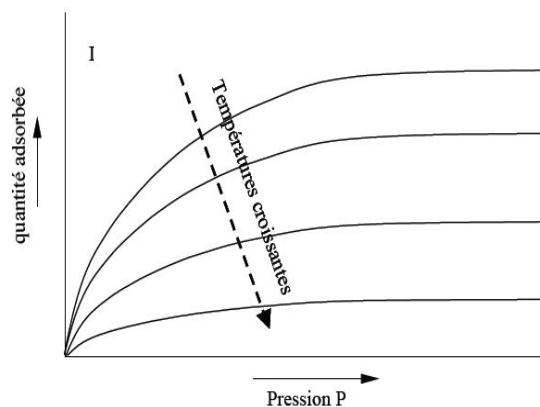


Fig. I.15: Influence de la température sur la quantité adsorbée [33].

c. La concentration de l'adsorbat et de l'adsorbant [6,8]

Le processus d'adsorption est étroitement relié à la concentration initiale de l'adsorbat et à celle de l'adsorbant. L'accroissement de la quantité d'adsorbant (charbon actif) entraîne l'augmentation de la surface d'adsorption et par conséquent, le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption est plus important.

D'après les figures ci-dessous, nous remarquons que la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant est importante pour des masses élevées de charbon actif (fig. I.16) et pour les faibles concentrations de l'adsorbat (fig. I.17). Cette évolution tend à se stabiliser en un plateau indiquant la saturation ; qui est expliquée par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de support.

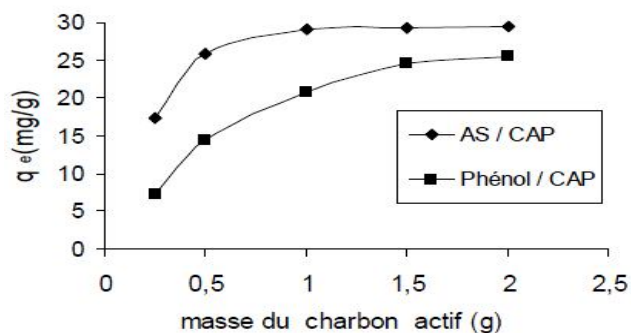


Fig .II.16: Effet de la masse de charbon actif sur la quantité fixée de phénol ou d'acide salicylique [8].

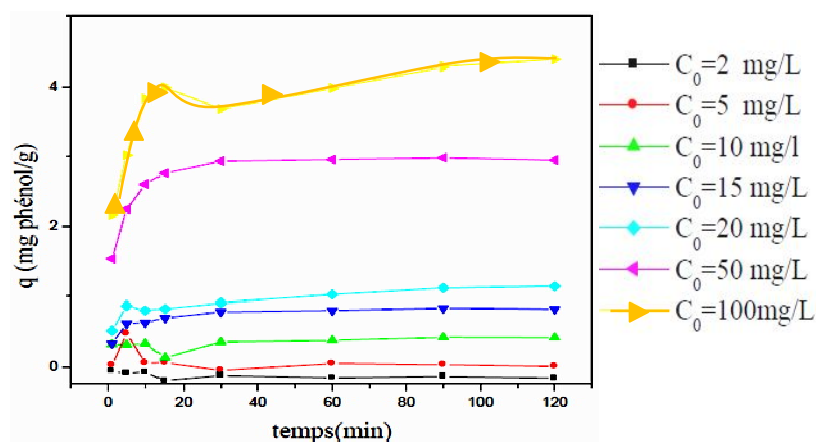


Fig .II.17: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif [8]

Chapitre II

Caractérisation des solides poreux

Dans ce chapitre, nous nous plaçons à l'échelle de l'adsorbant ; cela nous permet de décrire les différents phénomènes mis en jeu lorsqu'une molécule d'adsorbat se déplace et s'adsorbe dans le solide adsorbant.

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées, etc. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [25].

Pour être efficace, un solide adsorbant doit présenter une grande surface interne accessible aux composés à éliminer. En effet, c'est la surface interne qui détermine la capacité d'adsorption. C'est pourquoi les adsorbants sont généralement des matériaux poreux [34].

II.1. Caractérisation des adsorbants

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques. L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité et de sa surface spécifique [3].

Tableau II. 1 : Caractéristiques physiques et chimiques des adsorbants [33].

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
-forme (poudres, granulés...); -dimensions ; -surface spécifique (m ² /g) ; -distribution des diamètres de pores ; -volume poreux ; -tenue en température.	-affinités polaires (hydro-phile/phobe) ; -teneur en eau ; -teneur en composés solubles ; -taux de cendres ; -propriétés catalytiques.

II.1.1. La porosité [4, 33, 34]

Les adsorbants sont des solides microporeux possédant des surfaces par unité de masse importantes afin de maximiser la capacité d'adsorption. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- **Les micropores** dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- **Les mésopores** dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- **Les macropores** dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II.2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [25].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

La porosité se réfère donc à l'espace qu'occupent les pores dans un adsorbant poreux. On distingue plusieurs types de porosité :

- ✓ **Porosité fermée** : qui est la porosité des pores non accessibles à un adsorbant (pores fermés).
- ✓ **Porosité libre** : qui est la porosité des pores accessibles à un adsorbant (pores borgnes et ouverts).
- ✓ **Porosité piégée** : c'est une porosité libre ne permettant pas la récupération des fluides piégés.
- ✓ **Porosité utile** : c'est la porosité qui permet la récupération de la phase piégée.
- ✓ **Porosité résiduelle** : qui est la porosité due aux pores qui ne communiquent pas entre eux ou avec le milieu extérieur.
- ✓ **Porosité totale** : c'est la somme de la porosité utile et de la porosité résiduelle.

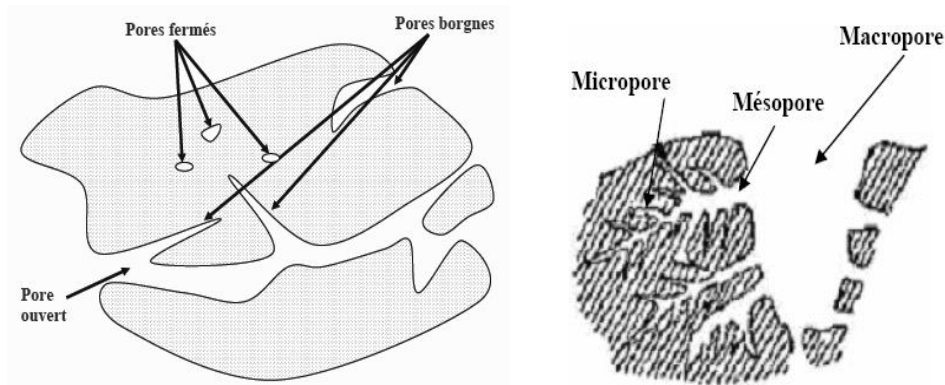


Fig. II.1 : Types de pores dans un grain poreux [4,19].

II.1.2. La distribution de la taille des pores

Elle définit la géométrie de la structure poreuse, c'est-à-dire, la répartition des pores en fonction de leurs largeurs. Cette distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption.

II.1.3. La surface spécifique [4,34]

La surface spécifique ou aire massique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), est la surface réelle d'un adsorbant accessible aux molécules. Elle tient compte de la surface des pores et représente la caractéristique principale d'un adsorbant poreux. Toute la surface des particules d'adsorbant, porosité ouverte comprise, est considérée pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend donc la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Fig. II.2).

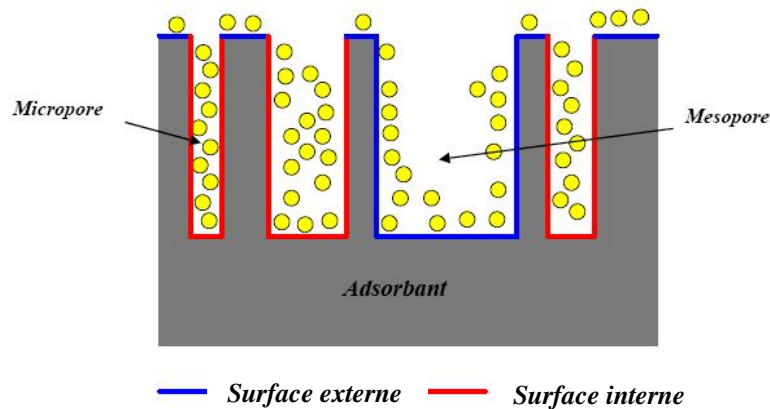


Fig. II.2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [25].

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.3 : Quelques propriétés physiques de certains adsorbants [28].

Nature	Porosité interne	Surface spécifique (m^2/g)
alumine activée	30-40	200-300
tamis moléculaire	45-55	60-700
charbon actif	55-75	600-1400
Magnésie	75	200
gel de silice	70	40

II.2. Les critères de choix des adsorbants industriels

Un bon adsorbant est un matériau sélectif, présentant une grande surface spécifique et possédant de bonnes propriétés mécaniques. Les adsorbants à base de fibres de carbone font partie des matériaux en développement mais leur coût est encore élevé [3].

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [6]:

- haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité ;
- sélectivité élevée ;
- résistance physique ;
- inertie chimique ;
- aptitude à être régénéré facilement ;
- prix peu élevé.

II.3. Les principaux adsorbants

Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurales. En voici quelques exemples [34] :

II.3.1. Le charbon actif

Depuis deux siècles, les charbons ont été étudiés avec moult détails dans le but d'une meilleure exploitation (rendement, risque, pollution). En effet, les charbons sont des matériaux poreux pouvant adsorber des molécules de gaz ou de liquide sur leur surface. Cependant, ce sont des matériaux carbonés complexes au niveau structural, et hétérogènes au niveau de leurs compositions [19]. Ils sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement [34].

Les charbons actifs occupent une place importante dans les procédés de purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatils, le traitement des gaz. Leur nature hydrophobe les rend efficaces pour la récupération des substances organiques non polaires comme le phénol.

Une large gamme d'imprégnant (Ag, Cu, S, I, acide phosphorique, iodure de potassium, aniline...etc.) sont couramment utilisés dans le traitement des charbons, ce qui leur permet ainsi de fixer sélectivement par chimisorption des polluants tels que le chlore, l'ammoniac, le mercure, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène ou les mercaptans [3].

Ils peuvent être préparés à partir d'une grande variété de matériaux carbonés d'origine végétale, animale ou minérale.

II.3.1.1. Fabrication de charbon actif [19,25]

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétiques.

Les procédés industriels de production de charbon actif comportent généralement trois étapes. L'étape de séchage de la matière première est suivie d'une étape de pyrolyse ou décomposition thermique du matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (entre 400 et 600 °C durant 5 à 6 heures). Lors de cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire qui constitue la troisième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. Il existe deux procédés d'activation :

➤ *l'activation physique* qui consiste en une oxydation thermique (750 à 1000 °C) en présence d'air ou de vapeur d'eau, voire de dioxyde de carbone.

➤ *l'activation chimique* qui est un procédé alternatif de traitement chimique par l'acide phosphorique (par exemple) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus.

Le mode de préparation classique des charbons actifs est représenté sur la figure (II.1).

II.3.1.2. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur les caractéristiques des charbons actifs. Parmi ces facteurs, on distingue la température de carbonisation, nature de l'agent d'activation, le temps de séjour dans le four et le taux d'activation.

- **La température de carbonisation et l'agent d'activation**

Lors de la préparation du charbon actif, la température de carbonisation et l'agent d'activation sont deux paramètres décisifs car la plupart des phénomènes réactionnels telles que l'élimination des substances volatiles du matériau ou les différentes dégradations chimiques sont intimement liées à ces deux paramètres [35].

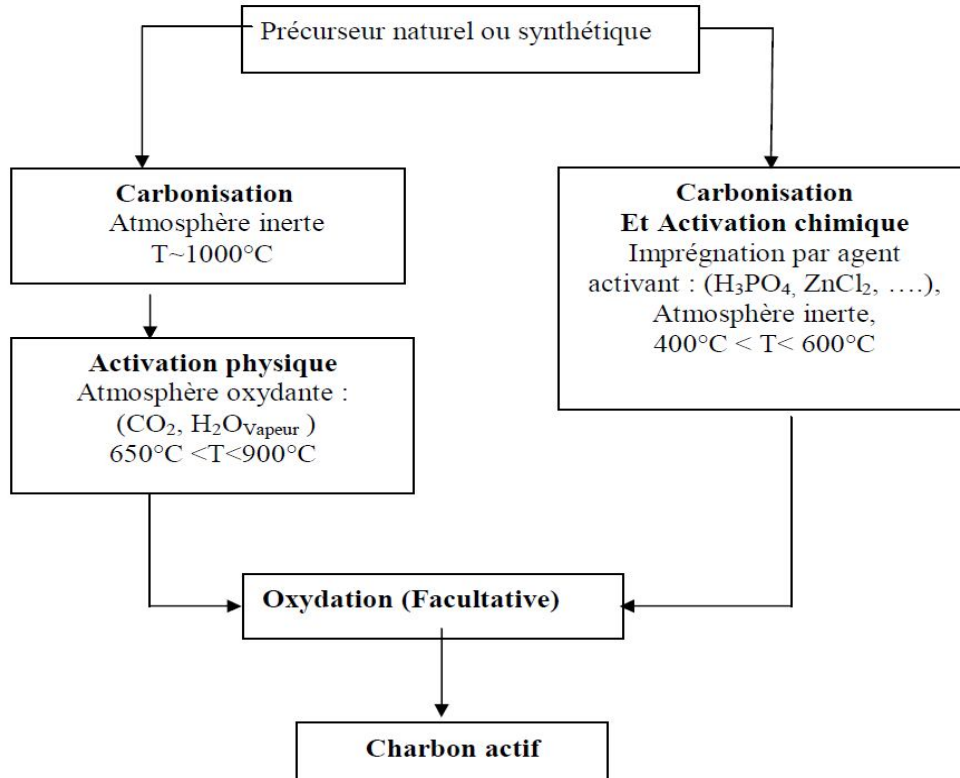


Fig. II.3 : Représentation schématique des étapes de la fabrication classique du charbon actif [20].

Ainsi, une étude réalisée par J. Hayashi et coll. [37], concerne l'influence de la température de carbonisation sur la surface spécifique et le volume poreux des charbons actifs obtenus à partir de la lignine traitée par différents agents d'activation et avec un rapport massique (agent d'activation /lignine) de 100 %. Il a été montré que la température optimale de carbonisation est de 600°C pour les charbons activés avec ZnCl_2 ou H_3PO_4 et 800°C pour les charbons activés avec K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH ou NaOH (Fig. II.14).

En particulier, il a été notamment observé que la surface spécifique était étroitement liée à la température de carbonisation (Fig.II.4), elle même dépendante de la nature du précurseur et de l'agent d'activation [15, 37,38].

• Durée de carbonisation

Le temps de séjour de carbonisation mesure la durée pendant laquelle le matériau est maintenu à la température dite de carbonisation, qui correspond à l'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur du matériau carbonisé. Cette durée est directement liée à la conductivité thermique et à la taille du matériau considéré.

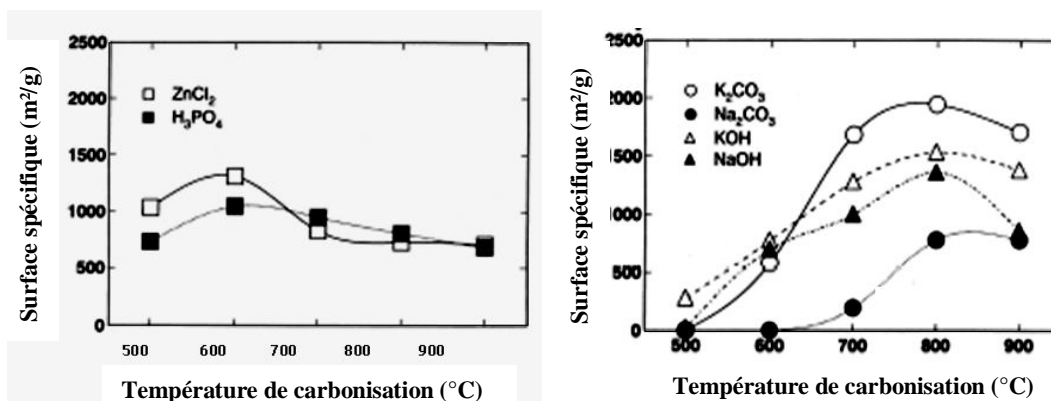


Fig. II.4 : Influence de la température de carbonisation sur la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine pour différents agents d'activation [36].

K. Mohanty et coll. [39] ont observé que la surface spécifique du charbon actif obtenu à partir des coquilles de noix de coco activées avec du ZnCl₂ croît avec la durée de carbonisation jusqu'à atteindre un maximum au bout d'une heure avant de diminuer (Fig. II.6).

Cette diminution de la surface spécifique des charbons actifs, observée à partir d'une heure de carbonisation, est probablement due à la destruction d'un certain nombre de pores suite au phénomène de frittage des pores du charbon [39, 40].

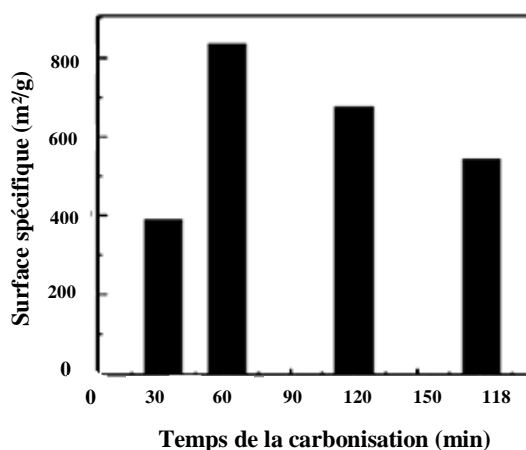


Fig. II.5 : Influence de la durée de carbonisation sur la surface spécifique du charbon actif issu de la noix de coco [35].

II.3.1.3. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est assez voisine de celle du graphite (Fig.II.7). Le cristal de graphite est formé de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, similaires aux cycles aromatiques.

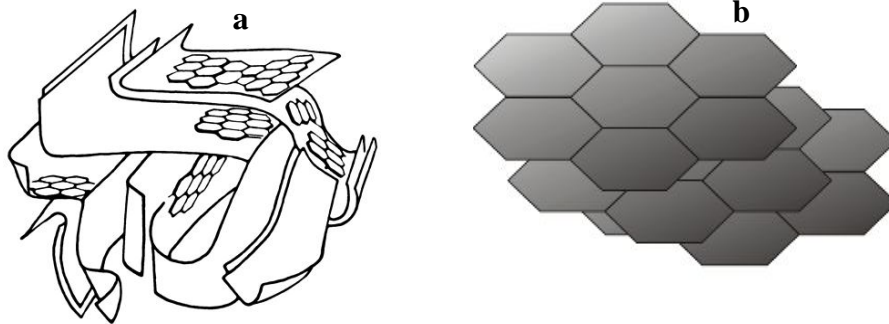


Fig. II.6 : Représentation de la microstructure d'un charbon actif (a).
Modèle de l'USB (Unités Structurales de Base) (b) [23].

II.3.1.4. Les différentes formes du charbon actif [13,25]

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles en poudre, en grains, ou sous forme de fibres.

✓ *Les charbons actifs en poudre* possèdent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

✓ *La forme granulaire du charbon actif* est caractérisée par une taille de particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

✓ *Les fibres de charbon*, depuis quelques années, suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre.

II.3.1.5. Propriétés superficielles du charbon actif [20]

Les charbons actifs sont largement utilisés comme adsorbants, catalyseurs ou comme supports. Ils présentent à la surface des groupements fonctionnels qui sont capables d'adsorber des ions métalliques en solutions aqueuses et dont la nature dépend essentiellement du matériau initial et des procédés d'activation. Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.

Différentes techniques (titrimétriques, polarographiques, spectrométriques) permettent de caractériser la quantité et la nature des groupements fonctionnels.

Les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique.

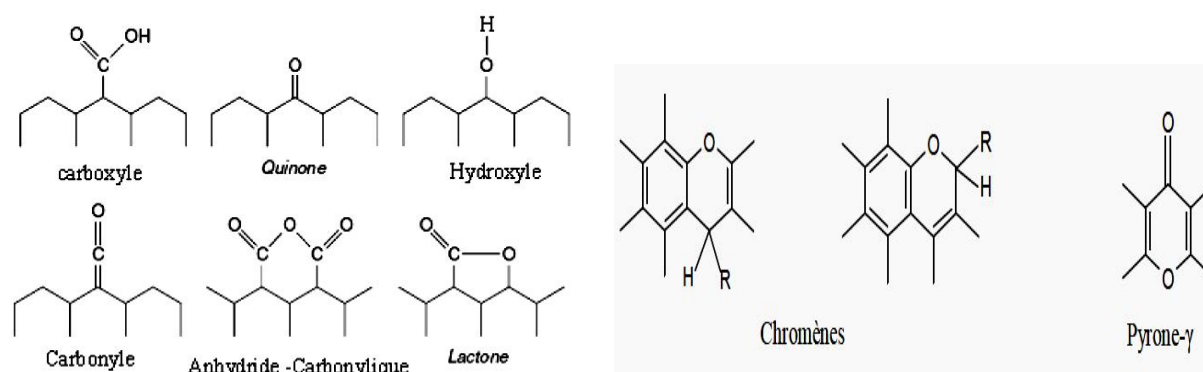


Fig. II.7 : Structure des fonctions de surface à caractère acide (à gauche) et à caractère basique (à droite) du charbon actif [20].

II.3.1.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption [25]

Dans le cas des charbons actifs, nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de transfert de matière dans la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage par contre, n'affecte pas la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même (Wang, 1997[41] ; McKay, 1982[42]). La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les

molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

II.3.1.7. La régénération du charbon actif [20,43, 44]

Le charbon actif est, probablement, l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination des polluants organiques. Par conséquent, sa régénération est indispensable, mais cette opération ne concerne que le charbon actif en grains. N'étant pas régénérable après utilisation, le charbon actif en poudre est incinéré ou placé en décharge.

La régénération constitue la partie la plus importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif. Pour cela, plusieurs procédés de régénération sont proposés dans la littérature, dont les plus importants sont :

a- Régénération thermique

Ce processus s'effectue en deux étapes consécutives, à savoir la carbonisation puis l'activation. Pour éviter d'enflammer les charbons actifs, la température est maintenue à 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée.

Ce type de régénération demeure le procédé le plus couramment utilisé, puisqu'elle ne change pas de façon significative les qualités originales du charbon actif ; la taille des grains, la microporosité et la densité apparente subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendres augmente.

La régénération thermique, est certainement le procédé qui donne un charbon de bonne qualité. Cependant, comme il consomme beaucoup d'énergie, d'autres procédés plus économiques ont été développés.

b- Utilisation d'un fluide caloporteur (la vapeur d'eau)

La régénération à la vapeur est la solution la plus couramment utilisée pour la récupération de polluants organiques adsorbés. Elle consiste à faire passer la vapeur d'eau surchauffée entre 105 et 140°C au travers du garnissage puis à condenser l'ensemble et à séparer l'eau et le solvant qui doivent être bien sûr immiscibles. Le charbon est ensuite refroidi et séché avant réutilisation.

c- Régénération chimique

Elle consiste à traiter le charbon actif par un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée ; l'efficacité de ce traitement étant liée au choix du réactif d'extraction. On peut utiliser des solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, le méthanol, ainsi que des

oxydants : le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée. Son avantage réside dans la minimisation des pertes en charbons actifs. Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

d- Régénération biologique

La régénération biologique ou biorégénération utilise des bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Après destruction des polluants, le charbon actif est lavé avant sa réutilisation. Les avantages que présente cette régénération sont d'une part les économies d'énergie réalisées et d'autre part les faibles pertes de masse de charbon.

II.3.2. Autres adsorbants

II.3.2.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. Le nom « zéolithe » vient du grec « zein »-bouillir et « lithos »-pierre [45].

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates, de formule brute $M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$, où M est un cation compensateur de charge, facilement échangeable [46]. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4 , formant un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées. La taille des pores des zéolithes est déterminée par la structure cristalline et non par le type de préparation ; ceci leur confère une régularité de la structure poreuse, contrairement aux autres solides micro-poreux qui possèdent une distribution de taille des pores ; les zéolithes associent donc une grande surface spécifique et une dimension de pore uniforme, qui leur procure des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille) [23,25,33].

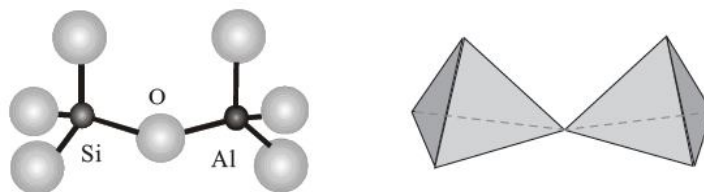


Fig. II.8 : Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- [23].

Les différents types de zéolithes, naturelles et synthétiques, offrent une large gamme de rapports Si/Al, de tailles de pores, de surfaces spécifiques, de nature de cations et/ou de métaux incorporés. De nombreuses zéolithes sont thermiquement stables au-dessus de 500 °C et dans des environnements divers (acide, alcalin, etc...) permettant ainsi d'accéder à de multiples applications, de séchage, de purification, de séparation ou encore de catalyseurs. Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans les fumées, séparer des isomères ou des mélanges de gaz ou pour catalyser des réactions d'oligomérisation, d'alkylation, d'hydrogénation.

Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes synthétiques sont développées. Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y (la faujasite).

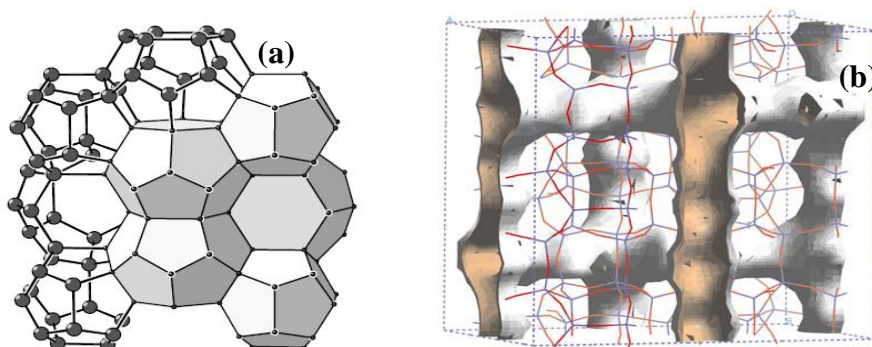


Fig. II.9 : Structure de la faujasite (a) et de la zéolithe ZSM5 (b) [23,33].

II.3.2.2. Le gel de silice [4,33]

Le gel de silice est un polymère d'acide silicilique préparé à partir de silicate, sa composition chimique est $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il présente une distribution assez large de dimensions de pores et une surface interne relativement polaire. En surface, des groupes Si-OH sont responsables de la très forte polarité du gel de silice. La présence de groupes hydroxyles confèrent une polarité à la surface qui fait que des molécules telles que l'eau, l'alcool, les phénols et les amines sont adsorbées préférentiellement par rapport aux molécules non polaires. Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée.

Le gel de silice possède une surface spécifique d'environ $500 \text{ à } 600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie, également comme desséchant, réactif ou comme support pour des réactifs.

II.3.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ des molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. La surface spécifique est de l'ordre de $300\text{m}^2/\text{g}$ [47]. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

II.3.2.4. Les bioadsorbants [43]

La conscience et le souci croissant pour l'environnement ont motivé la recherche de nouvelles technologies qui seraient, à la fois, efficaces et économiquement viables pour le traitement des eaux polluées. Cette recherche a placé la bioadsorption au premier plan de l'intérêt scientifique.

La bioadsorption est basée sur la capacité de certains matériaux biologiques, appelés « biomasse », à fixer des molécules notamment les polluants contenus dans les eaux, à réduire considérablement la concentration du polluant.

Il existe plusieurs types de bioadsorbants, entre autres, les algues, les champignons, les levures, le plancton des eaux douces et les autres cultures microbiennes.

Cependant, cette technologie demeure actuellement en phase de développement et beaucoup de travail est encore exigé avant son application. En parallèle, des simulations sont effectuées pour étudier tous les aspects relatifs à la régénération de ces bioadsorbants afin d'améliorer la rentabilité et l'efficacité des procédés de bioadsorption.

Chapitre III

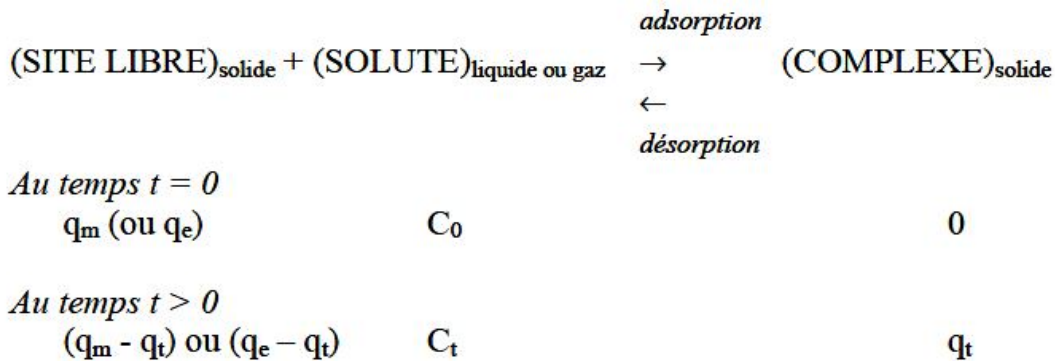
Mécanismes de transfert de matière dans les solides

Nous venons de survoler le phénomène d'adsorption. De la pratique du procédé d'adsorption, il est connu que les données concernant l'équilibre et la cinétique d'adsorption ne suffisent pas à choisir un solide adsorbant pour une séparation donnée. En effet, les molécules d'adsorbat ne se contentent pas de s'adsorber dans le solide : elles s'y déplacent aussi, ne serait-ce que pour atteindre un site d'adsorption libre.

L'objectif de cette partie est donc de décrire les différents phénomènes impliqués dans le transfert de matière en milieu poreux adsorbant. Le transfert de matière peut se faire selon différents mécanismes suivant certaines propriétés physiques et géométriques du système, telles que la dimension des pores, la concentration d'adsorbat,...etc. C'est un phénomène fondamental qui intervient dans, pratiquement, toutes les opérations de transfert de matière, que ce soit en milieu homogène ou hétérogène.

III.1. Le transfert de matière dans les solides

La réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide) conduit à la formation de complexes de surface entre le soluté et le solide, et peut être globalement schématisée par :



Où,

q_m ou q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg d'adsorbat/g d'adsorbant) ;

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t (mg d'adsorbat/g d'adsorbant) ;

C_0 et C_t : la concentration du soluté dans la phase fluide à l'état initial et à l'instant t respectivement (mg/L).

Les taux d'adsorption et de désorption dans les adsorbants poreux sont généralement commandés par le transport dans le réseau des pores, plutôt que par la cinétique intrinsèque de l'adsorption de surface.

Considérons une particule d'adsorbant que nous supposons poreuse placée au sein du fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite :

➤ son transport du sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire (et parfois également tourbillonnaire) qui prend place dans la phase fluide à l'extérieur de la particule ;

➤ son transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte également d'un processus de diffusion couplé à d'autres phénomènes (effet Knudsen par exemple). Cette diffusion prend place dans la phase fluide à l'intérieur des pores du solide ;

➤ Son adsorption proprement dite, c'est-à-dire, sa fixation à la surface de l'adsorbant (paroi des pores). Cette étape est très rapide et n'influe jamais sur le processus global, certains auteurs (ex. : Mc KAY, 1998[48] ; COOK *et coll.*, 2001[49]) considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption [26].

➤ son transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface. On peut le comparer à un véritable mécanisme de diffusion. Par abus, on l'appellera "diffusion interne dans le solide" [28].

III.2. Le coefficient de diffusion [19,50]

Les équations régissant le processus de diffusion ont été établies par Fick en 1855. Elles sont analogues aux équations décrivant les transferts de chaleur ou de quantité de mouvement. L'écoulement de fluide dans les pores des adsorbants étant négligeable, il n'est pas erroné de considérer le transport inter particulaire comme un processus purement diffusif et de corréler des données cinétiques en terme de diffusivité définie selon la première loi de Fick :

$$J = - D(C) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Avec :

J : le flux diffusif dans les pores ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

D(C) : coefficient de diffusion du soluté ou diffusivité (gaz ou liquide) en milieu poreux (m^2/s) ;

C : concentration du soluté (mole/m^3) ;

x : la distance parcourue (m).

Le coefficient de diffusion $D(C)$ est alors un coefficient phénoménologique et peut être une fonction de la concentration. Le sens physique de $D(C)$ dépend du mécanisme limitant la diffusion en question.

Au niveau microscopique, le coefficient de diffusion D peut être estimé à partir des données de cinétique de sorption. La cinétique de sorption d'un soluté dans un milieu caractérise la vitesse avec laquelle les molécules de ce soluté sont aptes à atteindre leurs sites de sorption. Cette grandeur est donc en lien direct avec la notion de « temps d'équilibre » qui décrit la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction.

III.3. La force motrice de diffusion

Il est facile d'obtenir la relation entre la diffusivité de Fick, définie par l'équation (III-2) et la mobilité B , définie par :

$$J = -BC \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{Eq. III.2})$$

En effet, considérons l'équilibre avec une phase vapeur idéale :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a = \mu^\circ + RT \ln P \quad (\text{Eq. III.3})$$

Le gradient du potentiel chimique est alors donné par :

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln a}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln P}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Eq. III.4})$$

La densité de flux devient :

$$J = -BcRT \frac{\partial \ln P}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} = - \left[BRT \frac{\partial \ln P}{\partial \ln c} \right] \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Eq. III.5})$$

En comparant les équations. (III-1) et (III-5), nous déduisons que le coefficient de diffusion de Fick est donné par :

$$D = BRT \frac{\partial \ln P}{\partial \ln c} = D_0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln c} \quad (\text{Eq. III.6})$$

$D_0 = BRT$ est le coefficient de diffusion corrigé.

En phase vapeur ou en phase liquide ou adsorbée et à basse concentration, la loi d'Henry est applicable et l'activité est directement proportionnelle à la concentration. Dans ces

conditions, $\frac{d \ln a}{d \ln C} \approx 1.0$ et le coefficient de diffusion s'approche d'une valeur limite constante. Il n'y a aucune raison théorique valable pour s'attendre à ce que la diffusivité corrigée soit indépendante de la concentration en adsorbant à des niveaux élevés de concentration (en dehors de la région de validité de la loi d'Henry), bien qu'on ait observé expérimentalement un tel comportement pour un certain nombre de systèmes.

III.4. Mécanismes de diffusion

III.4.1. La diffusion externe

L'expression cinétique suivante, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers la phase solide [26] :

$$\frac{dC}{dt} = k_f \left(\frac{a}{V} \right) \cdot (C - C_s) \quad (\text{Eq. III.7})$$

Avec :

k_f : le coefficient de transfert de matière (en $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$);

C et C_s : concentration au sein de la solution et sur la surface externe du solide respectivement (en mg/L);

a : aire de l'interface solide/liquide en cm^2 ;

V : volume de solution en L.

La forme intégrée est alors donnée par:

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C - C_e)} \right] = k_f \cdot \left(\frac{a}{V} \right) \cdot t \quad (\text{Eq. III.8})$$

Un simple tracé de $\ln [(C_0 - C_e) / (C - C_e)]$ en fonction du temps de réaction devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble du procédé.

Furusawa et Smith (1973) [51], puis McKay (1983)[52], ont établi une expression similaire qui exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation suivante :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + m_s K_L} + \left[\frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \right] \cdot \exp \left[\frac{(1 + m_s K_L) k_f S_s t}{m_s \cdot K_L} \right] \quad (\text{Eq. III.9})$$

Avec

$m_s = m/V$ = concentration en adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

K_L : constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

S_s : aire par unité de volume de l'adsorbant (en m^2/m^3);

k_f : coefficient de transfert externe (en $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Cette étape est rarement déterminante, notamment quand le système expérimental est bien agité. Par ailleurs, la forme linéarisée de cette expression cinétique est similaire à celle de la cinétique du pseudo-premier ordre de la réaction d'adsorption proprement dite [$\ln (q_e - q_t)$ vs t].

III.4.2. Transfert à l'intérieur de la particule d'adsorbant

Le transfert de matière dans les adsorbants homogènes (charbons actifs, gels de silice, etc.) est principalement contrôlé par le transfert dans les macropores (transfert macroporeux). Dans le cas des adsorbants hétérogènes (zéolithes, tamis moléculaires carboné,...) il faut en revanche prendre également en compte le transfert microporeux (Sun et Meunier [53], 2003 ; Yang, 1997[54]).

Il existe quatre modes de transport de molécules à l'intérieur des macropores d'un adsorbant : la diffusion de Knudsen, l'écoulement de Poiseuille, la diffusion moléculaire et la diffusion de surface (fig. III.1). Les trois premiers modes sont ceux pouvant intervenir lors de l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un capillaire auquel il sera fait référence pour leur définition. La diffusion de surface est quant à elle liée au phénomène d'adsorption.

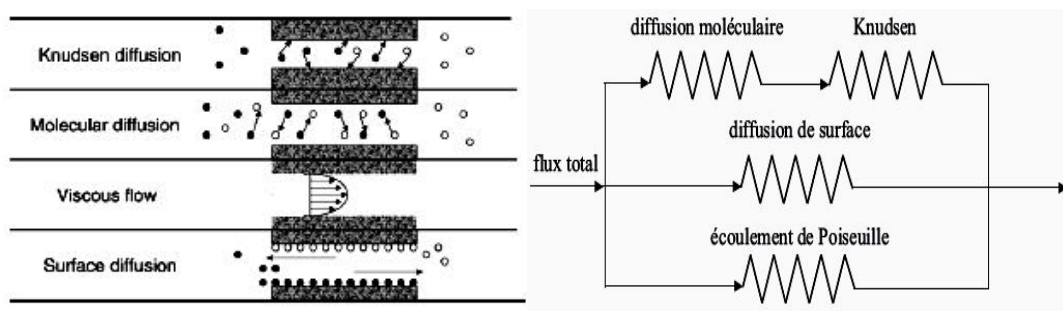


Fig.III.1 : Les quatre modes de transfert de matière en milieu poreux et le modèle électrique équivalent (d'après Krishna (1993)) [55].

Dans les adsorbants bidispersés tels que les zéolithes, les molécules d'adsorbat doivent traverser un milieu macroporeux avant d'atteindre les cristaux microporeux où elles s'adsorbent. Les phénomènes de transfert de matière mis en jeu dans chacune des deux structures poreuses du grain d'adsorbant – la première macroporeuse, et la seconde microporeuse – sont les mêmes que dans une particule monodispersée.

III.4.2.1. La diffusion dans les pores

Qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre de la particule à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion *effectifs* D_e , qui regroupent deux phénomènes de migration :

- ✓ diffusion moléculaire ;
- ✓ diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores).

Supposons qu'il existe un gradient de concentration C d'un adsorbat, au sein du fluide contenu dans les pores. Le flux transporté par diffusion dans les pores, par la section droite de pore, est décrit par une loi analogue à celle de Fick :

$$J = - \varepsilon D_p \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Eq. III.10})$$

Ce coefficient D_p est plus petit que le coefficient de diffusion dans un pore cylindrique droit par suite de la combinaison de deux effets ; la variation dans le diamètre des pores et leur orientation aléatoire. Cela a pour conséquence de réduire le gradient de concentration dans la direction de l'écoulement et d'allonger le parcours de la diffusion. Les deux effets sont estimés communément par un facteur de tortuosité γ :

$$D_p = \frac{D_m}{\gamma} \quad (\text{Eq. III.11})$$

L'équation (III.11) devient :

$$J = - \varepsilon \frac{D_m}{\gamma} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. III.12})$$

On est donc bien en droit de décrire la diffusion par la loi de Fick, à condition de poser comme diffusivité effective le rapport suivant :

$$D_{ep} = \varepsilon \frac{D_m}{\gamma} \quad (\text{Eq. III.13})$$

Le facteur de tortuosité doit être considéré comme un paramètre empirique, à déterminer expérimentalement. Sa valeur se situe généralement entre 2 et 6 pour les adsorbants courants et doit diminuer avec l'augmentation de la porosité. Une trop grande

valeur signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

Des ordres de grandeur des valeurs de ce facteur estimées pour différents adsorbants sont donnés dans le tableau (III.1).

Tableau III. 1 : valeurs du facteur de tortuosité de quelques adsorbants [54].

Adsorbant	γ
Alumine	2-6
Gel de silice	2-6
Charbon actif	5-6,5
Macropores dans les zéolithes	1,4-4,5

Des corrélations disponibles dans la littérature permettant de calculer le paramètre de tortuosité en fonction de la porosité. Les corrélations les plus utilisées sont [12] :

$$\gamma = \varepsilon + 1,5 (1-\varepsilon) \quad (\text{Eq. III.14})$$

Et

$$\gamma = (2-\varepsilon)^2/\varepsilon \quad (\text{Eq. III.15})$$

a. Pour un système gazeux [25, 33, 34]

Les coefficients de diffusion effectifs sont corrélés aux diffusivités moléculaires et de Knudsen, via la porosité et le facteur de tortuosité de l'adsorbant pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_{pe} = \frac{\varepsilon}{\gamma} \cdot \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. III.16})$$

Où

D_{ep} : est le coefficient de diffusion effectif dans les pores ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

γ : le facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant;

ε : la porosité ;

D_m et D_K : les coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen respectivement ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Trois cas se présentent suivant les valeurs relatives du libre parcours moyen des molécules à adsorber (λ), et du diamètre moyen des pores δ .

- **Diffusion de Knudsen ($\lambda \gg \delta$)**

Dans ce mode de diffusion, le libre parcours moyen des molécules est largement supérieur au diamètre moyen du pore. Les collisions molécules-parois sont alors prépondérantes par rapport aux collisions molécules-molécules. Le déplacement des molécules est alors dû aux collisions successives avec les parois. Le libre parcours moyen est donné par :

$$\lambda = \frac{k_B}{(\pi\sqrt{2})\sigma^2} \frac{T}{P} \quad (\text{Eq. III.17})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,380 \cdot 10^{-23}$ J/K), σ le diamètre moyen des molécules diffusantes. Le nombre de Knudsen ($K_n = \lambda/\delta$) permet de situer le régime d'écoulement. Si $K_n \gg 1$ l'écoulement est de type Knudsen, si $K_n \ll 1$, l'écoulement est de type Poiseuille. Dans le cas de l'oxygène ($\sigma = 0,36$ nm) aux conditions normales de température et de pression, le libre parcours moyen vaut 50 nm ce qui est l'ordre de grandeur de la taille des macropores. En effet, la diffusion de Knudsen est le mécanisme de diffusion prépondérant à l'intérieur des adsorbants.

La diffusivité de Knudsen peut être estimée si la taille moyenne des pores est connue :

$$D_K = \frac{\delta}{3} \sqrt{8RT/\pi M} = 1,534 \cdot \delta \cdot \sqrt{T/M} \quad (\text{Eq. III.18})$$

Où

δ : est le diamètre moyen des pores (m) ;

M : la masse molaire de l'adsorbat ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

R : la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T : la température (K).

Il est évident que dans le régime de Knudsen, chaque espèce diffuse d'une manière indépendante, et que la diffusivité de Knudsen ne dépend ni de la composition, ni de la pression totale, contrairement à la diffusivité moléculaire. Elle est cependant inversement proportionnelle au poids de la molécule et varie faiblement avec la racine carrée de la température.

- **Diffusion moléculaire ($\lambda \ll \delta$)**

Ce mode de transport est dû à la collision entre les molécules. Ces collisions résultent en un échange de quantité de mouvement entre les composés du mélange. La diffusivité

moléculaire est donnée par l'équation de Chapman-Enskog pour un mélange binaire de gaz (notés 1 et 2) :

$$D_m = D_{12} = 1,883 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}}{P \cdot \delta_{12}^2 \cdot \Omega_{12}} \quad (\text{Eq. III.19})$$

Où D_m est la diffusivité moléculaire (m^2/s), P la pression totale (Pa), M_1 et M_2 les masses molaires (g/mol) des composés 1 et 2. Le diamètre de collision δ_{12} (Å) est le paramètre du potentiel de Lennard-Jones (en Å), donné par la relation suivante :

$$\delta_{12} = \frac{\delta_{11} + \delta_{22}}{2} \quad (\text{Eq. III.20})$$

Le paramètre Ω_{12} peut être trouvé soit dans des tables en fonction de T^* (Cussler, 1997[57]) soit en utilisant la relation suivante :

$$\Omega_{12} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T^*)} \quad (\text{Eq. III.21})$$

Avec $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{12}}$ et $\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22}}$.

Les valeurs des paramètres ε_{ij} et δ_{ij} sont données dans des tables (Cussler, 1997 [56]).

Pour des mélanges de gaz avec plus de deux composants le coefficient de diffusion moléculaire pour le composé i est donné par l'équation suivante :

$$D_{mi} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (\text{Eq. III.22})$$

y_i : est la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

- **Action combinée de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen ($\lambda = \delta$)**

Fréquemment, la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen sont toutes deux significatives. Les contributions de ces deux phénomènes sont aisément prises en compte en employant la loi de Fick. Elles sont généralement regroupées dans un coefficient de diffusion global appelé aussi 'diffusivité effective'.

Historiquement, la même relation a été obtenue simultanément par Evans, Watson et Mason d'une part, et par Scott et Dullien d'autre part. Ces auteurs ont établi un coefficient de diffusion « combiné » D_A , pour un gaz binaire A et B, à pression constante, dans un solide poreux :

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \left[1 - \left(1 + \frac{J_B}{J_A} \right) \right] \cdot y_A \quad (\text{Eq. III.23})$$

Avec J_A et J_B les densités de flux molaires de composés A et B et y_A est la fraction molaire du composant A. Dans le cas particulier d'une contre-diffusion équimolaire ($J_A = -J_B$), la relation précédente se réduit à :

$$D_A = \left[\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. III.23bis})$$

- **Écoulement de Poiseuille**

L'écoulement de Poiseuille est le régime d'écoulement dominant pour des nombres de Knudsen faibles. Cet écoulement dépend du gradient de pression entre la sortie et l'entrée du capillaire. Dans les capillaires, le régime d'écoulement est alors laminaire. Cette contribution est généralement faible et est négligée par rapport aux contributions des autres modes de diffusion.

Ce flux convectif s'exprime à l'aide de l'équation de Poiseuille, qui peut s'écrire formellement comme la loi de diffusion de Fick, en utilisant la diffusivité équivalente suivante :

$$D = \frac{P \cdot r^2}{8\mu} \quad (\text{Eq. III.25})$$

Avec :

D : diffusivité équivalente [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] ;

P : pression totale [Pa] ;

r : rayon moyen des pores [m] ;

μ : viscosité [Pa.s].

D'autres auteurs utilisent la loi de Darcy pour exprimer la densité de flux convectif N^{conv} (Sotirchos (1989)[57] ; Serbezov et Sotirchos (1997)[58]) :

$$N^{\text{conv}} = - \frac{x B_0 P}{\mu R T} \nabla P \quad (\text{Eq. III.26})$$

Avec B_0 la perméabilité des pores (m^2), et x la fraction molaire du constituant considéré.

En tenant compte de la géométrie des pores (Serbezov et Sotirchos (1998)[59]), B_0 s'obtient :

$$B_0 = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\gamma} \quad (\text{Eq. III.27})$$

ε étant la macroporosité du grain et γ le facteur de tortuosité.

b. Pour un système liquide [25], quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_{ep} = \frac{\varepsilon D_m}{\gamma} \quad (\text{Eq. III.28})$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_m = \frac{k_B \cdot T}{3\pi \cdot \mu \cdot \sigma} \quad (\text{Eq. III.29})$$

Où

k_B : est la constante de Boltzmann ;

μ : la viscosité du solvant (Pa.s) ;

σ : le diamètre des molécules du soluté ;

La diffusivité moléculaire peut être calculée aussi à partir de corrélations *semi-empiriques* comme par exemple celle de Wilke et Chang (citée notamment dans Reid *et coll*, 1987)[60] :

$$D_m = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{(\phi \cdot M)^{0,5} \cdot T}{\mu \cdot V_M^{0,6}} \quad (\text{Eq. III.30})$$

Où

V : le volume molaire du soluté à son point normal d'ébullition ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

M : la masse molaire du solvant ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ϕ : le facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau) ;

μ : la viscosité du solvant (cP) ;

T : la température (K).

Les diffusivités dans l'eau des molécules organiques à faible poids moléculaire varient dans l'intervalle de 10^{-6} à $1,5 \times 10^{-5}$ cm^2/s tandis qu'elle peut être plus faible avec l'augmentation de la masse molaire (par exemple les polymères).

III. 4.2.2. La diffusion de surface [12,33, 34]

La notion de « diffusion de surface » englobe l'ensemble des phénomènes de diffusion en phase adsorbée. Elle est indifféremment associée au phénomène de diffusion en phase adsorbée à la surface d'un macropore, ou au phénomène de diffusion intra-cristalline.

La diffusion de surface est due à la différence de concentration dans la phase adsorbée. C'est un phénomène activé de sauts d'un « site d'adsorption » – région de faible énergie – à un site voisin (*hopping theory*).

En effet, une molécule adsorbée peut être désorbée si son énergie est supérieure à l'énergie de désorption ou se déplacer sur un site adjacent si son énergie est supérieure à l'énergie requise pour le phénomène de diffusion de surface, cette dernière étant inférieure à l'énergie de désorption.

Bien que la mobilité dans la phase adsorbée soit généralement beaucoup plus petite que celle dans la phase gazeuse ou fluide, la concentration y est beaucoup plus grande. Par conséquent, à condition que l'épaisseur de cette couche soit appréciable, une contribution considérable au flux est possible. L'adsorption physique est donc vue comme une condition préalable pour que la contribution de la diffusion de surface soit notable, et cela n'exige pas des températures très au-dessus du point d'ébullition de l'espèce considérée.

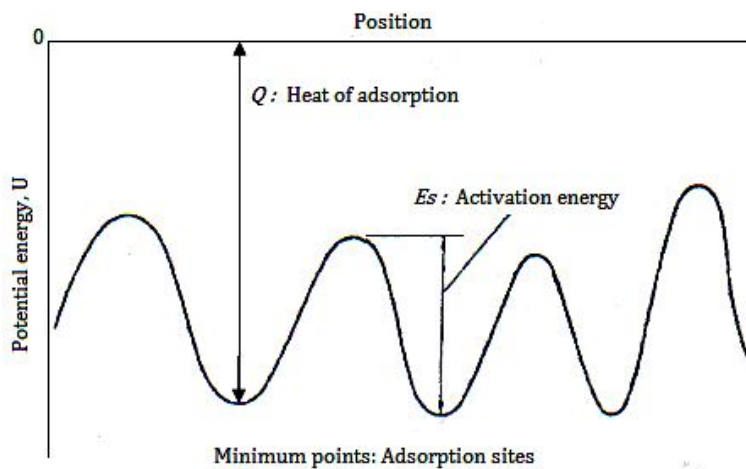


Fig.III.2 : Variation du potentiel énergétique durant l'adsorption sur les surfaces solides [12].

Par analogie à la loi de Fick, la diffusion de surface peut être définie par :

$$J = - D_S \cdot \rho \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{Eq. III.31})$$

Où J est le flux dû à la diffusion de surface, D_S (cm^2/s) est le coefficient effectif de diffusion de surface, q (mg/g) est la concentration en phase adsorbée et ρ (g/cm^3) est la densité apparente du solide.

La diffusion de surface est souvent considérée comme un mécanisme activé. Les variations de diffusivité de surface liées aux variations de température sont alors représentées l'équation d'Arrhenius [61] :

$$D_S = D_{S0} \cdot \exp\left(\frac{-E_S}{RT}\right) \quad (\text{Eq. III.32})$$

Où

E_S : est l'énergie d'activation pour la diffusion de surface (kJ/mole);

D_{S0} : est un facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel (cm²/s);

R : est la constante des gaz parfaits (kJ/mol.K);

T : est la température (K).

Le coefficient D_{S0} peut être calculé grâce à l'expression suivante :

$$D_{S0} = \frac{1,61 \cdot 10^{-6}}{\gamma} \quad (\text{Eq. III.33})$$

Où γ est le facteur de la tortuosité de surface qui est prise en général égale au facteur tortuosité du grain en absence d'une meilleure estimation.

L'équation (III.32) peut être utilisée pour l'étude de la dépendance de D_S avec l'énergie d'activation E_S pour la diffusion de surface. Dans le cas des surfaces énergétiquement uniformes, Gilliland et coll. [61] ont corrélié l'énergie d'activation, E_S , avec la chaleur d'adsorption, ΔH_{sat} (kJ/mole), au moyen d'un coefficient de proportionnalité ϕ , comme le montre l'équation suivante :

$$E_S = -\phi \Delta H_{\text{sat}} \quad (\text{Eq. III.34})$$

Dans le cas d'une distribution énergétique hétérogène, l'énergie d'activation de la diffusion n'est pas identique pour tous les sites d'adsorption et par conséquent il en est de même pour la chaleur d'adsorption. Pour contourner ce problème, on peut supposer que la surface de l'adsorbant consiste en un ensemble de petites surfaces énergétiquement homogènes et que l'énergie d'activation locale de chaque petite surface est proportionnelle à la chaleur d'adsorption locale.

$$D_S = D_0 \exp \left\{ k \left(\frac{q}{q_{\text{sat}}} \right) \right\} \quad (\text{Eq. III.35})$$

Où

$$D_0 = D_{S0} \exp \left(-\frac{\phi \Delta H_0}{RT} \right) \quad (\text{Eq. III.36})$$

$$k = \frac{\phi (\Delta H_{\text{sat}} - \Delta H_0)}{RT} \quad (\text{Eq. III.37})$$

Avec :

D_0 : est le coefficient de diffusion de surface à taux de recouvrement nul (cm²/s) ;

q_{sat} : est la quantité adsorbée dans le cas de la saturation de la surface (mg/g);

ΔH_0 : est la chaleur d'adsorption à recouvrement nul ($q=0$ kJ/mole) ;

ΔH_{sat} : est la chaleur d'adsorption à l'état de saturation $q = q_{\text{sat}}$ kJ/mole).

L'équation (IV.36) montre que la dépendance de D_s à la concentration en phase adsorbée est due à la variation de la chaleur d'adsorption, qui résulte à son tour, du recouvrement progressif de la surface adsorbante.

Le taux de recouvrement de surface est donné par :

$$\theta = \frac{q}{q_{sat}} \quad (\text{Eq. II.38})$$

Les relations permettant d'évaluer le coefficient de diffusion de surface D_s sont complexes et dépendent notamment du taux de recouvrement comme par exemple dans le modèle HIO (Higashi, Ito et Oishi)[62] : Sur la base du concept de la marche aléatoire des molécules d'un site d'adsorption à un autre sur la surface adsorbante, Higashi et coll. (1963) [62] ont proposé l'équation (III. 40), pour corrélérer D_s directement avec le taux de recouvrement de la surface, θ :

$$D_s = \frac{D_0}{1-\theta} \quad (\text{Eq. III.39})$$

Ce concept suppose que le transport diffusif est un processus aléatoire de saut des molécules sur la surface adsorbante. Cette surface est supposée comme un treillis dont les nœuds représentent les sites d'adsorption caractérisés par des potentiels d'énergie qui peuvent être différents. Ainsi, une molécule préalablement adsorbée, doit avoir une énergie minimale nécessaire, qui est l'énergie d'activation du processus de diffusion, pour « sauter » d'un site d'adsorption à un autre site voisin. C'est en d'autre terme l'énergie d'activation du saut.

Le modèle de HIO est accompagné des hypothèses principales suivantes :

- Surface énergétiquement homogène, où l'énergie d'activation est la même pour tous les sites d'adsorption et par conséquent une même chaleur d'adsorption.
- Formation d'une seule couche monomoléculaire sur la surface adsorbante.

Dérivé du concept de la marche aléatoire, ce modèle tient compte de plus du taux de recouvrement de la surface $\theta (= q_{sat}/q_m)$. Puisqu'une molécule ne peut occuper un site d'adsorption déjà occupé (hypothèse n° 2), elle doit répéter des sauts aléatoires jusqu'à ce qu'elle trouve un site vacant.

Comme on peut aussi utiliser le gradient de potentiel chimique, la force motrice vraie activant le transport diffusif est le gradient de potentiel chimique, plutôt que le gradient de concentration. Au moyen de la mobilité B des molécules, le flux de diffusion de surface est exprimé comme suit [50] :

$$J_s = B \cdot q \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{Eq.III.40})$$

Le potentiel chimique μ de l'espèce à adsorber est :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (\text{Eq.III.41})$$

Où : μ° est le potentiel standard de l'espèce à adsorber et a son activité en phase fluide, qui est à remplacer, dans le cas des gaz parfaits (ou de solutions idéales), par la pression partielle du constituant gazeux (ou par la concentration du soluté en phase liquide).

Il est possible, dans le cas des solutions idéales (ou gaz parfaits) ou des solutions diluées, de déduire l'expression du coefficient de diffusion. En outre, il est également possible de réconcilier le modèle de la diffusion de Fick selon lequel le gradient de concentration constitue la force motrice du transport de matière avec le modèle de diffusion selon lequel la force motrice est le gradient de potentiel chimique.

Dans ce cas, l'équation (III.42) s'écrit en fonction de la pression partielle, p , du constituant gazeux en équilibre avec la quantité, q , en phase adsorbée :

$$\mu = \mu^\circ \pm RT \ln p \quad (\text{Eq.III.42})$$

Alors :

$$d\mu = RT \, d \ln p \quad (\text{Eq.III.43})$$

L'équation ci-dessus, combinée à l'équation (III.41), conduit à :

$$J_s = -BRT \left(\frac{d \ln p}{d \ln q} \right) \frac{dq}{dx} \quad (\text{Eq.III.44})$$

Ce qui suggère un coefficient de diffusion de surface sous la forme suivante :

$$D_s = D_0 \left(\frac{d \ln p}{d \ln q} \right) \quad (\text{Eq.III.45})$$

Où : $D_0 = BRT$ a la même signification que dans l'équation (III.40), c'est-à-dire qu'il représente la dépendance implicite de D_s à la température. La dépendance de D_s à la concentration en phase adsorbée est fournie par la pente $\left(\frac{d \ln p}{d \ln q} \right)$.

A titre d'exemple, selon les deux cas suivants :

✚ où le modèle de Langmuir est applicable :

Dans le modèle de Langmuir, la pente $\left(\frac{d \ln p}{d \ln q} \right)$ vaut $\left(\frac{1}{1-\theta} \right)$ et varie donc de 1 pour $\theta = 0$ à l'infini pour $\theta = 1$. Par conséquent, D_s augmente avec l'augmentation de la quantité adsorbée.

où la loi d'Henry est applicable :

Dans le cas des solutions infiniment diluées, la loi d'Henry est applicable et la pente $\left(\frac{d \ln p}{d \ln q}\right)$ sera égale à l'unité. Par conséquent, le coefficient de diffusion sera indépendant de la concentration en phase adsorbée, c'est-à-dire $D_s = D_0 = \text{BRT}$. Ceci correspond, en fait, à un système thermodynamiquement idéal (diffusion idéale de Fick).

III.4.2.3. Contribution parallèle de la diffusion dans les pores et de surface [43]

Quand les deux contributions sont de même ordre de grandeur, le flux total de diffusion se calcule aisément comme (par exemple en phase gazeuse) :

$$J = -\left(D_p \frac{dp}{dx} + D_s \rho \frac{dq}{dx}\right) \quad (\text{Eq.III.46})$$

Où on suppose établi un équilibre d'adsorption local entre la pression partielle en phase gazeuse.

Pour des raisons pratiques, un coefficient apparent de diffusion dans les pores est quelques fois utilisé, et l'équation (III.47) est modifiée comme :

$$J = -D_p^* \frac{dp}{dx} \quad (\text{Eq.III.47})$$

Où : D_p^* représente le coefficient apparent de la diffusion de pore défini en prenant (dp/dx) comme force motrice fictive.

$$D_p^* = D_p + D_s \rho_s \frac{dq}{dp} \quad (\text{Eq.III.48})$$

Par conséquent, le coefficient apparent de diffusion de pore dépend de la pression partielle ou de la quantité adsorbée puisque (dq/dp) n'est pas une constante dans les systèmes d'isothermes non linéaires.

On définit également un coefficient apparent de la diffusion de surface, D_s^* , défini en terme de (dp/dx) .

$$D_s^* = D_s + \left(\frac{D_p}{\rho}\right) \left(\frac{dp}{dq}\right) \quad (\text{Eq.III.49})$$

L'équation (III.47) devient :

$$J = -D_s^* \rho \frac{dq}{dx} \quad (\text{Eq.III.50})$$

III.4.3. Diffusion dans les micropores [25,34]

La diffusion des molécules, dont le diamètre est de même ordre de grandeur que celui des pores, est très restreinte à cause du champ de potentiel énergétique des atomes constituant la surface adsorbante. La diffusion dans les tamis moléculaires est souvent de ce type.

La diffusion dans les micropores est accompagnée par une énergie d'activation relativement élevée et peut être corrélée en supposant que la force motrice du processus est le gradient de potentiel chimique. Le processus diffusionnel est similaire à celui de la diffusion de surface ; les molécules préalablement adsorbées sur les sites d'adsorption, se meuvent d'un site à autre en franchissant une barrière d'énergie.

La diffusion dans les micropores des zéolites et des tamis moléculaires de carbone a été largement étudiée mais les résultats présentés dans la littérature restent confus. En effet, les diffusivités qui ont été rapportées sont falsifiées par les résistances au transfert de matière et de chaleur externes. Cependant, par l'application de certaines techniques expérimentales, telles que la chromatographie et la résonance magnétique nucléaire, ainsi que les mesures détaillées des vitesses d'adsorption, les traits généraux du processus diffusionnel ont été maintenant établis.

Le coefficient de diffusion dans les micropores D_s , de quelques gaz, mesuré par des méthodes chromatographiques dans les tamis moléculaires de carbone, est présenté sur la figure (III.3).

L'énergie d'activation, E_s , est déterminée à partir des pentes de ces courbes et l'équation d'Arrhenius est utilisée pour estimer D_0 .

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (\text{Eq.III.51})$$

Dans les zéolites, dont l'ouverture libre des pores est seulement légèrement plus grande que le diamètre critique des molécules de l'adsorbât, l'énergie d'activation est corrélée directement au diamètre moléculaire critique suggérant ainsi que l'étape limitante est le passage de la molécule à travers l'ouverture du pore. Les valeurs des diffusivités à l'intérieur des cristaux sont relativement faibles et n'excèdent pas généralement $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

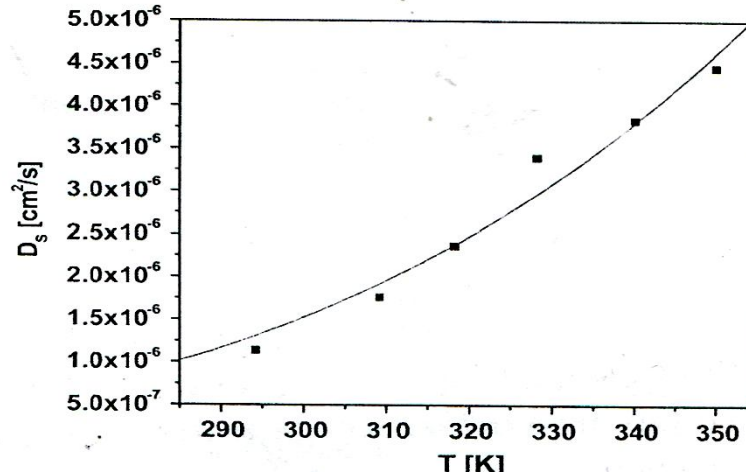


Fig. III.3 : Influence de la température sur la diffusivité de surface [63].

Selon l'importance de l'un ou l'autre de ces mécanismes de diffusion, plusieurs modèles simplifiés permettent de caractériser la cinétique de transfert de matière entre la phase fluide et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

• *Cas où le transfert externe est dominant*

En effectuant un bilan de matière autour du grain, nous avons :

$$\frac{6}{d_p} \cdot k_f \cdot (c - c_s) = \rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{Eq.III.52})$$

Où

k_f : le coefficient de transfert de matière fluide-solide (m.s^{-1}) ;

c_s : la concentration à la surface du grain (mol.m^{-3}).

• *Cas où la diffusion de surface est dominante*

Dans ce cas, le bilan matière dans la particule donne :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq.III.53})$$

Où r est la position dans la particule supposée sphérique.

• *Cas où la diffusion dans les pores est dominante*

Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement au transport de matière, nous avons alors :

$$D_{ep} \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{Eq.III.54})$$

Chapitre IV

Modèles de transfert de matière dans les particules poreuses

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des profils de concentrations des adsorbats dans les particules et la déduction du rendement de chaque opération en fonction des conditions opératoires.

Dans ces systèmes, le transfert de masse du soluté ou son adsorption sur et dans la particule poreuse est directement concerné par la vitesse d'adsorption. Il est donc important d'estimer la vitesse à laquelle le soluté se détache de la solution aqueuse ou celle de sa fixation sur les sites d'adsorption.

Le transfert de matière depuis la phase fluide (liquide ou gaz) jusqu'à la phase adsorbée se fait en plusieurs étapes relatives aux différentes résistances rencontrées par les molécules lors de ce passage :

1. transfert externe : la résistance au transfert à travers la couche limite entourant le grain d'adsorbant ;
2. transfert interne macroporeux et microporeux dit «diffusion intra-particulaire » : la résistance due à la diffusion des molécules dans les pores de l'adsorbant ;
3. Adsorption sur la surface des pores : la résistance à l'adsorption au niveau de la surface des pores du solide.

Selon les résistances au transfert de matière prises en compte, on distingue les modèles à une seule résistance diffusionnelle et les modèles à double résistance diffusionnelle.

Dans le chapitre précédent, les mécanismes de transfert de matière entre la phase fluide (gazeuse ou liquide) et la phase adsorbée ont été présentés. La prise en compte de leurs différents effets est complexe du fait de leur nombre et de la complexité géométrique des grains d'adsorbant. Aussi existe-t-il des approches pratiques permettant d'aboutir à des modèles simplifiés.

La connaissance des équations d'équilibre d'adsorption est donc insuffisante à elles seules pour déterminer le comportement d'un adsorbant et en conséquence pour optimiser contrôler et/ou prédire les résultats de l'adsorption. Un modèle mathématique complet est ainsi nécessaire pour prendre en compte l'ensemble des processus élémentaires mis en jeu [33].

Une première étape consiste à comparer les contributions des transferts de masse interne et externe par le biais du nombre de Biot massique (Bi_m). Ce nombre peut être calculé grâce au rapport suivant (Butt, 1980 cité par Yang, 1997[54]) :

$$Bi_m = \frac{k_f \cdot R}{D_{app}} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Où :

k_f : le coefficient de transfert externe (dans le film)

D_{app} : le coefficient de diffusion effective ou apparent à l'intérieur des particules ;

R : le rayon de la particule.

Si ce nombre est très grand devant l'unité, la résistance due au transfert de matière externe est négligeable devant celle due au transfert interne. On parle alors de transfert de matière contrôlé par la diffusion interne. En général, pour les procédés d'adsorption, cette condition est vérifiée, le nombre de Biot massique étant habituellement compris entre 5 et 500 [33].

Le transfert de matière interne des adsorbants homogènes (charbons actifs, gels de silice, etc.) est principalement contrôlé par le transfert dans les macropores (transfert macroporeux). Dans le cas des adsorbants hétérogènes (zéolithes, tamis moléculaires carboné,...) il faut en revanche prendre également en compte le transfert microporeux (Sun et Meunier, 2003[53] ; Yang, 1997[54]).

IV.1. Le modèle homogène

Dans ce modèle, les particules poreuses sont apparentées à un milieu pseudo homogène, caractérisé par une diffusivité effective, elle-même fonction de la structure interne et des propriétés physicochimiques de la solution.

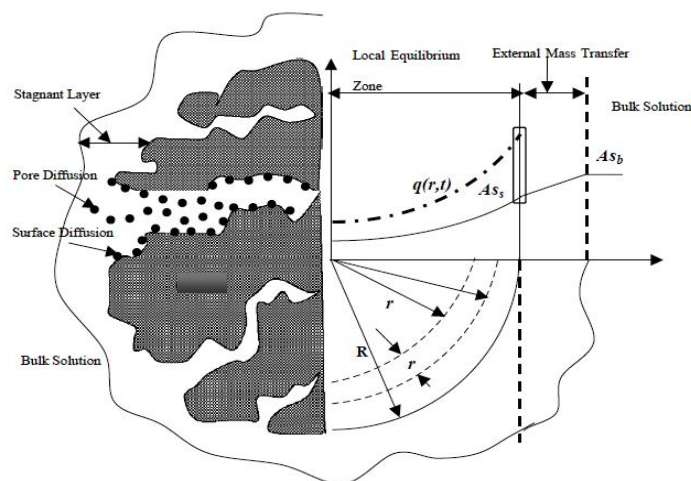


Fig. IV.1 : Schéma représentatif de la particule dans le cas du modèle pseudo homogène [64].

Le modèle global correspond à une suspension de particules poreuses dans une solution agitée contenant le (ou les) soluté (s). Les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles: celles situées à la périphérie des particules le sont directement, contrairement aux surfaces des parois des pores qui ne le sont que par la diffusion des molécules. Dans ce cas, il peut être constaté que la vitesse avec laquelle la concentration de la solution environnant les particules varie, dépend des vitesses de deux phénomènes: l'adsorption proprement dite et la diffusion dans les pores intra particulaires.

IV.1.1. Modèle général [65,66]

L'adsorption peut être décrite comme une série d'étapes consécutives et en parallèle. Ainsi de l'extérieur vers l'intérieur de la particule, on peut énumérer :

- Le transfert de matière depuis la phase fluide jusqu'à la surface de la particule adsorbante à travers le film extérieur.
- Le transport interne dans le volume des pores
- Le transport sur la surface des pores
- La 'fixation' de la molécule de l'adsorbat sur le site d'adsorption.

Remarquons que l'étape d'adsorption proprement dite est souvent considérée rapide par rapport aux premières étapes.

Des hypothèses simplificatrices sont utilisées pour la construction des modèles qui suivent :

- a) Les distributions de l'adsorbat et de l'adsorbant sont uniformes dans la solution ;
- b) Les particules adsorbantes sont de forme sphérique ;
- c) La concentration à la surface des particules demeure à l'équilibre durant toute la période de l'adsorption (adsorption instantanée);
- d) Le coefficient de partage est égal à l'unité,
- e) La température est constante.

Selon ces hypothèses, le bilan matière écrit au niveau local tient compte de la coexistence des deux mécanismes de diffusion dans la particule poreuse : diffusion dite 'de pore' dans la phase fluide remplissant les pores, et la diffusion 'de surface' sur la surface des pores. Le bilan global est écrit au niveau du réacteur batch contenant la suspension de particules de l'adsorbant.

i. Bilan matière dans l'adsorbateur :

La densité de flux de masse J , sur la surface externe de la particule, sous l'hypothèse précédente d'une contribution en parallèle des deux mécanismes diffusionnels, est donnée par la somme suivante

$$J = \varepsilon \cdot D_p \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R + (1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot D_s \cdot \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_R \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Où : J : densité de flux de matière (mg/s.cm²)

c : concentration en phase fluide à l'intérieur des pores (mg/L de volume de fluide) ;

q : concentration en phase adsorbée (mg/g de masse de solide) ;

D_p et D_s : diffusivités dans les pores et de surface respectivement (cm²/s) ;

ε : porosité de la particule (m³ fluide / m³ particule) ;

ρ : densité réelle de la particule (g de solide / L de volume de solide).

R : rayon moyen des particules (cm).

Les concentrations C_b de l'adsorbat au sein de la solution aqueuse et celle des particules de charbon actif en suspension peuvent être supposées uniformes dans tout le réacteur. La loi de conservation de matière globale dans la cuve contenant la suspension de particules adsorbantes de masse totale m dans une solution de volume V , est donnée alors par le bilan différentiel suivant :

$$V \cdot \frac{dC_b}{dt} = -A_s J \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Où A_s est la surface totale de toutes les particules, qui est égale dans le cas de particules sphériques identiques à :

$$A_s = \frac{S_p}{V_p} \cdot \frac{m}{\rho} = \frac{3}{R} \cdot \frac{m}{\rho_a} \quad (\text{Eq IV. 4})$$

Et S_p : surface de la particule de rayon R (cm²)

V_p : volume de la particule de rayon R (cm³)

C_b : la concentration au sein de la phase fluide (mg/L de volume de fluide) ;

V : le volume de la phase fluide (L) ;

m : la masse totale de l'adsorbant (g) ;

ρ_a : densité apparente de la particule (g de solide / L de volume de particule).

La densité apparente ρ_a est reliée à la densité réelle ρ de la particule par l'intermédiaire de la porosité : $\rho_a = (1 - \varepsilon) \rho$.

ii. Bilan matière au niveau de la particule :

Appliquée à un élément volumique à l'intérieur de la particule sphérique, la conservation de matière permet d'aboutir à l'équation de bilan suivante :

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \varepsilon D_p r^2 \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (1 - \varepsilon) \rho D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Avec :

c : concentration en phase fluide à l'intérieur des pores (mg/L de volume de fluide) ;

q : concentration en phase adsorbée (mg/g de masse de solide) ;

D_p et D_s : diffusivités dans les pores et de surface respectivement (cm²/s);

ε : porosité de la particule (m³ fluide/ m³ particule) ;

ρ : densité réelle de la particule (g de solide /L de volume de solide).

La définition de la porosité requiert aussi des explications. En effet, la porosité dont il est question ici est la fraction de volume de vide 'au transport', c'est-à-dire le volume de l'espace intraparticulaire requis pour le transport des molécules libres. Etant donné que seuls les macropores et les mésopores sont concernés par ce genre de transport, cette porosité est aussi appelée porosité des macropores (macropore porosity).

Notons ensuite que la diffusivité dans les pores est basée sur la section droite vide de la particule alors que la diffusivité de surface quant à elle est basée sur la section 'solide' de la particule. Dans ce modèle général, les diffusivités et la porosité étant susceptibles de varier, elles restent donc à l'intérieur de la dérivée. Les densités de flux de matière dans le volume et la surface des pores sont fonction de cette porosité.

On suppose que les molécules libres dans l'espace poreux et les molécules adsorbées en chaque point de la particule sont en équilibre les unes avec les autres. Cet équilibre local est possible quand seulement à chaque point à l'intérieur de la particule, la cinétique locale d'adsorption soit plus rapide que le processus de diffusion.

- isotherme non linéaire

Dans le cas où un isotherme non linéaire décrit mieux les données d'équilibre, Langmuir, Toth, Freundlich ou autre, la relation entre les concentrations dans les deux phases : $q=f(c)$ permet de transformer l'équation (Eq.IV.5) :

$$[\varepsilon + (1 - \varepsilon)\rho \cdot f'(c)] \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 [\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon)\rho \cdot f'(c) D_s] \frac{\partial c}{\partial r} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Où $f'(C)$ est la dérivée de l'équation d'équilibre.

- isotherme linéaire

Dans le modèle développé par Do [67], il a été supposé que la diffusivité dans les pores comme la diffusivité de surface sont indépendantes de la position, du temps et de la concentration. Pourtant, il est admis que la diffusivité de surface montre une forte dépendance vis-à-vis de la concentration dans les intervalles où l'isotherme d'adsorption est non linéaire. Pour l'isotherme linéaire, l'hypothèse d'une diffusivité de surface constante est valide.

L'équation de bilan devient dans le cas d'une isotherme linéaire ($q=KC$):

$$[\varepsilon + (1 - \varepsilon)K] \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} r^2 [\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon)K \cdot D_s] \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{Eq.IV.7a})$$

Et des diffusivités constantes :

$$[\varepsilon + (1 - \varepsilon)K] \frac{\partial C}{\partial t} = [\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon)K \cdot D_s] \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{Eq.IV.7b})$$

Ré écrite en fonction de la diffusivité apparente, l'équation du modèle est la suivante

$$\frac{\partial C}{\partial r} = D_{app} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{Eq.IV.7c})$$

$$D_{app} = \frac{\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon)K \cdot D_s}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K} \quad (\text{Eq.IV.7d})$$

La vitesse d'approche de l'équilibre dépend de deux facteurs : la mobilité et la capacité :

D_{app} = mobilité/capacité.

Quand la diffusivité apparente, D_{app} est grande, le système s'approche de l'équilibre. Un système ayant une grande mobilité dans les phases librement adsorbées ne signifie pas nécessairement qu'il s'approcherait de l'équilibre rapidement. En effet, cela dépend aussi de la quantité qui peut être accommodée par le solide à l'équilibre.

Les conditions initiales et aux limites nécessaires pour la résolution des deux équations du modèle sont les suivantes :

➤ *Les conditions initiales*

$$\text{Loin des particules : } t=0 : c_b = c_0 ; \quad (\text{Eq.IV.8a})$$

$$\text{A l'intérieur des particules : } t=0 : 0 < r < R, c = c_i, q = q_i = f(c_i) \quad (\text{Eq.IV.8b})$$

Où C_0 , C_i , et q_i sont respectivement les valeurs initiales correspondant aux concentrations au sein de la solution, à l'intérieur des pores et en phase adsorbée.

➤ **Les conditions aux limites**

- Au centre de la particule, à cause de la symétrie :

$$t > 0, \quad r=0 : \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 ; \quad (\text{Eq.IV.9a})$$

- Sur la surface externe, deux cas peuvent se présenter :

✚ Soit la résistance externe est négligeable :

$$c = c_s, \quad q_s = f(c_s) ; \quad (\text{Eq.IV.9b})$$

Où q_s est la concentration en phase adsorbée en équilibre avec la concentration en phase fluide sur la surface des particules : c_s

✚ Soit la résistance externe est importante :

$$k_f (C_b - C|_{r=R}) = \varepsilon D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} + (1 - \varepsilon) \rho D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (\text{Eq.IV.9c})$$

k_f est le coefficient de transfert de matière dans le film.

IV.1.2 Modèles simplifiés

IV.1.2.1. Modèle simplifié à double résistance

Rappelons les équations du modèle pseudo homogène dans le cas d'une isotherme linéaire:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = D_{\text{app}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{avec} \quad D_{\text{app}} = \frac{\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon) K D_s}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) K}$$

c : concentration en phase fluide (mole/m³ fluide) ;

q : concentration en phase adsorbée (mole/m³ particule) ;

D_p et D_s diffusivités respectivement dans les pores et de surface (m²/s) ;

ε : la porosité.

La résolution analytique

$$\frac{C - C_i}{C_0 - C_i} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot k_n(x) e^{-\frac{x_n^2 D_s t}{r^2}} \quad (\text{Eq. IV.10})$$

Avec : a_n : est la valeur propre ;

k_n : est le vecteur propre correspondant à x_n ;

$$x = r/R ; \quad \theta = \frac{D_s t}{r^2} .$$

Dans le cas d'une particule sphérique :

$$\begin{cases} a_n = \frac{2 \sin x_n - x_n \cos x_n}{x_n^2 \left(1 + \frac{\cos^2 x_n}{B_i - 1}\right)} \\ k_n = \frac{\sin x_n \cdot x}{x} \\ x_n \cos x_n = (1 - B_i) \sin x_n \end{cases}$$

Avec $B_i = \frac{k_f R}{\varepsilon D_p + (1 - \varepsilon) k D_S}$

- **Calcul de la fraction adsorbée F**

C'est la quantité adsorbée par unité de volume de la particule

$$\frac{M(t)}{V_p} = \varepsilon \bar{C}(t) + (1 - \varepsilon) \bar{q}(t) \quad (\text{Eq.IV.11})$$

$$\bar{C}(t) = \frac{1}{V} \int C(t, r) \cdot dV \quad ; \quad \bar{q}(t) = \frac{1}{V} \int q(t, r) \cdot dV$$

Quand $t \rightarrow \infty$ (à l'équilibre) la quantité adsorbée par le solide par unité de volume.

$$\frac{M(t)}{V_p} = \varepsilon \bar{C}(\infty) + (1 - \varepsilon) \bar{q}(\infty) \quad (\text{Eq.IV.11bis})$$

$$\bar{C}(\infty) = C_b$$

- **Fraction adsorbée**

$$F = \frac{\text{quantité adsorbée de } t=0 \text{ à } t}{\text{quantité adsorbée de } t=0 \text{ à } t=\infty}$$

$$F = \frac{M(t) - M(0)}{M(\infty) - M(0)} = \frac{\bar{C}(t) - C_i}{C_b - C_i}$$

D'où

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} b_n(x) e^{-X_n^2 \cdot \theta} \quad (\text{Eq.IV.12})$$

Dans le cas d'une particule sphérique :

$$b_n = \frac{2 \sin x_n - x_n \cos x_n}{x_n^2 \left(1 + \frac{\cos^2 x_n}{B_i - 1}\right)}$$

Si la résistance dans le film est négligeable c'est-à-dire $B_i \rightarrow \infty$, on obtient (valide dans le cas d'une isotherme linéaire) :

$$F(\theta) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \theta} \quad (\text{Eq. IV.13})$$

❖ Remarque

Il faut distinguer entre la vitesse d'adsorption $\frac{dM(t)}{dt}$ et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

$$\frac{dM(t)}{dt} = [M(\infty) - M(0)] \frac{dF}{dt} \quad (\text{Eq.IV.14})$$

Si la température augmente, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le plus court, mais la vitesse d'adsorption diminue ($T \nearrow \Rightarrow \frac{dF}{dt} \searrow$ car ($F \sim \theta \sim T$) mais $M(\infty) \searrow \Rightarrow \frac{dM(t)}{dt} \searrow$).

IV.1.2.2. Modèle pour l'adsorbent

Dans le cas de diffusivités constantes, l'équation (Eq.IV.5) se réécrit comme suit :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon) \rho D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. IV.5bis})$$

Si l'on multiplie cette équation par $r^2 dr$ et qu'on l'intègre entre 0 et R, on obtient :

$$\varepsilon \frac{d\bar{C}}{dt} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3}{R} \left[\varepsilon D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R + (1 - \varepsilon) \rho D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_R \right] \quad (\text{Eq. IV.15})$$

Les valeurs moyennes (dans la particule de rayon R) des concentrations de l'adsorbé en phase fluide (dans les pores :c) et en phase solide (sur la surface des pores :q) sont définies comme suit :

$$\bar{C} = \frac{1}{R^3} \int_0^R C \cdot r^2 \cdot dr \quad (\text{Eq.IV.16})$$

$$\bar{q} = \frac{1}{R^3} \int_0^R q \cdot r^2 \cdot dr \quad (\text{Eq.IV.17})$$

La comparaison de l'équation (Eq.IV.15) avec l'équation de bilan dans l'adsorbent (Eq.IV.3) :

$$-\frac{V}{A_s} \cdot \frac{\partial c_b}{\partial t} = \varepsilon \cdot D_p \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R + (1 - \varepsilon) \rho \cdot \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_R \quad (\text{Eq. IV.18})$$

permet d'écrire l'égalité suivante :

$$V \cdot \frac{\partial c_b}{\partial t} = -\frac{m}{\rho_a} \left[\varepsilon \frac{d\bar{C}}{dt} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{d\bar{q}}{dt} \right] \quad (\text{Eq.IV.19})$$

Sachant que pour $t \rightarrow \infty$, la concentration moyenne dans le fluide contenu dans les pores tend vers c_b .

En intégrant cette équation entre 0 et t, on obtient la relation donnant la teneur résiduelle au sein de la solution supposée parfaitement agitée en fonction des quantités retenues dans les particules:

$$c_b - c_0 = - \frac{m}{\rho_a V} [\varepsilon \bar{c} + (1-\varepsilon) \rho \bar{q} - \varepsilon \bar{c}_i - (1-\varepsilon) \rho \bar{q}_i] \quad (\text{Eq.IV.20})$$

Cette équation permet de prédire l'évolution de la teneur de l'adsorbat en solution en fonction du temps de contact. Mais elle est insuffisante à elle seule pour déduire les valeurs moyennes retenues par les particules.

IV.1.2.3 Modèle à une seule résistance

a. Résistance externe seule [65]

i. Modèle classique

Dans ce modèle, on suppose que le processus global d'adsorption réalisé dans un réacteur batch, est contrôlé seulement par la résistance au transfert de matière externe caractérisée par le coefficient de transfert k_f . Dans le cas d'une isotherme d'adsorption linéaire, la solution analytique peut aisément se calculer à partir de l'équation de bilan dans la cuve.

La diminution de la concentration de l'adsorbat en solution est directement proportionnelle au flux transféré à travers le film entourant les particules :

$$V \frac{dc_b}{dt} = - \frac{3m}{\rho_a R} k_f (c_b - c_s) \quad (\text{Eq.IV.21})$$

L'équation de conservation suivante relie la variation de cette teneur en solution à l'augmentation de la quantité moyenne adsorbée sur le solide :

$$m.d\bar{q} = -V.dc_b \quad (\text{Eq.IV.22})$$

Où : \bar{q} est la quantité moyenne adsorbée au temps t.

Sachant la condition initiale : à $t=0$, $C_b(t=0)=C_0$ et $\bar{q}(t=0)=0$, on aboutit à l'évolution de la concentration résiduelle dans la phase fluide en fonction du temps:

$$c_b = \frac{c_0 [B + e^{-(1+B)At}]}{1+B} \quad (\text{Eq. IV.23})$$

$$A = - \frac{3m}{\rho_a R V} .k_f, \quad B = \frac{V}{m K}$$

Où K est la pente de l'isotherme d'équilibre d'adsorption linéaire, $K = \frac{q}{C}$.

En traçant $\ln [c_b/c_0 (1+B)-B]$ en fonction du temps, on peut déduire la constante A et par la suite la valeur du coefficient de transfert de masse k_f .

Ce modèle ne donne pas toujours des résultats conformes à l'expérience notamment pour des temps loin de l'instant initial quand la résistance dans la particule doit être prise en compte. Il sert néanmoins à évaluer même grossièrement le coefficient de transfert de masse externe.

ii. Modèle de Furuzawa et Smith

Deux modèles à une seule résistance externe ont été proposés par Furuzawa et Smith [51], l'un avec une isotherme linéaire et l'autre avec une isotherme non linéaire (de type Langmuir).

A l'instar du modèle précédent, la résistance à la diffusion intraparticulaire étant négligée. La concentration 'c' en phase fluide à l'intérieur de la particule est indépendante de la position r et sa valeur tend vers sa valeur à la surface c_s . Le bilan global dans le réacteur (Eq.IV.15) combiné avec l'équation (Eq.IV.16) permet d'aboutir à la relation suivante :

$$m_s \frac{d\bar{q}}{dt} = k_f S_A (c_D - c_s) \quad (\text{Eq.IV.24})$$

S_A : Surface externe totale des particules de charbon actif par le volume de la solution (cm^2/cm^3 de solution), son expression est donnée comme suit :

$$S_A = \frac{3m_s}{R\rho(1-\varepsilon)} \quad (\text{Eq.IV.25})$$

Où ρ est la densité réelle du solide (g/cm^3) et $m_s = m/V$ est la masse des particules de charbon actif par unité de volume de solution (g/cm^3).

Si les données d'équilibre de l'adsorption sont mieux représentées par un isotherme non linéaire, par exemple de type Langmuir, la concentration en phase fluide et la concentration en phase adsorbée sont constamment reliées par :

$$q = q_m \frac{k_L c}{1 + k_L c} = \frac{b_L c}{1 + a_L c} \quad (\text{Eq.IV.26})$$

Où :

K_L et q_m sont les constantes de l'isotherme de Langmuir avec $b_L = K_L q_m$ et $a_L = K_L$.

- **isotherme d'adsorption linéaire**

Pour les faibles valeurs de concentration, c'est-à-dire quand $K_L c \ll 1$, l'équation de l'isotherme d'adsorption (IV.20), devient alors :

$$q = q_m \cdot K_L \cdot c = b_L \cdot c \quad (\text{Eq. IV.27})$$

Et comme $c = c_S$:

$$\frac{dq}{dt} = b_L \cdot \frac{dc_S}{dt} \quad (\text{Eq. IV.28})$$

La combinaison de l'équation (IV.18) avec l'équation (IV.22), permet d'obtenir :

$$m_S b_L \cdot \frac{dc_S}{dt} = k_f S_A (C_b - c_S) \quad (\text{Eq. IV.29})$$

De l'équation IV.15, C_s est donnée en fonction de C_b suivant la relation suivante :

$$C_S = C_b + \frac{1}{k_f S_A} \frac{dC_b}{dt} \quad (\text{Eq. IV.30})$$

En dérivant l'équation (IV.15) par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{d^2 C_b}{dt^2} = -k_f S_A \frac{dC_b}{dt} + k_f S_A \frac{dC_s}{dt} \quad (\text{Eq. IV.31})$$

La combinaison de cette nouvelle équation avec l'équation (IV.23), on déduit l'équation du modèle:

$$\frac{d^2 C_b}{dt^2} = - \left(k_f S_A + \frac{k_f S_A}{b_L m_S} \right) \cdot \frac{dC_b}{dt} \quad (\text{Eq. IV.32})$$

On intègre cette dernière équation en tenant compte de la condition initiale (à $t=0$, $C_b=C_0$) :

$$\frac{C_b}{C_0} = \frac{1}{1+m_S b_L} + \frac{m_S b_L}{1+m_S b_L} \exp \left[- \left(\frac{m_S b_L}{1+m_S b_L} \right) \cdot k_f S_A \cdot t \right] \quad (\text{Eq. IV.33})$$

Sous forme linéarisée, cette équation se présente sous la forme :

$$\ln \left(\frac{C_b}{C_0} - \frac{1}{1+m_S b_L} \right) = \ln \left(\frac{m_S b_L}{1+m_S b_L} \right) - \left(\frac{m_S b_L}{1+m_S b_L} \right) \cdot k_f S_A \cdot t \quad (\text{Eq. IV.34})$$

Aux temps proches de l'instant initial, le transfert de matière à la surface prédomine et les deux hypothèses citées auparavant (diffusion intraparticulaire négligeable et isotherme d'adsorption linéaire), sont valides. Le tracé de la courbe $\ln \left(\frac{C_b}{C_0} - \frac{1}{1+m_S b_L} \right)$ en fonction de t donne une ligne droite où $\left(\frac{m_S b_L}{1+m_S b_L} \cdot k_f S_A \right)$ représente la pente de cette droite, et la valeur de k_f peut être ainsi estimée.

- isotherme d'adsorption non linéaire

Dans ce modèle, il est toujours supposé que la vitesse d'adsorption à l'intérieur des sites est rapide par rapport à celle du transfert de matière. Et en appliquant l'isotherme de

Langmuir, on obtient la relation entre les variations temporelles de la concentration en phase adsorbée et en phase fluide:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{d}{dc_b} \left[\frac{b_L c}{1 + a_L c} \right] \frac{dc}{dt} = \frac{b_L}{(1 + a_L c_S)^2} \frac{dc_S}{dt} \quad (\text{Eq. IV.35})$$

Et en tenant compte de cette relation, l'équation (IV.18) devient :

$$\frac{dc_S}{dt} = \left(\frac{k_f S_A}{b_L m_S} \right) (1 + a_L c_b)^2 (c_b - c_S) \quad (\text{Eq. IV.36})$$

La combinaison de l'équation (IV.30) avec l'équation (IV.36), aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{d^2 c_b}{dt^2} + k_f S_A \frac{dc_b}{dt} = \frac{k_f^2 S_A^2}{b_L m_S} (1 + a_L c_b)^2 (c_b - c_S) \quad (\text{Eq. IV.37})$$

Et en substituant C_S par son expression (Eq.IV.30), l'équation du modèle aura la forme :

$$\frac{d^2 c_b}{dt^2} + \left\{ k_f S_A + \left(\frac{k_f S_A}{b_L m_S} \right) \left[(1 + a_L c_b) + \frac{a_L}{k_f S_A} \frac{dc_b}{dt} \right]^2 \right\} \frac{\partial c_b}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. IV.38})$$

La résolution de cette équation se fait par voie numérique.

b. Résistance interne [65,68]

En supposant les coefficients de diffusion dans les pores et de surface constants et l'isotherme linéaire, l'équation globale (IV.7) est ré écrite de la façon suivante par analogie à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{dc}{dt} = D_{app} \left(\frac{dc}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) \quad (\text{Eq.IV.39})$$

Où la diffusivité apparente est donnée par l'expression suivante :

$$D_{app} = \frac{\varepsilon D_p + (1-\varepsilon) K D_s}{\varepsilon + (1-\varepsilon) K} \quad (\text{Eq.IV.40.a})$$

$$D_{app} = D_p \cdot \varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho \cdot D_s \cdot \frac{dq}{dc} \quad (\text{Eq.IV.40.b})$$

En tenant compte des c_I et c_L de surface (résistance externe négligeable), la concentration résiduelle $C_b(t)$ en phase fluide est déduite du bilan sur le réacteur batch :

$$c_b(t) = c_0 - \frac{m}{V} \bar{q}(t) \quad (\text{Eq.IV.41})$$

Et la concentration sur la surface est déduite de l'équation de l'isotherme :

$$q_s = f(c_S)$$

La solution analytique est valable seulement quand la quantité retenue par les particules ne fait pas varier la teneur en solution, c'est-à-dire, quand le volume de la solution est considéré

comme 'infini' devant la surface disponible pour l'adsorption : $c_b = \text{cte}$. La difficulté de résolution analytique tient dans deux faits : condition aux limites variable dans le temps et non linéarité introduite par l'isotherme ($q_s = f(c_s)$).

La solution de l'équation de ce modèle est obtenue par Crank [69] et plus récemment par Do [67] :

$$\frac{C - C_i}{C_0 - C_i} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_{app} t}{R^2}} \quad (\text{Eq. IV.42})$$

Ou, en termes de temps adimensionnel τ :

$$F(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \tau} \quad (\text{Eq. IV.42bis})$$

La fraction adsorbée $F(\tau)$ est égale aussi à $\frac{q}{q_e}$

Où :

C_0 : la concentration initiale de la phase fluide,

(q_e , C_e) sont les concentrations à l'équilibre dans le solide et dans la phase fluide respectivement.

Le temps réduit est défini ici par : $\tau = t \cdot D_{app} / R^2$

Vermeulen a démontré que cette équation peut être approchée par l'expression empirique simplifiée [70] :

$$F(t) = \sqrt{1 - e^{-\pi^2 D_{app} t / R^2}} \quad (\text{Eq.IV.43})$$

En traçant $\ln [1 - F(t)^2]$ en fonction du temps (t), on peut grâce à la pente de cette droite, estimer la valeur du coefficient D_{app} .

La série dans l'équation (IV.42) converge rapidement quand le temps tend vers l'infini ($t \rightarrow \infty$) et les termes d'addition supérieurs deviennent rapidement négligeables. En particulier, pour des fractions adsorbées élevées (plus de 70%) seul le premier terme de la série domine :

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_{app} t}{R^2}} \quad (\text{Eq.IV.44})$$

Pour des temps intermédiaires, l'équation (IV.42) converge lentement et la forme la plus utilisée est la suivante [68] :

$$F(t) = 6 \left(\sqrt{\frac{D_{app}t}{R^2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} i \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{nR}{\sqrt{D_{app}t}} \right) \right) - 3 \frac{D_{app}t}{R^2} \quad (\text{Eq. IV.45})$$

Où la fonction $\operatorname{erfc}(x)$ est définie par :

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (\text{Eq.IV.46a})$$

Et la fonction erreur $\operatorname{erf}(x)$ par :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (\text{Eq.IV.46b})$$

Pour des temps courts, cette solution devient :

$$F(t) = \frac{6}{\pi^2} \sqrt{\frac{D_{app}t}{R^2}} - 3 \cdot \frac{D_{app}t}{R^2} \quad (\text{Eq.IV.47})$$

En particulier pour $F(t) < 0,3$, l'équation ci-dessus se réduit à :

$$F(t) = \frac{6}{\pi^2} \sqrt{\frac{D_{app}t}{R^2}} \quad (\text{Eq.IV.48})$$

Cette proportionnalité de la fraction adsorbée avec la racine carrée du temps au début de l'expérience, est largement utilisée pour estimer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire. Cette relation a été généralisée pour n'importe quelle forme de particule comme suit :

$$F(t) \approx \frac{2A}{V} \left(\sqrt{\frac{D_{app}t}{\pi}} \right) \quad (\text{Eq. IV.49})$$

Où A/V est le rapport de la surface externe sur le volume de la particule, soit dans le cas d'une particule sphérique $A/V = 3/R$.

VI.1.2.4. Le modèle à double résistance [51,71]

Dans les particules adsorbantes, la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par la diffusion dans les micropores, soit par la diffusion dans les macropores ou bien par la combinaison des deux résistances.

D'une part, si la résistance dans les micropores est dominante, la concentration dans les pores est essentiellement uniforme et la vitesse d'adsorption doit être indépendante de la taille des particules. Sous ces conditions, le système peut être considéré simplement comme un assemblage des microparticules identiques.

D'une autre part, si la résistance dans les macropores domine, la concentration à travers une microparticule individuelle est uniforme mais il existe alors un profil de concentration à travers la macroparticule et la vitesse d'adsorption dépend de la taille de la particule.

1. La diffusion dans les micropores [50]

a. diffusivité constante

Considérons le cas d'une particule absorbante sphérique microporeuse, comme le crystal de zéolithe, exposée à un échelon de concentration en adsorbat sur sa surface externe à partir de $t=0$. La vitesse de transfert de chaleur étant supposée suffisamment rapide par rapport à la vitesse du processus d'adsorption, les gradients de température à travers la particule et entre la particule et le fluide environnant sont donc négligeables. Le bilan matière sur cette particule permet d'aboutir par l'introduction d'une diffusivité dans les micropores D_s (analogue à la diffusivité de surface dont il était question dans le chapitre précédent) à l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 D_s \frac{dq}{dr} \right) \quad (\text{Eq.IV.50})$$

$q(r,t)$: concentration dans la phase adsorbée.

Si cette diffusivité est constante dans toute la particule et au cours de l'expérience, l'équation précédente peut être simplifiée :

$$\frac{dq}{dt} = D_s \left(\frac{d^2q}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dq}{dr} \right) \quad (\text{Eq.IV.51})$$

Dans le cas où cette diffusivité est dépendante de la concentration, l'hypothèse ci-dessus demeure une approximation acceptable à condition que les mesures soient effectuées pour un faible intervalle de variation de la concentration en phase adsorbée.

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$q(r, 0) = q_i, \quad q(R, t) = q_e, \quad \left(\frac{dq}{dr} \right) \Big|_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. IV.52})$$

Où q_i et q_e sont respectivement les concentrations en phase adsorbée à l'instant initial et à l'équilibre.

La solution de cette équation, analogue à celle donnée par l'équation (Eq.IV.42), où D_{app} est remplacée par D_s .

Comme pour le modèle précédent, une expression empirique donnée par Vermeulen donne des résultats identiques à la solution exacte:

$$F(t) = \sqrt{1 - e^{-\frac{\pi^2 D_s t}{R^2}}} \quad (\text{Eq.IV.53})$$

En outre, on peut aussi déduire les relations simplifiées suivantes :

❖ Pour des temps longs :

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_s t}{R^2}} \quad (\text{Eq. IV.54})$$

❖ Pour des temps courts :

$$F(t) = \frac{6}{R} \left(\sqrt{\frac{D_s t}{\pi}} \right) \quad (\text{Eq. IV.55})$$

Le temps adimensionnel est défini dans ce cas par : $\tau = t.D_s/R^2$

Dans le premier cas, la linéarisation de l'équation (Eq.IV.49) est possible (à $t \rightarrow \infty$), en traçant $\ln(1-F(\tau))$ en fonction du temps adimensionnel τ où $(-\pi^2 D_s / R^2)$ est la pente de cette droite et $\ln(6/\pi^2)$ est son ordonnée à l'origine (figure (IV.2a)).

Dans le deuxième cas, le tracé de la fraction adsorbée en fonction de $\sqrt{\tau}$ donne une ligne droite qui passe par l'origine et de pente $2(A/V) \sqrt{D_s/\pi}$, (figure (IV.2b)).

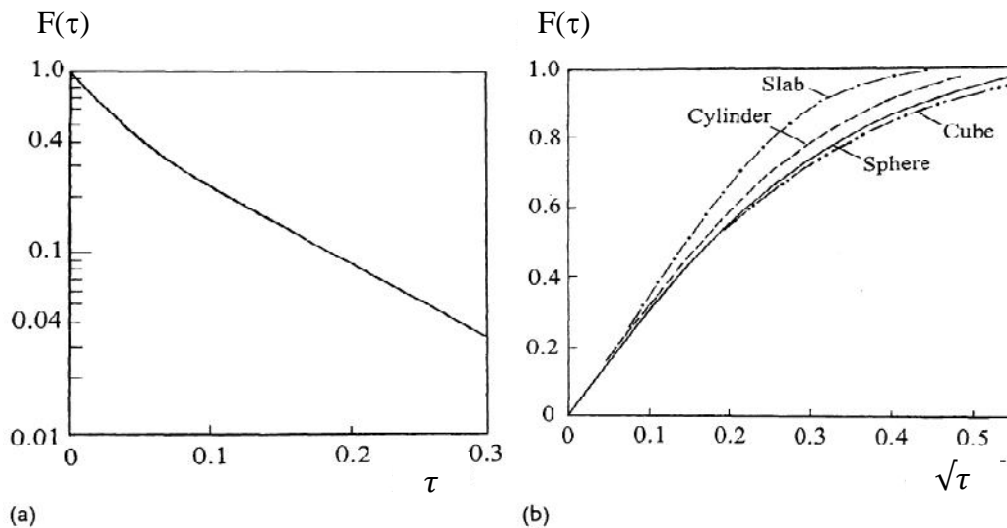


Fig. IV.2 : Evolution des fractions adsorbées en fonction du temps adimensionnel (a) et de la racine carrée du temps adimensionnel (b) calculées à partir des deux équations (IV.54 et 55) respectivement [50].

Detlef R.U.Knappe et coll. [64] ont appliqué ce modèle pour l'étude de l'adsorption d'arsenate sur les grains d'hydroxyde ferrique et il a aussi été appliqué par Paul Westerhoff et

coll.[64], pour la modélisation du phénomène d'adsorption des ions métalliques sur des hydroxydes métalliques.

b. diffusivité variable

Dans l'analyse précédente, nous avons considéré que la diffusivité est constante mais si le processus d'adsorption est réalisé au-delà d'un saut élevé en concentration, cette hypothèse est erronée. Le modèle à diffusivité de surface variable, appelé en anglais CDSDM (Concentration-Dependent Surface Diffusivity Model) a été développé par plusieurs auteurs, dont Al-Duri et coll.[61] qui l'ont appliqué dans l'étude de l'adsorption de colorants sur le charbon actif. Leur résultats expérimentaux montrent que la diffusivité de surface dépend fortement de :

- La quantité adsorbée à chaque instant.
- La quantité adsorbée correspondant à la saturation de la surface (q_{sat}).

Cette dépendance peut s'exprimer par l'expression suivante :

$$D_s = D_0 \exp \left\{ k \left(\frac{q}{q_{sat}} \right) \right\} \quad (\text{Eq.IV.56})$$

Avec ;

k : une constante adimensionnelle expérimentale (définie dans le chapitre précédent).

D_0 : la diffusivité de surface correspondant à un taux de recouvrement nul (cm^2/s).

L'équation de bilan dans la particule devient :

$$\frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \left[r^2 \exp \left\{ k \left(\frac{q}{q_{sat}} \right) \right\} \times \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (\text{Eq.IV.57})$$

Les conditions initiales et aux limites sont les mêmes sauf celle à l'interface film/particule qui est modifiée, donc l'équation (IV.63) devient :

$$D_0 \left[\exp \left\{ k \left(\frac{q}{q_{sat}} \right) \right\} \rho_a \frac{\partial q}{\partial r} \right]_{r=R} = k_f (c_b - c_s) \quad (\text{Eq.IV.58})$$

Avec en plus, la relation d'équilibre $q_s=f(C_s)$. La résolution des équations de ce modèle se fait par voie numérique.

Dans les zéolithes, la dépendance de la diffusivité avec la concentration est donnée par l'équation (III.40) avec D_0 est un paramètre indépendant de la concentration :

$$D_s = D_0 \left(1 - \frac{q}{q_{sat}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. IV.59})$$

Et l'expression appropriée pour l'équation de diffusion est la suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^2}{\left(1 - \frac{q}{q_{sat}}\right)} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq.IV.60})$$

Cette équation est résolue numériquement par Garg et Ruthven [68]. La représentation des courbes d'adsorption théoriques calculées à partir de cette solution sont données sur la figure (IV.3).

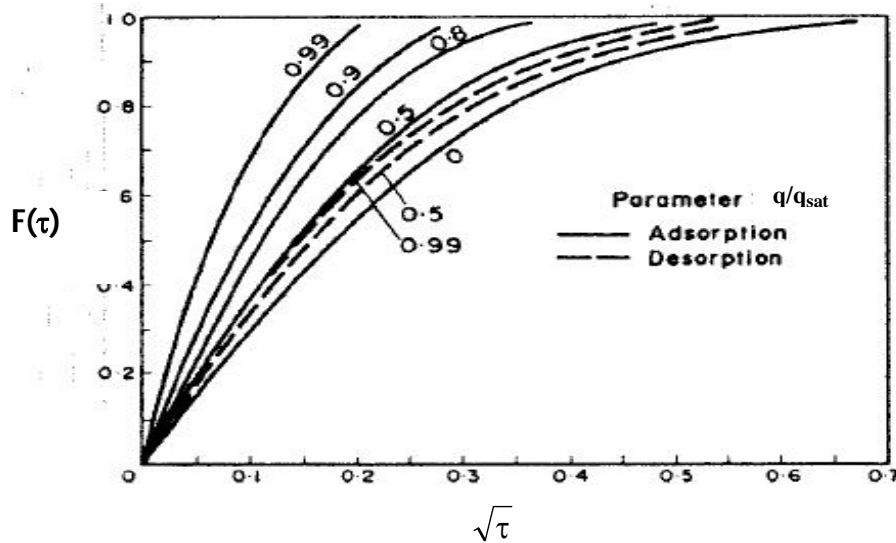


Fig. IV.3: les courbes d'adsorption calculées à partir de la solution théorique de Garg et Ruthven en appliquant l'isotherme de Langmuir [50].

2. La diffusion dans les macropores

Deux cas sont traités selon que l'isotherme d'adsorption soit linéaire ou non linéaire.

a. Equilibre linéaire

La forme appropriée de l'équation de diffusion pour un système macroporeux peut être obtenue à partir du bilan matière différentiel dans une particule sphérique :

$$(1-\varepsilon)\frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon\frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon D_P \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. IV.61})$$

Il a été supposé ci-dessus que le coefficient de diffusion dans les macropores est indépendant de la concentration. En utilisant l'équation de l'isotherme linéaire : $q = K \cdot c$, l'équation (IV.53) s'écrit comme suit :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\varepsilon D_P}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot K} \left(\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} \right) \quad (\text{Eq. IV.62})$$

Le terme $(\varepsilon D_P / [\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot K])$ est noté souvent par D_{ep} (ou D_e) qui est la diffusivité apparente ou effective dans les macropores.

✓ Les conditions initiales et aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A l'instant initial : } C(r, 0) = C_i, q(r, 0) = q_i = K c_i \quad (\text{Eq. IV.63a}) \\ \text{La condition de surface : } C(R, t) = C_s, q(R, t) = q_s; \quad (\text{Eq. IV.63b}) \\ \text{La condition au centre : } \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{R=0} = \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{R=0} = 0 \quad (\text{Eq. IV.63c}) \end{array} \right.$$

La solution de cette équation est analogue aux Eq IV. 47-50 avec D_{ep} à la place de D_s .

Tandis que la constante d'équilibre est une fonction exponentielle de la température en accord à l'équation de Van't Hoff ($K=K_0 e^{-\Delta H/RT}$), la dépendance de D_{ep} avec la température est relativement faible.

b. Equilibre non linéaire

Si la variation de la concentration est large, l'effet de la non-linéarité de l'isotherme d'adsorption doit être pris en considération. Pour l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L C}{1 + K_L C}, \quad \frac{dq}{dC} = \frac{K_L q_m}{(1 + K_L C)^2} = K_L \cdot q_m \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^2 \quad (\text{Eq.IV.64})$$

Si on considère l'adsorption à partir de la phase gazeuse $q \gg C$, et puisque $\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial q}{\partial r} \frac{dC}{dq}$

l'équation (Eq.IV.53) devient :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\varepsilon D_p}{(1-\varepsilon) \cdot K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{(1-q/q_m)^2} \cdot \frac{dq}{dr} \right) \quad (\text{Eq.IV.65})$$

C'est l'équation standard de diffusion intra particulaire en coordonnées sphériques, où la diffusivité effective est une fonction de la concentration en phase adsorbée :

$$D_{ep} = \frac{\varepsilon D_p}{(1-\varepsilon) \cdot (1-q/q_m)^2 \cdot K_L \cdot q_m} \quad (\text{Eq.IV.66})$$

Qualitativement, l'équation (Eq.IV.65) est similaire à l'équation (Eq.IV.62) qui décrit le comportement du système de micropores, à l'exception du fait que la diffusivité effective est plus fortement dépendante de la concentration.

La fraction adsorbée est ici donnée par la même équation (Eq.IV.62) que dans la diffusion de surface avec D_{ep} à la place de D_s , le temps adimensionnel est donné ici par ($D_{ep} t/R^2$). Pour les petites valeurs de q_0/q_m , q_0 étant la concentration en phase adsorbée en équilibre avec la concentration en phase fluide à l'instant initial, la diffusivité effective devient essentiellement constante et égale à $[D_{ep} \approx \varepsilon D_p / (1-\varepsilon) K_L q_m]$ et l'équation (IV.65) devient analogue à l'équation (IV.62).

Sur la figure ci-dessous, est représentée la variation de la diffusivité effective en fonction de la concentration de l'adsorbât pour trois températures lors de l'adsorption de deux hydrocarbures sur les zéolithes.

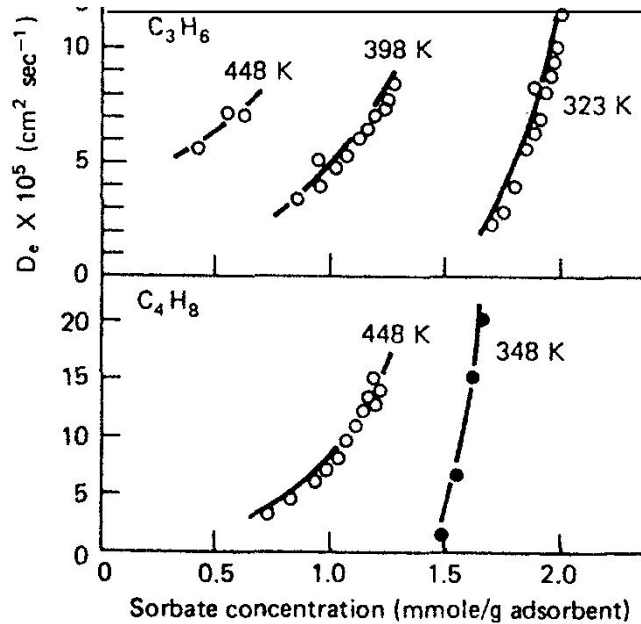


Fig. IV.4 : Influence de la concentration en phase adsorbée sur la diffusivité effective dans les macropores (D_e estimées à partir de fractions adsorbées expérimentales) [50].

c. Le temps de la demi-adsorption $t_{0,5}$ [67]

Une autre méthode de résolution a été proposée par DO(1990)[67] pour estimer la diffusivité apparente dans les particules poreuses et qui consiste à calculer le temps de la demi-adsorption $t_{0,5}$ correspondant à $q = \frac{q_e}{2}$.

Pour une particule sphérique, le temps adimensionnel correspondant à une fraction adsorbée de $t_{0,5}$ vaut :

$$\tau_{0,5} = \frac{D_{app} \cdot t_{0,5}}{R^2} = 0,03055 \quad (\text{Eq.IV.67})$$

Avec :

$t_{0,5}$: le temps de demi-adsorption (s) ;

R : rayon de la particule adsorbante (cm) ;

D_{app} : la diffusivité apparente dans les pores (cm^2/s).

Il est possible de déduire la valeur de la diffusivité apparente par le calcul de ce temps à partir des courbes expérimentales :

$$D_{app} = 0,03055 \cdot R^2 / t_{0,5} \quad (\text{Eq.IV.68})$$

Remarquons que la diffusivité apparente est proportionnelle au carré du rayon des particules.

Dans le cas où la diffusion de surface prédomine, la valeur de la diffusivité peut être estimée par la relation suivante :

$$D_s = 0,03055 \cdot R^2 / t_{0,5} \quad (\text{Eq.IV.69})$$

Dans le cas où la diffusion dans les pores est prédominante, l'équation devient :

$$D_p = \frac{0,03055(1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} f' C)}{t_{0,5}} \cdot R^2 \quad (\text{Eq.IV.70})$$

IV.1.3. Modèle empirique de diffusion intraparticulaire [26]

1- Modèle de Weber et Morris

De nombreux articles font référence à une approche cinétique de la diffusion intraparticulaire basée sur les travaux de Weber et Morris (1963). Leur étude initiale avait porté sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Il a été montré que la quantité adsorbée est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_d).

Par analogie avec la théorie (Yahia A. Alhamed(2009)[71], Yang et coll.(2005) [72], il est donc possible de corréliser cette constante k_d , à la diffusivité apparente D_{app} :

$$k_d = \frac{6qe\sqrt{D_{app}}}{R\pi^2} \quad (\text{Eq.IV.71})$$

$$k_d = \text{cte. (racine}(c_0)/d^2$$

Le modèle de Weber et Morris prend ses bases dans des travaux plus anciens, particulièrement ceux de Boyd *et coll.* (1947) [26]. Conformément à ces travaux, l'expression cinétique de la diffusion intra-particulaire est souvent présentée d'une manière empirique, y compris dans la bibliographie récente (Mckay et coll. : 2004. [73]), par :

$$c_b = c_0 - k_d \cdot t^{1/2} \text{ ou } q = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot k_d \cdot t^{1/2} \quad (\text{Eq.IV.71bis})$$

Avec :

- K_d : constante de vitesse intraparticulaire de Weber et Morris (mg.min/L) ;
- C_b : concentration au sein de la solution à un instant t (mg/L de solution) ;
- C_0 : la concentration initiale en solution (mg/L de solution) ;
- q : la quantité moyenne adsorbée par toutes les particules (mg/g d'adsorbant) ;
- V : est le volume de la solution (L) ;
- m : est la masse d'adsorbant (g).

2- Modèle de Mattews et Weber

Sur la base des travaux de Mattews et Weber (1977), de nombreux développements se sont focalisés pour comprendre le mécanisme d'adsorption dite de surface. Le modèle cinétique dit « Homogeneous Solide phase Diffusion Model » repose sur les hypothèses suivantes :

- la réaction globale d'adsorption est cinétiquement limitée par les étapes de diffusion externe et de diffusion homogène dans l'adsorbant.
- l'étape de diffusion intra-particulaire est déterminante sur l'étape de la réaction d'adsorption;
- la diffusion sur la surface des pores est plus importante, sur le plan cinétique, que la diffusion dans le fluide à l'intérieur des pores.

D'autres auteurs l'ont appelé « Homogeneous Surface Diffusion Model »(HSDM). Hand et coll.(1982)[74] ont démontré, en s'appuyant notamment sur la loi de Fick et en utilisant des algorithmes numériques, que la loi cinétique suivante peut s'appliquer :

$$\ln(\tau) = A_0 + A_1.F(\tau) + A_2.F(\tau) + A_3.F(\tau) + \dots \quad (\text{Eq.IV.72})$$

τ : est le temps adimensionnel de 'réaction' défini par $t.D_s/R^2$

$F(t)$ est la fraction adsorbée définie par: $F(t) = (c_b - c_e) / (c_0 - c_e)$

A_0, A_1, A_2, \dots , sont des paramètres qui décrivent la solution mathématique pour un réacteur batch et qui dépendent de l'isotherme d'adsorption, et du nombre de Biot (B_i) quand on inclut l'étape de diffusion externe.

G.McKay et coll.[75], ont appliqué ce modèle avec succès pour l'étude de transfert de matière de phénol lors de l'adsorption sur le charbon actif (adsorbant microporeux) et la silice (adsorbant macroporeux).

Les valeurs de A_0 , A_1 , etc ; sont données par HAND *et al.* (1983)[76], pour différentes valeurs de n (caractéristique du couple adsorbat/adsorbant) et pour différentes valeurs de B_i (caractéristique physique de l'adsorbant et du réacteur).

Le tableau (IV. 1) présente les valeurs des paramètres de ce modèle en fonction des valeurs du paramètre de Freundlich 'n' (variant de 0,1 à 1). Les auteurs précisent que l'approche HSDM n'est validée que pour les domaines indiquées dans le Tableau, afin de ne pas faire une erreur plus que 10% sur la détermination du coefficient de la diffusion de surface D_s .

Tableau IV.1 : Conditions utilisées pour l'application de l'approche HSDM en réacteur batch [26].

N de l'isotherme Freundlich	Equation Empirique $\ln t = A_0 + A_1 C^* + A_2 C^{2*} + A_3 C^{3*}$				Validité de l'équation pour le domaine de C^* suivant		Validité de l'équation pour les valeurs de C_e/C_0 dans les limites suivantes	
	A_0	A_1	A_2	A_3	Valeur supérieure	Valeur inférieure	Valeur supérieure	Valeur inférieure
0,10	-0,956386	-9,27593	+14,7320	-13,2219	0,902	0,010	0,400	0,600
0,20	-1,023880	-9,21408	+14,1249	-12,8098	0,901	0,018	0,400	0,600
0,30	-1,085260	-9,17436	+13,7597	-12,4017	0,901	0,011	0,425	0,600
0,40	-1,142970	-9,14255	+13,2803	-11,9820	0,899	0,012	0,430	0,590
0,50	-1,194290	-9,15817	+12,8960	-11,6176	0,896	0,012	0,445	0,570
0,60	-1,242940	-9,18908	+12,5392	-11,2666	0,894	0,012	0,455	0,560
0,70	-1,288710	-9,23988	+12,2268	-10,9433	0,887	0,013	0,460	0,545
0,80	-1,327300	-9,35329	+12,0581	-10,7138	0,880	0,013	0,455	0,540
0,90	-1,371280	-9,43032	+11,8219	-10,4436	0,873	0,013	0,465	0,535
1,00	-1,399200	-9,63056	+11,8626	-10,3575	0,865	0,013	0,470	0,530

IV.2. Le modèle hétérogène

Ce modèle s'applique pour les suspensions de particules non ou très peu poreuses dans une cuve agitée mécaniquement contenant le ou les solutés à adsorber. Si la solution est parfaitement mélangée, on peut admettre que les molécules de l'adsorbat se trouvent très rapidement à proximité des sites d'adsorption sur la surface du solide. La vitesse de la réaction d'adsorption est déterminée par celle avec laquelle les molécules atteignent cette surface par diffusion moléculaire (et ou convection) à travers le film fluide qui entoure les particules. Dans ce cas, elle est probablement très grande pour une adsorption de type physique. Pour une adsorption de type chimique, l'existence d'une énergie d'activation peut être à l'origine du ralentissement de vitesse de réaction.

Ce modèle repose sur celui développé par Levenspiel [77] concernant les processus réactionnels fluide/solide, appelé 'modèle hétérogène à cœur rétrécissant non réactif' (en anglais 'Shrinking Core Model, SCM'). Il a été constaté que la réaction avec ces solides

particulièrement non poreux, se fait d'abord sur la surface externe au début de l'expérience et qu'ensuite, le front de réaction se déplace vers le centre de ces particules. Dans ce cas, à la résistance dans le film, s'ajoute une résistance supplémentaire dans la couche solide, appelée 'couche de cendres' ou 'région saturée en adsorbat', entourant le cœur interne.

Ce modèle est appelé aussi modèle de diffusion intraparticulaire avec isotherme irréversible. A l'instar du premier modèle pseudo homogène, l'adsorption peut aussi être considérée comme très rapide devant les vitesses de transfert de matière. Cette situation est rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite, d'oxydes métalliques bien cristallisés et de tout matériau non poreux qui ne possède que des surfaces externes [78].

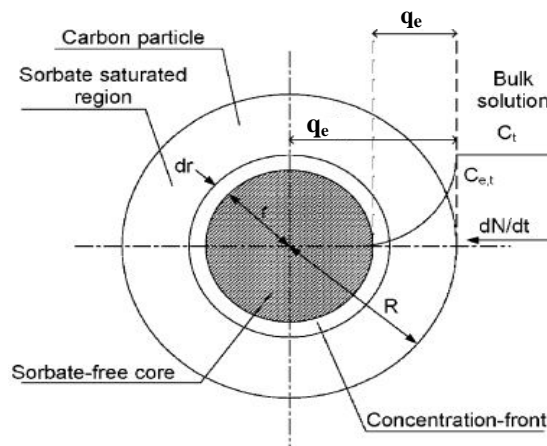


Fig. IV.5 : Schéma d'un adsorbant non poreux d'après le modèle hétérogène [75].

Le modèle général exige la connaissance des données d'équilibre d'adsorption et la formulation des bilans différentiel et global ; le premier bilan étant appliqué pour un élément de volume à l'intérieur de la particule et le deuxième sur l'ensemble de la solution et de la suspension des particules de l'adsorbant dans le réacteur batch. Pour l'élaboration d'un modèle hétérogène plus simplifié, Mc Kay et coll. (2001) [79] ont posé quelques hypothèses:

- i) La résistance au transfert de masse dans le film fluide entourant la particule est négligeable ;
- ii) La vitesse de transport de masse interne dans la particule est contrôlée simultanément par deux mécanismes : le premier est la diffusion dans les pores, c'est la diffusion des molécules du soluté dans la solution remplissant le volume des pores jusqu'à la surface des sites. Le deuxième mécanisme est la diffusion de surface résultant de la migration des espèces préalablement adsorbées selon un mécanisme de saut entre les sites d'adsorption. La vitesse de ce mécanisme dépend de la force du lien formé par la

molécule avec un site d'adsorption et de l'affinité de cette molécule avec un autre site adjacent ;

iii) L'adsorption sur les sites de surface se fait rapidement et elle n'est pas incluse dans la vitesse limitant le processus de transfert de masse.

Selon ce SCM, le front d'adsorption se déplace avec une vitesse constante vers l'intérieur de la particule sphérique. Les molécules du soluté diffusent dans la couche « saturée » et l'adsorption a lieu à une distance sur la surface correspondant au cœur de la particule vierge.

Les équations de ce modèle sont composées de celles écrites au niveau de la particule et au niveau du réacteur, en tenant compte de la particularité de ces particules adsorbantes considérées comme sphériques.

❖ *Diffusion du soluté dans la couche dite saturée :*

$$N = \left[A \times D_{\text{eff}} \frac{dC}{dr} \right]_r \quad (\text{Eq.IV.73})$$

Où D_{eff} est le coefficient effectif de diffusion intra particulaire dans la couche externe ou saturée, qui exprime la contribution simultanée de la diffusion de surface et dans le volume des pores, défini par la relation suivante :

$$D_{\text{eff}} = D_p' + D_s \rho_a \frac{dq_e}{dC_e} \quad (\text{Eq.IV.74})$$

Où D_p' est la diffusivité effective dans le volume des pores et q_e est la concentration d'équilibre en phase adsorbée dans l'élément de longueur dr et au temps de contact t .

Le flux de diffusion du soluté à travers la couche saturée reste constant pour des rayons $r_c \leq r \leq R$ où r_c est le rayon du cœur vierge et R est le rayon de la particule solide.

$$N = \frac{4\pi D_{\text{eff}} C}{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \quad (\text{Eq.IV.75})$$

On intègre cette équation entre r ($C=0$) et R ($C=C_{r=R}$), pour obtenir l'expression du flux au temps t et à la distance r du centre de la particule :

❖ *La vitesse de front d'adsorption :*

La vitesse du front d'adsorption au temps t (correspondant au rayon r du cœur non réactif), obtenue à partir du bilan matière différentiel sur un élément de la particule, peut s'écrire comme suit :

$$N = -4\pi r^2 q \rho_a \frac{dr}{dt} \quad (\text{Eq.IV.76})$$

❖ *Equilibre d'adsorption :*

L'équilibre des données expérimentales (entre la concentration dans le sein de la solution et la concentration en phase adsorbée) peut être représenté par l'équation de Langmuir par exemple :

$$q = \frac{b_L C}{1 + a_L C} \quad (\text{Eq.IV.77})$$

❖ *Bilan de matière dans l'adsorbent :*

En combinant le bilan dans le réacteur agité avec le bilan sur la particule, on obtient la relation suivante reliant la variation de la concentration au sein de la solution avec la diminution du rayon du cœur interne de la particule :

$$\frac{V(C_0 - C_b)}{m} = \bar{q} = q_e \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3\right) \quad (\text{Eq.IV.78})$$

Avec :

m : la masse totale de la suspension de particules adsorbantes (g) ;

V : le volume de la solution dans l'adsorbent (réacteur batch) (L) ;

C_0 : la concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L) ;

\bar{q} : la concentration moyenne en phase adsorbée (mg/g).

A partir des équations (IV.75 et 77), on obtient l'équation différentielle de 1^{er} ordre suivante :

$$dr = \left[\frac{D_{\text{eff}} R [1 + a_L C(r,t)]}{b_L \rho_a \cdot r(r-R)} \right] \cdot dt \quad (\text{Eq.IV.79})$$

En combinant l'équation de Langmuir avec la relation donnant D_{eff} , on aboutit à l'expression suivante :

$$D_{\text{eff}} = D_p' + D_s \rho_a \frac{b_L}{[1 + a_L C_e]^2} \quad (\text{Eq.IV.80})$$

En outre, si la diffusivité D_s comme une fonction de taux de recouvrement (q/q_{sat}), l'expression appropriée de la diffusivité de surface D_s est :

$$D_s = \frac{D_{s0} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)}{\left(1 - \frac{q}{q_{sat}}\right)} \quad (\text{Eq.IV.81})$$

La résolution numérique de l'équation (IV.79) conduit, au profil de concentration en phase fluide dans la particule en fonction du temps et compte tenu des hypothèses du présent modèle, on obtient aisément la concentration dans la solution c_b .

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes expressions de quelques modèles appliqués par différents auteurs :

Tableau IV.2 : Tableau récapitulatif de quelques modèles de transfert de matière.

I.1. Modèle pseudo homogène général et pseudo homogène				
Modèle pseudo homogène général	Equation	$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\varepsilon D_p r^2 \frac{\partial C}{\partial r} + \rho D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r}), \rho_a = (1-\varepsilon)\rho$		
	Condition d'application	$q=f(C)$	$D_s \neq cte, D_p \neq cte$ Bi fini	
	Fraction adsorbée	Résolution numérique		
	références			
Modèle pseudo homogène	Equation générale	$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_{app} t}{R^2}}$, $D_{app} = \frac{\varepsilon D_p + (1-\varepsilon)K.D_s}{\varepsilon + (1-\varepsilon)K}$		
	Conditions opératoires	$q=K_{lin} \cdot c$	$D_s = cte, D_p = cte$ Bi fini	
	Fraction adsorbée	Résolution numérique		
	1. La diffusion dans les macropores			
	Equation	$q=K_{lin} \cdot c$	$\frac{dc}{dt} = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + (1-\varepsilon)K} \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} \right)$	
		$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c}{(1+K_L \cdot c)}$, $D_{ep} = \frac{\varepsilon D_p}{(1-\varepsilon) \cdot K_L \cdot q_m}$	$\frac{dq}{dt} = \frac{\varepsilon D_p}{(1-\varepsilon) \cdot K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{(1-q/q_m)^2} \cdot \frac{dq}{dr} \right)$	
	Fraction adsorbée	Résolution numérique		
	2. La diffusion dans les micropores			
Equations	Forme différentielle	$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_s t}{R^2}}$		

		forme intégrale	$\frac{dq}{dt} = \frac{D_0}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{(1-\frac{q}{q_{sat}})} \frac{dq}{dr} \right)$
	Forme linéaire	$\ln \left(1 - \frac{m_t}{m_\infty} \right)$ vs $(-\pi^2 D_s / R^2)$	
	Cas particuliers	-Pour des temps courts :	$F = \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{R} \left(\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right)$; F vs \sqrt{t}
		-Pour des temps longs :	$F = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}$; $\ln \frac{1}{(1-F)}$ vs t
		-Modèle de Vermeulen	$F = \frac{m_t}{m_\infty} = \sqrt{1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}}$ ou $\ln \frac{1}{(1-F^2)} = \frac{\pi^2 Dt}{R^2}$; $\ln \frac{1}{(1-F^2)}$ vs t
	Références	[26], [50], [67]	
I.2. Principaux modèles de diffusion externe			
Modèle classique de transfert de matière externe	équation	$V \cdot \frac{dC_b}{dt} = - \frac{3m}{\rho_a R} k_f \cdot (C - C_b)$	
	Fraction adsorbée	$\frac{C_b}{C_0} = \frac{C_0 [B + e^{-(1+B).At}]}{1+B}$; $A = - \frac{3m}{\rho_a R V} k_f$ et $B = \frac{v}{m K}$	
	Forme linéaire	$\text{Ln} \left[\frac{(C_0 - C_b)}{(C - C_b)} \right]$ vs t	
	références	[66]	
Modèle de transfert de matière externe de Furuzawa et Smith	Equation	$q = K_{lin} \cdot C$	$\frac{d^2 C_b}{dt^2} = - (k_f S_A + \frac{k_f S_A}{b_L m_s}) \cdot \frac{dC_b}{dt}$
		$q = f(c)$	$\frac{d^2 C_b}{dt^2} + \left\{ k_f S_A + \left(\frac{k_f S_A}{b_L m_s} \right) \left[(1 + a_L C_b) + \frac{a_L}{k_f S_A} \frac{\partial C_b}{\partial t} \right]^2 \right\} \frac{dC_b}{dt} = 0$
	Fraction adsorbée	$\ln \left(\frac{C_b}{C_0} - \frac{1}{1+m_s b_L} \right) = \ln \left(\frac{m_s b_L}{1+m_s b_L} \right) - \left(\frac{m_s b_L}{1+m_s b_L} \right) \cdot k_f S_A \cdot t$	
	Forme linéaire	$\ln \left(\frac{C_b}{C_0} - \frac{1}{1+m_s b_L} \right)$ vs t	
	références	[26], [51], [76]	
I.3. Autres modèles de diffusion			
Modèles de diffusion de surface	Equation	$D_s = cte$	$\frac{dq(r,t)}{dt} = D_s \left(\frac{d^2 q}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dq}{dr} \right)$
		$D_s \neq cte,$ $D_s = D_0 \exp \left\{ k \left(\frac{q}{q_{sat}} \right) \right\}$	$\frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \left[r^2 \exp \left\{ k \left(\frac{q}{q_{sat}} \right) \right\} \frac{\partial q}{\partial r} \right]$
	Références	[61], [67], [79]	

Diffusion intra-Particulaire (modèle de Weber et Morris)	Equation	$q_t = \left(\frac{m}{V}\right) \cdot K_d \cdot t^{1/2}$
	La forme linéaire	q_t vs $t^{1/2}$
	références	[26], [72], [76]
Modèle de la cinétique du second ordre	Equation	$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2$
	La forme linéaire	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$; $\frac{t}{q_t}$ vs t
	référence	[72], [80]

Chapitre V

Méthodes de résolution

Le mécanisme de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption a suscité de nombreux travaux de recherche, en particulier, ceux consacrés à l'étude et à la modélisation du processus d'adsorption des produits phénoliques sur le charbon actif. Néanmoins, il demeure des aspects non compris des phénomènes mis en jeu au niveau de ces particules adsorbantes.

Il est admis que la vitesse globale du processus d'adsorption de composés aromatiques sur le charbon actif est contrôlée par la diffusion de surface et dans les pores. Le transport dans le réseau des pores s'effectue selon trois mécanismes distincts : il s'agit de la diffusion moléculaire, de la diffusion de Knudsen et de la diffusion de surface. La diffusivité effective ou apparente tient donc implicitement de ces trois phénomènes.

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la présentation de la méthode des Différences Finies Implicites (DFI) utilisée pour la discrétisation des équations différentielles aux dérivées partielles du modèle de diffusion de surface (en anglais HSDM). La validation de la méthode numérique est réalisée par la comparaison avec solution analytique obtenue dans le cas d'une résistance négligeable dans le film. La validation des différents modèles, fondamentaux et empiriques, est réalisée par la comparaison avec les données des expériences effectuées dans un réacteur batch au LGE. Le procédé concerne l'adsorption du phénol, du catéchol et de l'hydroquinone sur une suspension de particules d'adsorbant de deux origines : charbon actif industriel (CAI) et charbon actif préparé avec du grignon d'olive (CAGO) Les paramètres de transfert de matière comme le coefficient de transfert dans le film, les diffusivités de surface et dans les pores ont été ainsi estimés.

V.1. Méthodes des différences finies implicites [81,82]

La modélisation mathématique est une représentation abstraite de la réalité physique, chimique ou physico-chimique qui est accessible à l'analyse et au calcul et la simulation numérique permet de calculer les solutions de ces modèles, et donc de simuler cette réalité.

Ces modèles représentés par des équations différentielles (ordinaires ou aux dérivées partielles) ne peuvent en général pas être résolues de façon exacte mais de façon *approchée*, à l'aide des méthodes numériques.

Pour sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et ses bonnes propriétés numériques : stabilité, convergence, la méthode des différences finies implicites est depuis longtemps couramment utilisée dans tous les domaines des sciences appliquées.

La procédure de discrétisation est basée sur un maillage du domaine spatio-temporel et la transformation de l'opérateur différentiel en un opérateur discret. Les pas de temps et d'espace sont pris généralement constants au cours de la simulation. Suivant la situation du

point au niveau duquel se fait le calcul de la dérivée, les différences sont dites centrées si le point se trouve à l'intérieur du domaine, à gauche ou à droite si ce point se trouve aux extrémités.

V.1.1. Différences finies à gauche et à droite et centrées

Pour discrétiser une fonction (continuum) spatio-temporelle, on introduit un pas d'espace $\Delta x > 0$ et un pas de temps $\Delta t > 0$.

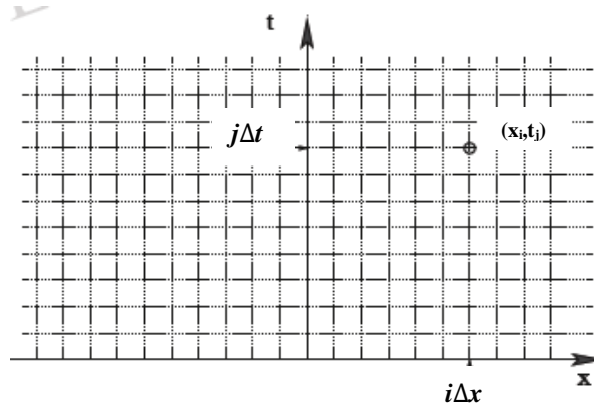


Fig. V.1 : Maillage du domaine spatio-temporel [82].

Considérons une fonction f à une seule variable x . Le domaine d'étude est divisé en segments de droite de longueur Δx comme sur la figure suivante :

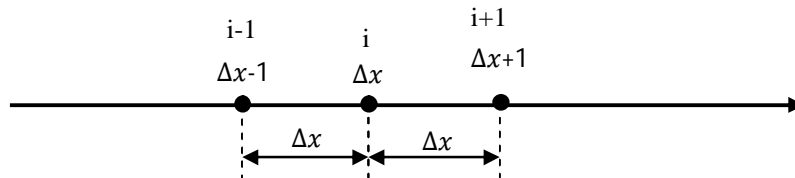


Fig. V.2 : Maillage à une seule dimension.

Le développement en série de Taylor à l'ordre n (nombre pair) de la fonction $f(x_{i+1})$ autour du point x_i s'écrit comme suit :

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + \frac{\Delta x}{1!} \cdot \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_i} + \frac{\Delta x^2}{2!} \cdot \left. \frac{d^2f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_i} + \dots + \frac{\Delta x^n}{n!} \cdot \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x=x_i} + O(\Delta x^{n+1}) \quad (\text{Eq. V.1})$$

Et celui de la fonction $f(x_{i-1})$ autour de point x_i est s'écrit comme suit :

$$f(x_{i-1}) = f(x_i) - \frac{\Delta x}{1!} \cdot \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_i} + \frac{\Delta x^2}{2!} \cdot \left. \frac{d^2f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_i} - \dots + \frac{\Delta x^n}{n!} \cdot \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x=x_i} + O(\Delta x^{n+1}) \quad (\text{Eq. V.2})$$

$O(\Delta x^{n+1})$ désigne l'erreur de troncature, qui est infiniment petit devant Δx^{n+1} .

La première dérivée de $f(x)$ à droite de x_i évaluée à l'ordre 1 est déterminée à partir du développement en série de Taylor arrêté à la première dérivée :

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x = x_i} = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (\text{Eq. V.3})$$

Et celle de $f(x)$ à gauche de x_i évaluée à l'ordre 1 est déterminée à partir du développement en série de Taylor arrêté à la première dérivée, s'écrit comme suit :

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x = x_i} = \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (\text{Eq. V.4})$$

Et celle de $f(x)$ au point de x_i , se calcule par la différence centrée d'ordre 2 à partir des développements en série de Taylor (Eq.V.1 et 2) arrêtés à la deuxième dérivée :

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x = x_i} = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (\text{Eq. V.5})$$

La seconde dérivée de $f(x)$ à l'ordre 2, se calcule en faisant la somme des équations (1) et (2) :

$$\left. \frac{d^2f(x)}{dx^2} \right|_{x = x_i} = \frac{f(x_{i-1}) - 2f(x_i) + f(x_{i+1}))}{2\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (\text{Eq. V.6})$$

V.1.2. Consistance, stabilité et convergence d'un schéma [82,83]

Les schémas explicites ne sont en général stables que pour une certaine plage du pas de temps (resp. d'espace). On dit qu'ils sont sujets à une *contrainte de stabilité*.

Pour les systèmes linéaires, les schémas implicites sont toujours stables quelle que soit la valeur du pas de temps (resp. d'espace). On dit qu'ils sont inconditionnellement stables.

La preuve de convergence du schéma utilise la notion de consistance, ainsi qu'une notion de stabilité, que nous introduisons maintenant :

La consistance :

On dit que le schéma aux différences finies est consistant avec l'équation différentielle d'origine, si la différence entre l'opérateur différentiel continu et l'opérateur discret tend vers zéro lorsque les pas de discrétisation tendent vers zéro. La consistance assure que le schéma aux différences finies ait une bonne approximation de l'opérateur différentiel.

Le tableau (V.1) donne les erreurs de troncature correspondant à quelques schémas de discrétisation des dérivées première et seconde.

Tableau V.1 : Expression des erreurs de troncature correspondant à quelques schémas différentiels [81].

Dérivée	Approximation différentielle	Terme de troncature
$\frac{df(x)}{dx}$	$\frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\Delta x}$ (à droite)	$\frac{\Delta x}{2} \cdot \frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{\Delta x^2}{6} \cdot \frac{d^3 f}{dx^3}$ $+\frac{\Delta x}{2} \cdot \frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{\Delta x^2}{6} \cdot \frac{d^3 f}{dx^3}$ $-\frac{\Delta x^2}{6} \cdot \frac{d^3 f}{dx^3}$
	$\frac{f(x_i) - f(x_{i-1}))}{\Delta x}$ (à gauche)	
	$\frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2\Delta x}$ (centre)	
$\frac{d^2 f(x)}{dx^2}$	$\frac{f(x_{i-1}) - 2f(x_i) + f(x_{i+1}))}{2\Delta x}$	$-\frac{\Delta x^2}{6} \cdot \frac{d^4 f}{dx^4}$

La stabilité :

Le schéma aux différences finies est instable lorsqu’il présente un état oscillatoire en régime permanent et des oscillations qui évoluent exponentiellement avec le temps en régime transitoire.

L’instabilité des équations différentielles de second ordre est causée généralement par le schéma de discrétisation de la dérivée première lorsque la largeur des pas n’est pas satisfaisante. La stabilité d’un schéma d’un système stationnaire écrit sous la forme :

$$a_i \cdot f_{i-1} + b_i \cdot f_i + c_i \cdot f_{i+1} = d_i \tag{Eq. V.7}$$

Avec

$$\begin{cases} a_i < 0 \\ b_i > 0 \\ c_i < 0 \end{cases}$$

En régime transitoire, le schéma aux différences finies devient une équation matricielle de la forme :

$$\begin{cases} F^{k+1} = A \cdot F^k \text{ dans le cas d'un schéma explicite;} \\ F^k = A^{-1} \cdot F^{k+1} \text{ dans le cas d'un schéma implicite.} \end{cases}$$

Où, $F^{k+1} = [f_1^{k+1}, f_2^{k+1}, \dots, f_{i-1}^{k+1}]$ et A : matrice carrée.

Le critère de stabilité est lié aux rayons spectraux de la matrice A dans le premier cas et de la matrice A^{-1} dans le deuxième cas, dont les valeurs devraient être inférieures ou égales à 1.

🚦 Convergence :

La convergence est une propriété de la solution numérique. On dit que la solution numérique converge vers la solution analytique si elle tend vers elle *en tout point* du temps (resp. de l'espace) lorsque Δt (resp. Δx) tend vers 0.

La consistance et la stabilité sont en général relativement faciles à démontrer. La convergence demande souvent des démonstrations longues et ardues. Le théorème de Lax permet d'obvier à cette difficulté: il exprime en effet une équivalence entre consistance, stabilité et convergence pour la résolution des systèmes aux équations à dérivées partielles linéaires. Il s'énonce comme suit :

« *La consistance et la stabilité sont nécessaires et suffisantes à la convergence* ».

V.2. Méthodologie de résolution

V.2.1. Méthode de résolution du modèle HSDM

Le modèle de diffusion de surface (HSDM) est appliqué pour le procédé d'adsorption des trois composés phénoliques sur le charbon actif des deux origines. Rappelons les deux équations de ce modèle dans le cas d'une diffusivité de surface constante :

$$\frac{dq(r,t)}{dt} = D_s \left(\frac{d^2q}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dq}{dr} \right) \quad (\text{Eq.V.21})$$

$$c_b(t) = c_0 - \frac{m}{V} \bar{q}(t) \quad (\text{Eq.V.24})$$

Où,

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R} \int_0^R q(r,t) r^2 dr \quad (\text{Eq.V.25})$$

Les conditions initiales et aux limites :

🚦 A $t=0$; $0 \leq r \leq R$: $q = 0$, $c_b = c_0$.

🚦 Au centre de la particule :

$$t \geq 0 ; r=0 : \quad \left. \frac{dq}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad ; \quad (\text{Eq.V.23})$$

🚦 A l'interface film-particules :

$$t \geq 0 ; r=R : \quad D_s \rho_a \left. \frac{dq}{dr} \right|_{r=R} = k_f (c_b - c_s) ; \quad (\text{Eq.V.22})$$

Pour $r = R$: $q_s = f(c_s)$; pour l'isotherme de Langmuir : $q_s = \frac{b_L c_s}{1 + a_L c_s}$

Variables adimensionnelles :

- ✓ Temps adimensionnel : $\tau = \frac{D_s}{R^2} t$
- ✓ Quantité adsorbée suivant la distance radiale r : $Q = \frac{q}{q_0}$.
- ✓ Quantité adsorbée à la surface externe ($r = R$) : $Q_s = \frac{q_s}{q_0}$.
- ✓ Concentration dans le sein de la solution : $C_b = \frac{c_b}{c_0}$.
- ✓ Concentration sur la surface externe : $C_s = \frac{c_s}{c_0}$.
- ✓ Concentration de la suspension de particules : $m_p = \frac{mq_0}{Vc_0}$.
- ✓ Nombre de Biot : $Bi = \frac{k_f R c_0}{D_s \rho q_0}$.
- ✓ Abscisse radiale adimensionnelle : $x = \frac{r}{R}$.

Avec, q_0 est la quantité en phase adsorbée qui serait en équilibre avec la concentration initiale c_0 .

Alors, les équations précédentes deviennent :

- Bilan différentiel dans la particule :

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (\text{Eq. V.27})$$

- Les conditions initiales et aux limites :

- A l'interface film/particule: $\frac{\partial Q}{\partial x} \Big|_{x=1} = Bi(C_b - C_s)$
- Au centre de la particule : $\frac{\partial Q}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$
- les conditions initiales : $\tau = 0; \begin{cases} Q = 0; & 0 \leq x \leq 1 \\ C_b = 1 \end{cases}$

- Bilan global dans le réacteur :

$$C_b = 1 - \frac{mq_0}{Vc_0} \bar{Q} = 1 - m_p \bar{Q} \quad (\text{Eq. V.28})$$

Où,

$$\bar{Q}(\tau) = 3 \int_0^1 Q(\tau, x) \cdot x^2 dx \quad (\text{Eq. V.29})$$

- **Equation d'équilibre :**

De la relation de l'isotherme de Langmuir pour le CAGO:

$$Q_S = \frac{Q_m K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (\text{Eq. V.30})$$

L'isotherme de Langmuir sous forme réduite s'écrit

$$Q_S = Q_m \frac{c_o \cdot K_L \cdot C_s}{1 + c_o \cdot K_L \cdot C_s} = Q_m \frac{(1 - R_L) \cdot C_s}{R_L + (1 - R_L) \cdot C_s} \quad (\text{Eq.V.31})$$

Où R_L est le facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, défini par Weber et Chakkravorti :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_o} \quad (\text{Eq.V.32})$$

On déduit l'expression de la concentration sur la surface des particules :

$$C_S = \frac{R_L}{1 - R_L} \cdot \frac{Q_S}{Q_m - Q_S} \quad (\text{Eq.V.33})$$

- **Discrétisation :**

L'application de la méthode des différences finies implicites (DFI) à la discrétisation de l'équation de bilan permet d'aboutir aux expressions suivantes pour chacune des dérivées :

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} \rightarrow \frac{Q_i^{j+1} - Q_i^j}{\Delta \tau} \quad (\text{Eq. V.34})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} \rightarrow \frac{Q_{i-1}^{j+1} - Q_i^{j+1}}{\Delta x} \quad (\text{Eq. V.35})$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} \rightarrow \frac{Q_{i+1}^{j+1} - 2Q_i^{j+1} + Q_{i-1}^{j+1}}{(\Delta x)^2} \quad (\text{Eq. V.36})$$

Avec ; $x_i = i \times \Delta x$ $i_{max} \times \Delta x = 1$

($\tau_j = j \times \Delta \tau$ $j_{max} \times \Delta \tau = \tau_{max}$)

Après réarrangement des équations, on obtient :

- *l'équation du bilan différentiel dans la particule devient :*

Pour $i=1, i_{max}$: $a_i Q_{i-1}^j + b_i Q_i^j + c_i Q_{i+1}^j = Q_i^{j-1}$ (Eq. V.37)

Avec ;

$$\begin{cases} a_i = \alpha \left(\frac{2}{i} - 1 \right) \\ b_i = 1 + 2\alpha \left(1 - \frac{1}{i} \right) \\ c_i = -\alpha \end{cases}$$

Où ;

$$\alpha = \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2}$$

Les équations des conditions aux limites deviennent :

- Au centre de la particule :

$$b_0 Q_0^j + c_0 Q_1^j = 0 ; \text{ pour } i=0$$

$$\text{Où ; } a_0 = 0, b_0 = 1 \text{ et } c_0 = -1.$$

- A l'interface film/particule:

$$\frac{Q_{i\max}^j - Q_{i\max-1}^j}{\Delta x} = Bi(C_b^j - C_s^j) ; \text{ pour } i = i\max \quad (\text{Eq. V.38})$$

Où la concentration en solution est déduite à partir du bilan global sur le réacteur :

$$C_b^j = 1 - mp \cdot \bar{Q}^j \quad (\text{Eq. V.39})$$

La quantité moyenne adsorbée est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{Q}^j = 3(\Delta x)^3 \sum_{i=1}^{i\max} (Q_i^j \cdot i^2) \quad (\text{Eq. V.40})$$

Afin de simplifier les calculs et faciliter la manipulation des équations, on suppose que la valeur moyenne de la quantité adsorbée \bar{Q} à l'itération j est très proche de la valeur estimée à $j-1$. Cette hypothèse n'est valable que si le pas de variation est très petit. Ainsi, la concentration au sein de la solution C_b^j est remplacée par C_b^{j-1} dans l'équation (Eq.V.38).

La concentration à la surface C_s^j est calculée à partir de l'équation de l'équilibre :

$$C_s^j = \frac{1}{K_L} \frac{Q_{i\max}^j}{Q_m - Q_{i\max}^j} = f(Q_{i\max}^j) \quad (\text{Eq. V.41})$$

La fonction f est linéarisée grâce à un développement en série de Taylor à l'ordre 1

$$f(Q_{i\max}^j) = f(Q_{i\max}^{j-1}) + \left. \frac{df}{dQ} \right|_{Q_{i\max}^{j-1}} (Q_{i\max}^j - Q_{i\max}^{j-1}) \tag{Eq. V.42}$$

$$\text{Où : } \left. \frac{df}{dQ} \right|_{Q_{i\max}^{j-1}} = \frac{1}{K_L} \frac{Q_m}{(Q_m - Q_{i\max}^{j-1})^2} = g(Q_{i\max}^{j-1}) \tag{Eq. V.43}$$

En rassemblant tous les termes ainsi développés, on obtient l'équation algébrique relative au dernier nœud i_{\max} :

$$a_{i\max} Q_{i\max-1}^j + b_{i\max} Q_{i\max}^j = d_{i\max} \tag{Eq. V.44}$$

$$\text{Où : } \begin{cases} a_{i\max} = -1 \\ b_{i\max} = 1 + \Delta x \cdot Bi \cdot g(Q_{i\max}^{j-1}) \\ d_{i\max} = \Delta x \cdot Bi \left[Cb^{j-1} - f(Q_{i\max}^{j-1}) + Q_{i\max}^{j-1} \cdot g(Q_{i\max}^{j-1}) \right] \end{cases}$$

Système algébrique:

L'équation (V.44) forme un système algébrique linéaire itératif permettant de calculer les valeurs des quantités adimensionnelles Q_i à l'itération j connaissant leurs valeurs à l'itération $j - 1$.

$$(I) \begin{cases} b_0 Q_0^j + c_0 Q_1^j = 0 \\ \dots \dots \dots \\ a_i Q_{i-1}^j + b_i Q_i^j + c_i Q_{i+1}^j = Q_i^{j-1} \\ \dots \dots \dots \\ a_{i\max} Q_{i\max-1}^j + b_{i\max} Q_{i\max}^j = d_{i\max} \end{cases}$$

- **Forme matricielle :**

L'ensemble des équations du système algébrique (I) peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$[A] * [Q^j] = [Y]$$

Avec,

[A] : la matrice tridiagonale des coefficients a_i , b_i et c_i (pour $i = 0, i_{\max}$) ;

[X^j] = [Q^j] : vecteur -solutions actuel (à l'itération j) ;

[Y] : vecteur- fonction de la solution à l'itération $j-1$.

Donc, il suffit de résoudre le système matriciel suivant :

$$(II) \begin{bmatrix} b_0 & c_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_1 & b_1 & c_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & . & . & . & 0 & 0 \\ 0 & 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{i_{\max}-1} & b_{i_{\max}-1} & c_{i_{\max}-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{i_{\max}} & b_{i_{\max}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_0^j \\ Q_1^j \\ \vdots \\ Q_{i_{\max}-1}^j \\ Q_{i_{\max}}^j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ \vdots \\ d_{i_{\max}-1} \\ d_{i_{\max}} \end{bmatrix}$$

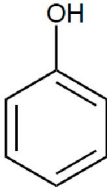
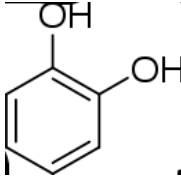
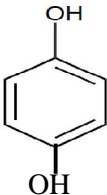
L'accès aux valeurs des concentrations en phase solide à chaque pas de temps, se fera en se donnant un profil au départ et en réalisant des itérations.

Dans le cas où les données expérimentales de l'équilibre sont mieux représentées par une isotherme linéaire $q_e = K \cdot c_e$, il faudra en tenir compte et suivre la même méthodologie de résolution. Les équations précédentes seront donc modifiées.

V.3. Estimation des paramètres des modèles

V.3.1. Les paramètres liés aux adsorbats

Tableau V.2 : Quelques caractéristiques des trois composés phénoliques [20].

Paramètres	phénol	catéchol	hydroquinone
Le diamètre moléculaire σ (nm) :	0,557	0,557	0,557
La masse molaire (g/mol) :	94,11	110,1	110,1
La formule moléculaire brute	C_6H_5OH	$C_6H_6O_2$	$C_6H_6O_2$
Structure chimique			

V.3.2. Les paramètres liés aux adsorbants

Tableau. V.3 : Valeurs de certains paramètres physico-chimiques et opératoires concernant les essais d'adsorption [20].

Caractéristiques \ charbon actif	CAI	CAGO
Diamètre moyen des particules d_p (cm)	0,0375	0,0375
Surface/Volume d'une particule $6/d_p$ (cm^{-1})	160	160
Masse de la suspension de charbon actif m (g)	1	1
Volume de la solution V (cm^3)	200	200
Surface spécifique (m^2/g)	722,356	429,226
Densité réelle ρ (g/cm^3)	0,871	0,938
Densité apparente ρ_{app} (g/cm^3)	0,615	0,694
Volume poreux V_p (cm^3/g)	0,580	0,293
Porosité $\varepsilon = \rho_{\text{app}} \cdot V_p$	0,357	0,203
Facteur de tortuosité $\tau = \varepsilon + 1,5(1 - \varepsilon)$	1,32	1,34
Le rayon moyen des pores $r_p = 2 \cdot \frac{V_p}{S_p}$ (cm)	1,6E-07	1,36E-07

V 3.3. Les paramètres liés à l'équilibre d'adsorption

Les expériences étaient réalisées dans un bain thermostaté à $T=25^\circ\text{C}$ et l'agitation de la solution (de $\text{pH}=3$) était maintenue constante et égale à sa valeur maximale durant tous les essais (250trs/min). Les isothermes d'adsorption pour les trois composés sur les deux charbons obtenus lors des essais réalisés dans un réacteur batch, sont représentées sur la figure suivante [20].

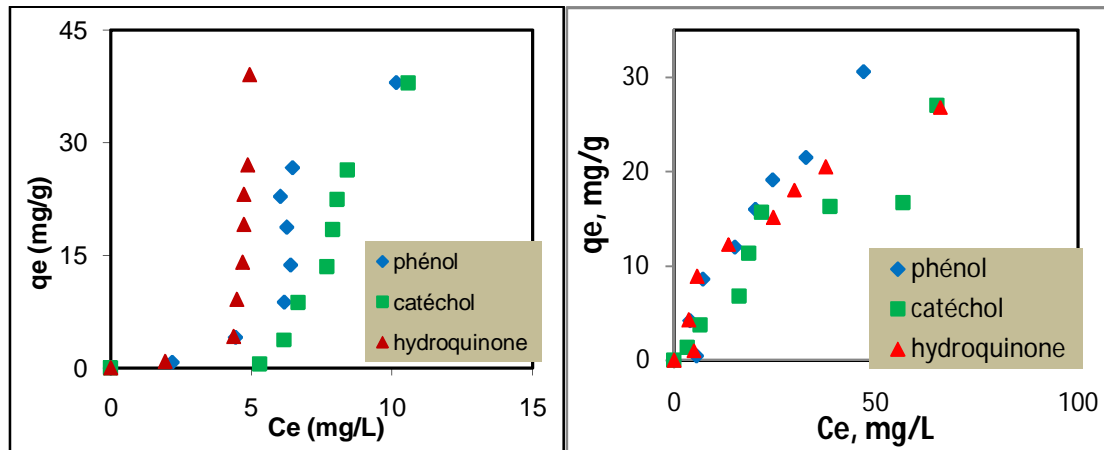


Fig. V.3: isothermes d'adsorption des composés phénoliques sur le CAI (à gauche) et sur le CAGO (à droite) [20]. pH=3, T=25°C.masse de la suspension 5g/L, volume de la solution :200mL. Agitation : 250trs/min [20].

Les équilibres d'adsorption obtenus sur le CAGO sont de type Langmuir (L) et sur le CAI de type S. Les paramètres de premières isothermes sont donnés sur le tableau V.2.

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir sur le CAGO.

Composés	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
Phénol	53,47	0,022	0,982
Catéchol	65,359	0,009	0,944
Hydroquinone	34,642	0,042	0,939

Dans l'adsorption des composés organiques considérés (phénol, catéchol et l'hydroquinone) sur du charbon actif industriel et celui préparé à partir du grignon d'olive, l'isotherme est non linéaire dans l'intervalle des concentrations considérées. En effet, les équilibres des différents composés sur les deux charbons sont de type L (sur le CAGO) et de type S (sur le CAI).

Dans le cas de l'équation de type Langmuir caractérisant l'équilibre sur le CAGO, seule la zone linéaire est prise en considération, c'est-à-dire, pour les zones de concentrations résiduelles vérifiant la relation : $C_e \ll 1/K_L$. Une autre façon de procéder, est de prendre la totalité de la zone de variation en lissant les données avec une droite $y=ax$, même si dans ce cas précis, l'alignement n'est pas effectif.

Dans le cas du CAI, les isothermes se présentent suivant une sigmoïde caractérisant les adsorptions lentes au début du procédé. La linéarisation des données de cette zone permet d'obtenir des droites de pente beaucoup plus faible que celles du CAGO.

Afin de pouvoir appliquer certains modèles, il est nécessaire que les isothermes soient linéaires. Les valeurs calculées de la constante linéaire d'équilibre K_{lin} , pour les différents composés sur les deux charbons actifs, sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau V.5 : Valeurs des constantes des isothermes linéaires.

L'adsorbant	CAI			CAGO		
	Phénol	Catéchol	Hydroquinone	Phénol	Catéchol	Hydroquinone
K_{lin} (L/g)	3,053	2,373	4,138	0,689	0,397	0,492

V.3.4. paramètres liés au transfert de masse :

a. Diffusivité moléculaire

La diffusivité moléculaire est estimée par la relation de Wilke et Chang [84] suivante :

$$D_m = \frac{7.4 \times 10^{-8} T \sqrt{\phi M_s}}{\mu_s V_b^{0.6}} \quad (\text{Eq.V.45})$$

Avec :

T : température (K)

ϕ : facteur d'association du solvant (pour l'eau $\phi=2.6$).

M_s : masse moléculaire relative au solvant (pour l'eau $M_s=18 \text{g. mol}^{-1}$).

μ_s : viscosité dynamique du solvant (cP).

V_b : volume molaire du soluté à son point d'ébullition normal calculé à partir de la corrélation de Lebas (pour le phénol $V_b=108 \text{cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La viscosité de l'eau à différentes températures est calculée par la relation empirique suivante [85] :

$$\mu = \frac{1,78}{1 + 0,0337.T + 0.000221.T^2} \quad (\text{Eq.V.46})$$

La température est en degrés Celsius.

La valeur calculée de la viscosité à $T=25^\circ\text{C}$: $\mu=0.8987 \text{mPa.s}$. La diffusivité moléculaire D_m ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), estimée par l'équation précédente à $T = 25^\circ\text{C}$

b. Diffusivité de Knudsen :

Ce coefficient est donné par la relation suivante [67] :

$$D_k = 1,534\delta\sqrt{T/M} \quad (\text{Equ.V.47})$$

D_k : coefficient de Knudsen en m^2/s ;

δ : est le diamètre moyen des pores (m) ;

M : la masse molaire de l'adsorbat ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

T : la température (K).

La connaissance du libre parcours moyen permet de déterminer l'influence relative de la diffusion moléculaire par rapport à la diffusion de Knudsen. Sa valeur est calculée à partir de la relation suivante [67]:

$$\lambda = \frac{k_B T}{(\pi\sqrt{2})\sigma^2 P} \quad (\text{Eq.V.48})$$

Avec,

k_B : la constante de Boltzmann ($k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) ;

σ : le diamètre moyen des molécules diffusantes (m) ;

T : température qui est maintenue à 25°C (298K);

P : la pression ($P = P_{\text{atm}} = 1,0135 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

Suivant la valeur du rapport λ/δ où δ est le diamètre moyen des pores, on a les trois situations suivantes qui peuvent survenir dans les particules poreuses [67] :

$\lambda/\delta < 0,01$: probabilité de chocs molécules/molécules \gg probabilité de chocs molécules/paroi des pores : diffusion moléculaire prépondérante ;

$\lambda/\delta > 10$: probabilité de chocs molécules/molécules \ll probabilité de chocs molécules/paroi des pores : diffusion de Knudsen prépondérante ;

Dans la zone intermédiaire : $0,01 < \lambda/\delta < 10$ importance similaire des deux types de diffusion.

a. Diffusivité effective dans les pores :

Cette diffusivité est donnée par la relation suivante [86] :

$$D_{pe} = D_p \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (\text{Eq.V.49})$$

Où la diffusivité dans le volume des pores est estimée par l'expression suivante [87] :

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad (\text{Eq.V.50})$$

Les valeurs des différents paramètres liés au transfert de matière sont regroupées dans le tableau ci-dessous pour les trois composés phénoliques sur les charbons actifs :

Tableau V.6 : Valeurs des paramètres de transfert à 25°C.

Paramètre	composé	Phénol	catéchol/hydroquinone
λ (cm)	CAI	2,94.10 ⁻¹⁰	
	CAGO		
δ (cm)	CAI	3,2.10 ⁻⁷	
	CAGO	2,72.10 ⁻⁷	
λ/δ	CAI	9,12.10 ⁻⁴	
	CAGO	1,00.10 ⁻³	
D_K (m ² /s)	CAI	2,76. 10 ⁻⁷	2,55. 10 ⁻⁷
	CAGO	2,35. 10 ⁻⁷	2,17. 10 ⁻⁷
D_m (m ² /s)	CAI	1,011.10 ⁻⁹	Bibliographie
	CAGO		2,46E-10 [88]
D_p (m ² /s)	CAI	1,01.10 ⁻⁹	5,00E-09 [89]
	CAGO		2,60E-09 [65]
D_{pe} (m ² /s)	CAI	2,70. 10 ⁻¹⁰	
	CAGO	1,50.10 ⁻¹⁰	

On remarque que les valeurs du rapport $\frac{\lambda}{\delta}$ sont très faibles (<0,01) que ce soit pour le CAI ou le CAGO, dans ce cas, les collisions entre les molécules de l'adsorbat dominant par rapport à celles qui se produisent entre les molécules et les parois des pores. La diffusion moléculaire est le mécanisme dominant dans le volume des pores. Par conséquent, la valeur de D_p calculée à partir de la relation (Eq.V.49) est très proche de celle de D_m .

La diffusivité apparente dans les particules est reliée à la diffusivité dans les pores D_p et à la diffusivité de surface D_s sachant les équations des isothermes :

$$D_{app} = \frac{\varepsilon D_p + (1-\varepsilon) \frac{dq}{qc} D_s}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \frac{dq}{qc}} \quad (\text{Eq.V.51})$$

A moins de donner une valeur à D_{app} et de déduire D_s , il n'y a pas à notre connaissance de relations permettant de calculer directement ces diffusivités. Dans le dernier chapitre, ces valeurs seront estimées par ajustement des courbes des différents modèles avec les données expérimentales.

Chapitre VI

Validation et exploitation des modèles

Dans ce chapitre, nous procédons à la validation et à l'exploitation des modèles de transfert de matière décrits précédemment. La validation de ces modèles est réalisée par comparaison avec les données expérimentales obtenues dans un réacteur batch thermostaté contenant la suspension de charbon actif. Le procédé d'adsorption concerne trois composés phénoliques de structure proche : phénol, catéchol et hydroquinone et le charbon actif formant la suspension est de deux origines : l'un est industriel (CAI) fourni par la société nationale des corps gras de Béjaia, COGB, et l'autre synthétisé à partir du grignon d'olive (CAGO) suivant une méthodologie bien déterminée [20].

VI.1. Modèle de transfert externe

Dans le modèle développé par Furuzawa (modèle à une seule résistance), la résistance au transfert de matière dans le réacteur batch contenant la suspension de particules de charbon actif, est supposée se situer majoritairement dans le film fluide, notamment au temps initial.

Afin de valider ce modèle, nous avons comparé les fractions résiduelles des trois composés obtenus sur les deux charbons avec les fractions calculées. L'erreur d'ajustement, ou somme des carrés des erreurs, SCE, est estimée par la relation suivante :

$$SCE = 100. \frac{\sum_{i=1}^n ((C_b)_{i,exp} - (C_b)_{i,th})^2}{n} \quad (\text{Eq. VI.1})$$

Où n est le nombre de points expérimentaux, $(C_b)_{i,exp}$ est la fraction résiduelle en solution mesurée expérimentalement et $(C_b)_{i,th}$ est la valeur théorique correspondante.

Rappelons la solution analytique de ce modèle (dit de Furuzawa) :

$$C_b = \frac{c_b}{c_0} = \frac{1}{1+m_s.K_{lin}} + \frac{m_s.K_{lin}}{1+m_s.K_{lin}} \exp \left[-\left(\frac{m_s.K_{lin}}{1+m_s.K_{lin}} \right) \cdot k_f S_A \cdot t \right] \quad (\text{Eq. VI.2})$$

Où K_{lin} est la constante de l'isotherme linéaire.

Le modèle ne s'applique que pour le cas d'une isotherme linéaire, dont les constantes sont consignées dans le tableau (V.5). Pour une masse de la suspension m_s de 5g/L, et les valeurs de surface S_A calculées pour les deux charbons, les équations du modèle de diffusion externe pour les trois composés sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau VI.1 : Expressions des équations du modèle de Furuzawa.

Le charbon actif	Les composés chimiques	Les équations
CAGO	Phénol	$C/C_0 = 0,2227 + 0,7773 \cdot \exp(-1,2865 \cdot 1,232865 \cdot k_f \cdot t)$
	Catéchol	$C/C_0 = 0,335 + 0,665 \cdot \exp(-1,592 \cdot 1,232865 \cdot k_f \cdot t)$
	hydroquinone	$C/C_0 = 0,289 + 0,711 \cdot \exp(-1,4065 \cdot 1,232865 \cdot k_f \cdot t)$
CAI	Phénol	$C/C_0 = 0,0615 + 0,9385 \cdot \exp(-1,0655 \cdot 1,7955 \cdot k_f \cdot t)$
	Catéchol	$C/C_0 = 0,0777 + 0,9223 \cdot \exp(-1,08428 \cdot 1,7955 \cdot k_f \cdot t)$
	hydroquinone	$C/C_0 = 0,0046 + 0,9954 \cdot \exp(-1,04833 \cdot 1,7955 \cdot k_f \cdot t)$

Sur les figures suivantes sont représentées les fractions résiduelles (théoriques et expérimentales) des trois composés en fonction du temps de séjours et pour différentes teneurs initiales de l'adsorbat.

L'examen de ces courbes montre un décalage non négligeable entre la théorie et l'expérience enregistré aux temps éloignés de l'instant initial. Ce qui fait penser à l'existence d'une résistance interne assez importante et qui est non prise en compte dans ce modèle.

A priori, la vitesse de transfert de matière dans le film liquide entourant les particules en suspension, doit être indépendante de la concentration initiale de l'adsorbat. En effet, le flux qui traverse ce film en provenance de la solution parfaitement agitée, est proportionnel à la force motrice, $c_b - c_s$, où les concentrations c_b et c_s sont respectivement celle en solution et à la surface de la particule. Le coefficient de proportionnalité, k_f , est étroitement lié à la taille, la forme, l'hydrodynamique et les propriétés physico-chimiques du fluide. Tant que ces dernières conditions opératoires sont inchangeables au cours des essais, la valeur de ce coefficient restera invariable.

Tableau VI.2 : Valeurs moyennes estimées de k_f (cm/s) par le modèle de Furusawa.

Composé	CAI	CAGO
Phénol	5,00E-4	3,67E-4
Catéchol	3,67E-4	4,00E-4
Hydroquinone	1,43E-3	6,50E-4

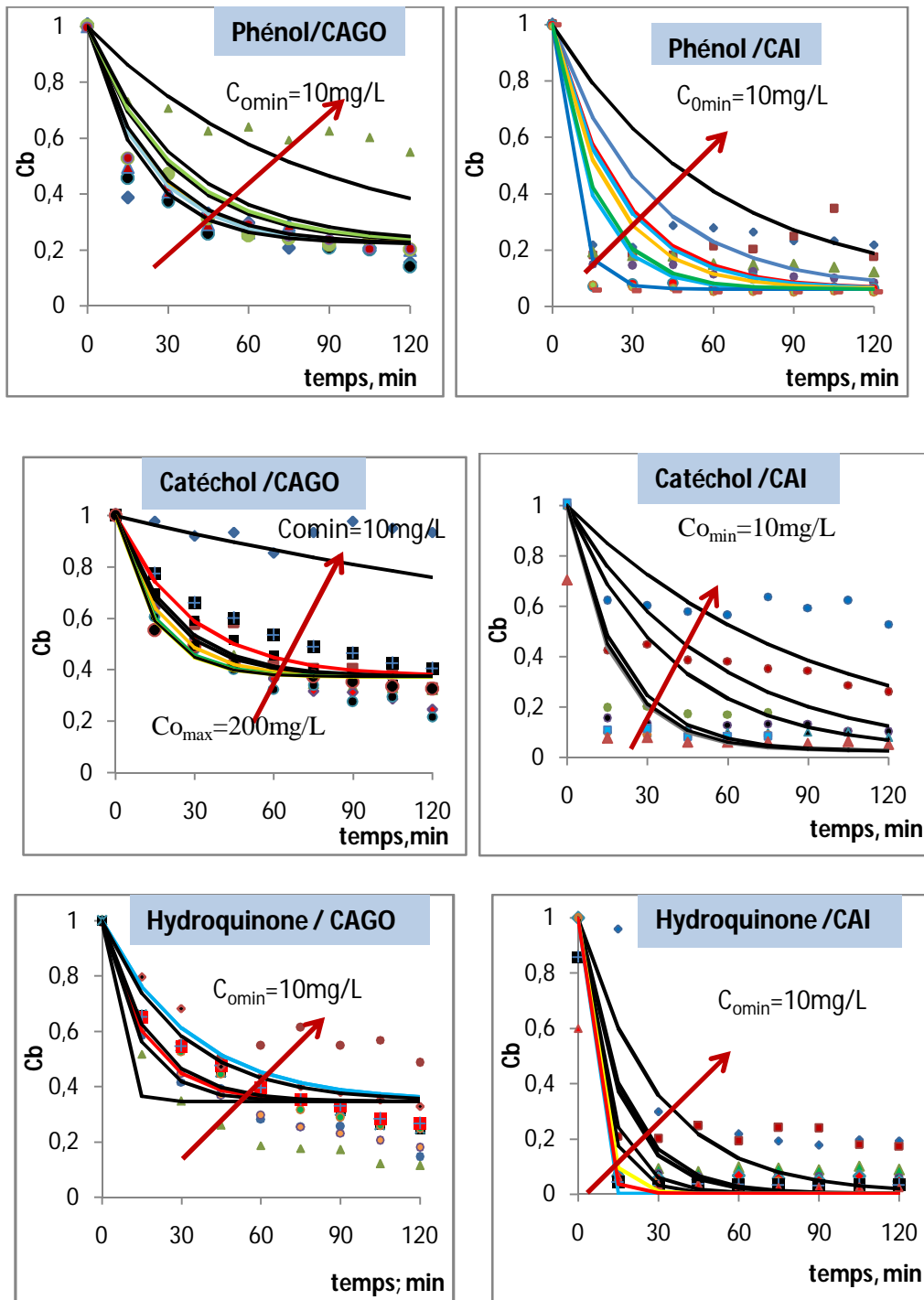


Fig. VI.1 : Evolution des fractions résiduelles théoriques (en trait plein) et expérimentales (symboles) en fonction du temps de séjours dans le réacteur et pour différentes teneurs initiales de l'adsorbant.

VI. 2. Modèle de cinétique pseudo second ordre

Rappelons la relation de cette cinétique :

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

(Eq.IV.3)

La représentation des valeurs de t/q_t expérimentales en fonction du temps a permis de déduire les constantes de ce modèle pour les trois composés phénoliques sur les deux charbons. Les valeurs de k_2 , q_e , du coefficient de corrélation R^2 et de la somme des erreurs d'ajustement SCE, sont rassemblées sur le tableau An1.2 de l'annexe. On remarque l'ajustement parfait des courbes théoriques avec les données des expériences pour des teneurs initiales inférieures à 200mg/L pour le catéchol sur le CAGO (figures VI.2). Alors que pour une teneur initiale de 200mg/L, l'erreur importante obtenue laisse penser que cette cinétique de la réaction 'chimique' à l'origine de cette adsorption valable pour les solutions diluées n'est plus adaptée pour les solutions concentrées.

L'examen des valeurs des paramètres estimés de ce modèle ainsi que R^2 , q_e et RMS (tableau An1.2) suggère que le mécanisme d'adsorption de pseudo second ordre est prédominant. On remarque aussi que la constante de ce modèle diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (figure VI.3). Cela indique que le processus global d'adsorption de ces composés sur ces deux charbons semble être contrôlé par la chimisorption [90].

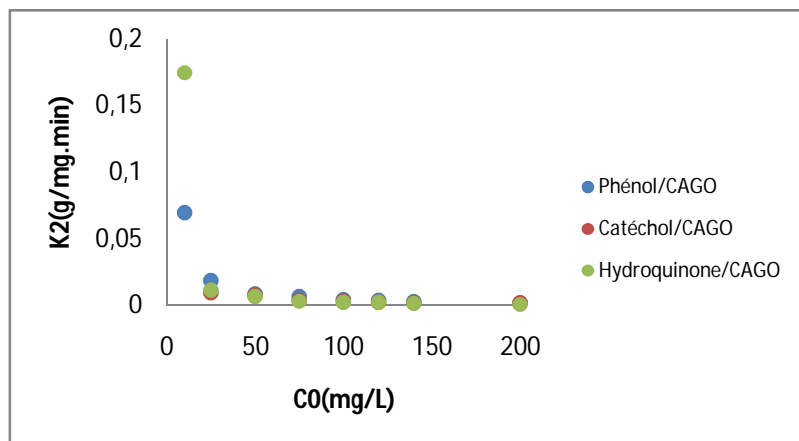


Fig.VI.2: Variation de K_2 en fonction de teneurs initiales en adsorbats sur le CAGO.

On remarque que la valeur moyenne de cette constante K_2 estimée par ce modèle varie entre 0,0032 et 0,232g.mg⁻¹.min⁻¹.

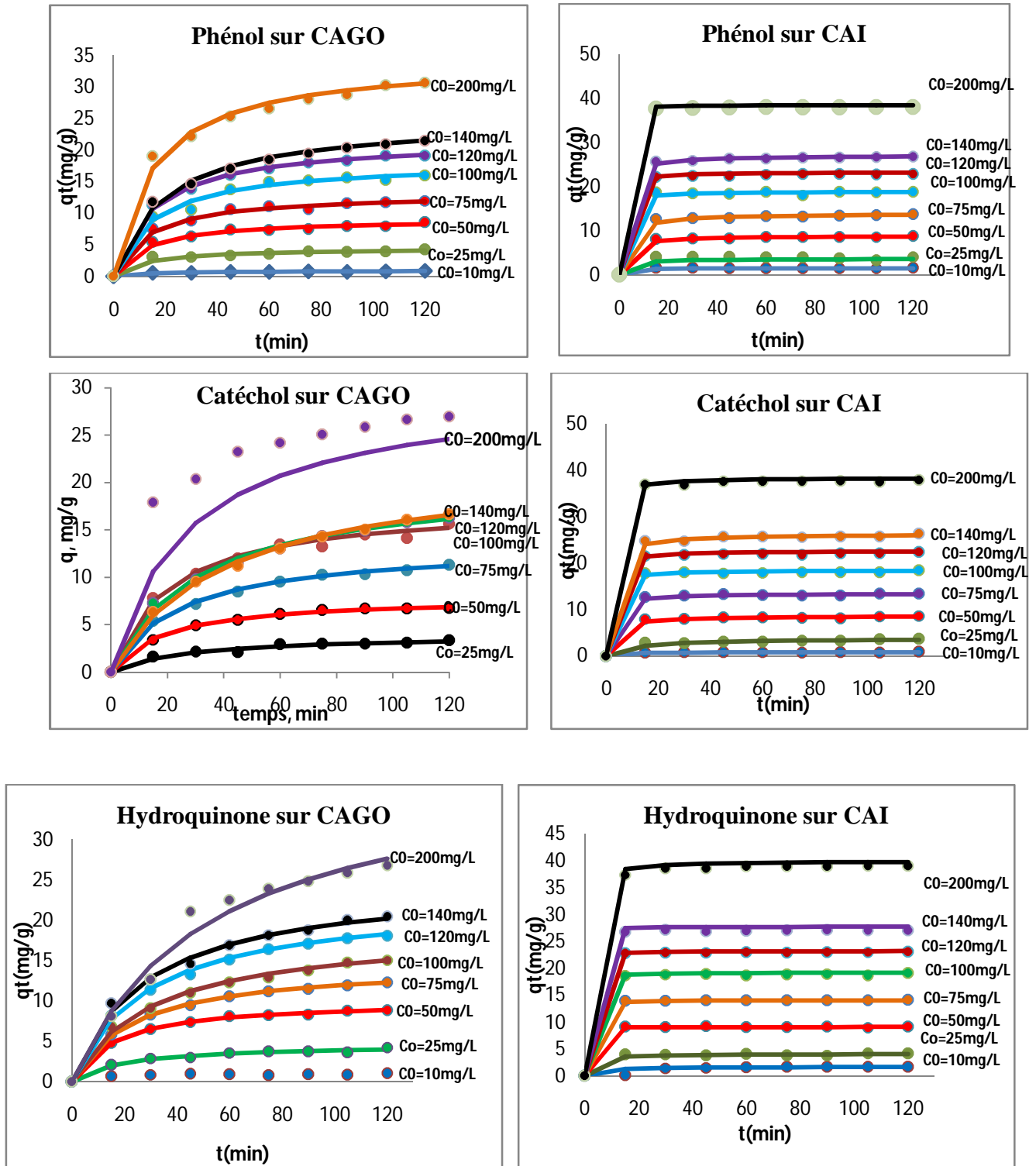


Fig. VI.3 : Variation des quantités adsorbée calculées par le modèle de pseudo 2nd ordre (en trait continu) et expérimentales (en discontinu) en fonction du temps de contact pour différentes teneurs initiales en adsorbat et sur les deux charbons actifs. pH=3, T=25°C.

Tableau VI.3 : Valeurs moyennes estimées de K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

composé	CAI	CAGO	bibliographie
phénol	0,014	0,1046	$9,3\cdot 10^{-4}$ [90]
catéchol	0,0036	0,0797	0,001 [91]
hydroquinone	0,0250	0,232	/

D'après les résultats de ce tableau, on remarque que :

- Les constantes de cette cinétique calculées pour le CAI sont toutes inférieures à celles calculées pour le CAGO.
- Les valeurs de K_2 calculées pour le phénol, que ce soit sur le CAI ou le CAGO, sont grandes par rapport à celles de la théorie. Pour le catéchol, l'ordre de grandeur est inversé.

D'après les observations expérimentales, il est largement établi [90] que quand les vitesses des procédés d'adsorption obéissent à la cinétique de 2nd ordre, la résistance globale est liée à la fois à la réaction d'adsorption, chimique ou physique, et au transport intraparticulaire. Les modèles basés sur la résistance interne présentés ci-dessous permettent de confirmer ce résultat.

VI. 3. Modèles de diffusion intraparticulaire

Dans ce qui suit, les équations linéarisées des modèles simplifiées, tracées sur la base des données expérimentales, sont utilisées afin de prédire les valeurs des paramètres de transfert de matière.

VI.3.1. Modèle de diffusion de Weber et Morris

Dans ce modèle, comme la vitesse d'adsorption est considérée comme assez rapide, l'étape de transport la plus lente détermine le rendement global du procédé. La valeur de ce dernier est conditionnée par les caractéristiques physicochimiques de l'adsorbat, de l'adsorbant, de la phase fluide et des conditions opératoires et hydrodynamiques.

En général, les rendements d'adsorption sont déterminés par la résistance externe dans les systèmes avec mauvais mélange et une haute affinité pour les particules d'adsorbant. En revanche, dans le cas contraire, le transport est limité par l'étape de diffusion intraparticulaire.

Les expériences ayant servi de base à nos modélisations étant réalisées dans de petits réacteurs batch thermostatés agités à fond rond, on peut à priori supposer que la résistance interne est prépondérante. Afin de calculer théoriquement les quantités moyennes adsorbées et les rendements d'adsorption, il est nécessaire d'accéder aux profils de concentration des différents adsorbats sur les deux charbons. Cependant, en général, seule la voie numérique permet de faire la résolution des équations des modèles.

Nous avons rassemblé dans le tableau annexe A1.3 et 4, les valeurs des constantes k_{di} de chaque portion linéaire 'i', ainsi que la diffusivité intraparticulaire, l'ordonnée à l'origine liée à l'épaisseur du film extérieur et le coefficient de corrélation correspondants. Dans le tableau récapitulatif des diffusivités du modèle de Weber et Morris ci-dessous, nous avons reporté les valeurs estimées de ces coefficients de diffusion intraparticulaire ou D_{app} calculées sur la base de ces constantes.

Les différents tronçons de cette représentation correspondent donc aux différentes étapes consécutives de transport de masse intraparticulaire dans la macro-, méso- et micro structure de l'adsorbant.

Selon Weber et Morris (1963), si l'étape limitante est la diffusion intraparticulaire, la représentation donne des droites dont la première droite [An1.2] peut passer par l'origine. Les deux autres parcelles linéaires correspondent respectivement à la diffusion dans les macropores et dans les micropores [92]. La déviation des lignes droites de l'origine peut être due à la différence dans le taux de transfert de masse dans les stades initial et final d'adsorption ([93], [94]). Les valeurs de k_{d1} et k_{d2} (tableau An1.2) indiquent que la résistance à la diffusion intraparticulaire est due aux micropores dans le cas du CAGO et aux macropores et mésopores dans le cas du CAI. Les paramètres de la vitesse de diffusion indiquent que la diffusion intraparticulaire contrôle la vitesse de sorption, qui est l'étape la plus lente du processus global.

Rappelons aussi de la théorie de l'adsorption dans les particules poreuses, que la diffusion interne peut avoir lieu selon divers mécanismes : la diffusion de volume notée par 'Dp' dans les macopores, et la diffusion de surface, notée par 'Ds' dans les micropores. La diffusion de Knudsen est souvent négligeable devant la diffusion moléculaire si le rapport entre le libre parcours moyen des molécules sur le diamètre moyen des pores est très faible [25]. On a vu dans le chapitre précédent, que le modèle de diffusion dans les pores est caractérisé par un paramètre appelé 'diffusivité apparente' si l'isotherme est linéaire :

$$D_{app} = f(D_s, D_p, \varepsilon, K_{lin}, \rho)$$

Ce que l'on estime donc grâce à la représentation de Weber et Morris est ce coefficient de diffusion apparent. Si la courbe présente deux portions linéaires, la première caractérisée par kd_1 , permet de déduire D_p alors que la deuxième, la valeur de D_s (tableau An1.4). La valeur de l'ordonnée à l'origine de chaque droite est liée à l'ampleur de la résistance externe via l'épaisseur du film.

VI.3.2. Modèle de diffusion de surface 1 (une seule résistance)

Dans le cas où la résistance au transfert dans le film est négligeable devant celle qu'offre la structure interne des particules, le modèle général possède une solution analytique décrite dans le chapitre précédent. Il demeure néanmoins à vérifier la véracité de cette hypothèse avec les données des expériences.

Sur les figures suivantes, sont représentées les évolutions des quantités adsorbées des trois composés sur le CAGO en fonction du temps de séjours dans le réacteur. Le seul paramètre de ce modèle est le coefficient de diffusion de surface dont la valeur est estimée par superposition des courbes théoriques et expérimentales.

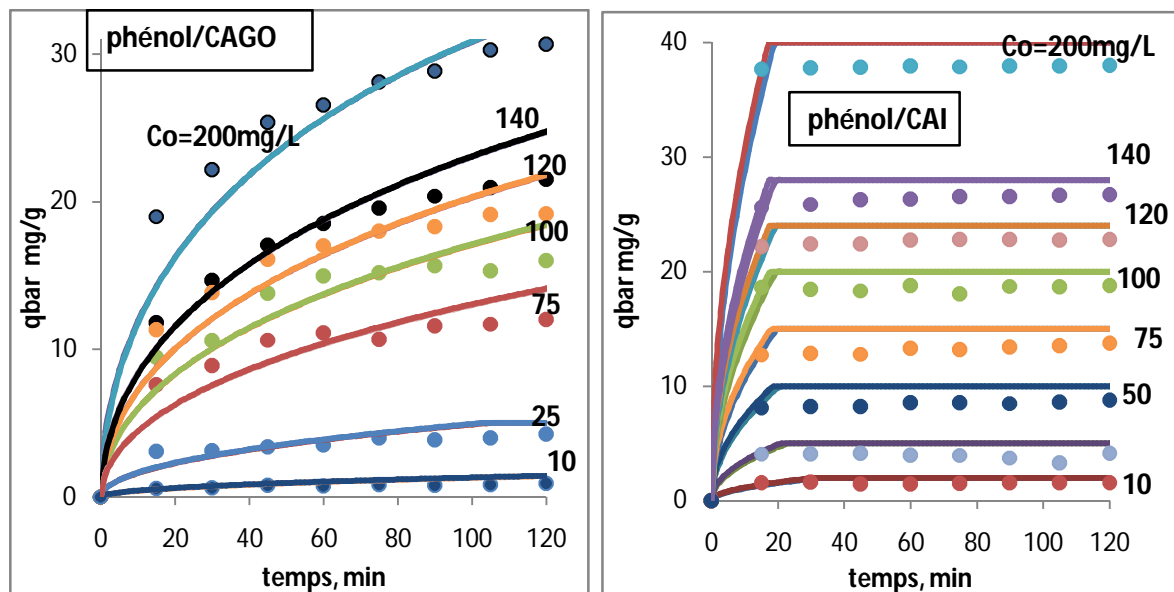


Fig. VI.4: Evolution en fonction du temps de la quantité moyenne de phénol adsorbée sur le CAGO (à gauche) et sur le CAI (à droite). En continu, solutions numérique et analytique du modèle de diffusion de surface, en discontinu, les données expérimentales.

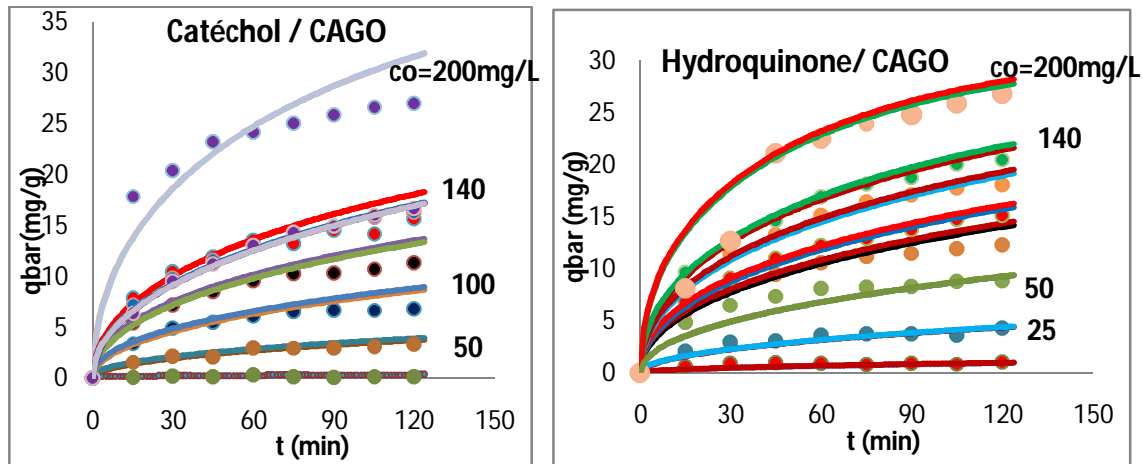


Fig. VI.5: Evolution de la quantité moyenne adsorbée du catéchol et de l'hydroquinone sur le CAGO. En continu, solutions numérique et analytique du modèle de diffusion de surface, en discontinu, les données expérimentales.

L'examen de ces figures montre que :

- Les solutions numérique et analytique se superposent parfaitement pour l'ensemble de la marge temporelle considérée et pour les deux charbons, indiquant la convergence de la méthode des DFI utilisée pour la discrétisation.
- La coïncidence entre les courbes simulées et expérimentales est loin d'être satisfaisante indiquant que le modèle de diffusion de surface à une seule résistance n'est pas adapté.

Les valeurs estimées de D_s sur le CAGO augmentent avec la concentration initiale C_o . Ce qui est conforme aux théories de diffusion sur la surface des pores.

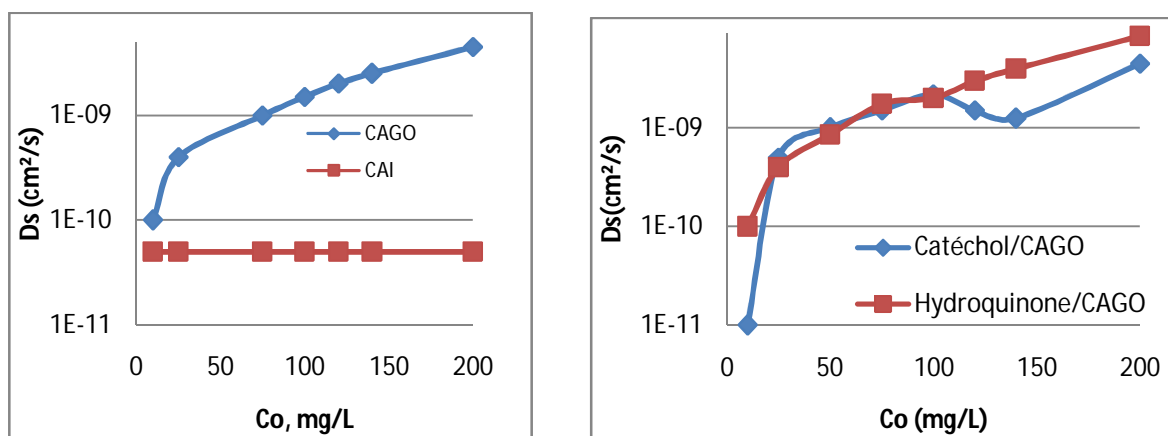


Fig. VI. 6 : variation de la diffusivité de surface estimée du modèle de diffusion de surface en fonction de la teneur initiale en solution pour le phénol (à gauche) et pour le catéchol et l'hydroquinone sur le CAGO (à droite).

Dans le cas du CAI, une seule valeur de D_s ($5.10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$) permet de faire coïncider toutes les courbes avec l'expérience, la valeur moyenne de D_s estimée dans le cas de CAGO de $1.6310^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le phénol.

Pour le catéchol et l'hydroquinone, dans le cas de CAGO, les valeurs moyennes de D_s qui ont permis de faire coïncider les courbes avec l'expérience sont respectivement de $1,56.10^{-9}$ et $2,58.10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$. En revanche, dans le cas de CAI, le modèle ne permet pas de générer les courbes de variations de q proches de l'expérience. En définitive, ce modèle de diffusion de surface avec une seule résistance n'est pas adéquat.

IV.3.2.1. Estimation des différentes diffusivités par des divers modèles

❖ Diffusivités apparentes

1. Temps de demi-adsorption

Le calcul du temps de demi-adsorption $t_{0,5}$ correspondant à la moitié de la quantité adsorbée à l'équilibre permet d'estimer la valeur de la diffusivité apparente dans les particules de charbon. Connaissant la taille moyenne des particules supposées sphériques, et le temps $t_{0,5}$ pour les essais rapportés, les valeurs de la diffusivité apparente sont estimées grâce à la relation :

$$t_{0,5} = 0,03055 D_{app}/R^2 \quad (\text{Eq.VI.4})$$

2. Relation de Vermeulen

L'application de la forme linéaire de la relation empirique de Vermeulen (voir chapitre IV) :

$$\ln(1 - F^2) = \frac{D_{app} \cdot \pi^2}{R^2} t \quad (\text{Eq.VI.5})$$

Aux données expérimentales, permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion apparent.

Les valeurs de cette diffusivité calculées pour chaque teneur initiale des trois composés et sur les deux charbons sont regroupées dans l'annexe et les valeurs moyennes dans le tableau ci-dessous.

Le traitement de toutes ces données, permet d'aboutir à des valeurs moyennes des coefficients de diffusion interne dans les particules de charbon CAI et CAGO.

❖ **Diffusivité de surface D_s :**

Des approches simplificatrices ont été reprises dans la bibliographie (SRIVASTAVA et coll., 2006)[92] pour l'équation (IV.37) dans le cas des temps longs :

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_s t}{R^2}} \quad (\text{Eq. VI.6})$$

Ou sous forme linéaire :

$$\text{Ln} \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = \ln \left(\frac{6}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 D_s t}{R^2} \quad (\text{Eq. VI.7})$$

En traçant $\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)$ en fonction du temps (à $t \rightarrow \infty$). $(-\pi^2 D_s / R^2)$ est la pente de cette droite et $\ln (6/\pi^2)$ est son ordonnée à l'origine.

De cette façon, on calcule le coefficient de diffusion de surface D_s , pour chaque teneur initiale des trois composés et sur les deux charbons et les résultats obtenus sont regroupés dans l'annexe (An1.7) et les valeurs moyennes dans le tableau (VI.7) ci-dessous.

❖ **Diffusivité dans les pores D_p**

Afin d'estimer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire, on utilise la proportionnalité de la fraction adsorbée avec la racine carrée du temps au début de l'expérience. La valeur ainsi calculée est supposée correspondre à la diffusivité dans les macropores. L'équation suivante est déduite de la limite de la solution générale (chapitre IV) pour $t \rightarrow 0$:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{R} \left(\sqrt{\frac{D_p t}{\pi}} \right) \quad (\text{Eq. VI.8})$$

Du tracé de la fraction adsorbée en fonction de \sqrt{t} , la ligne droite obtenue passe par l'origine et a pour pente : $\frac{6}{R} \sqrt{D_p / \pi}$, Les valeurs de la diffusivité dans les macropores ou D_p sont récapitulées dans l'annexe A1. Et les valeurs moyennes sont regroupées dans le tableau (VI.4) ci-dessous, pour chaque teneur initiale des trois composés et sur les deux charbons.

Tableau VI.4 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de diffusivité estimées par les différents modèles.

N° d'équation		Diffusivité, cm ² /s	Charbon	Phénol	Catéchol	Hydroquinone
Modèle de Weber et Morris	K _{d1}	D _{pe}	CAGO	1,44E-08	5,98E-09	7,35E-09
			CAI	3,25E-08	2,86E-08	2,86E-08
	K _{d2}	D _s	CAGO	9,51E-10	1,06E-09	1,60E-09
			CAI	2,83E-09	9,46E-11	1,32E-10
Eq. VI.4	D _{app}	CAGO	1,34E-08	1,82E-08	1,12E-08	
		CAI	2,13E-08	1,05E-08	2,13E-08	
Eq. VI.5	D _{app}	CAGO	1,96E-08	1,21E-08	1,37E-08	
		CAI	6,07E-08	3,55E-08	6,17E-08	
Eq. VI.7	D _s	CAGO	1,34E-08	1,40E-08	4,22E-08	
		CAI	1,51E-08	1,23E-08	3,02E-08	
Eq. VI.8	D _{pe}	CAGO	8,87E-09	6,30E-09	7,63E-09	
		CAI	1,98E-08	1,47E-08	1,47E-08	

Cet examen permet aussi de constater que tous les coefficients sur le CAI sont supérieurs à ceux sur le CAGO, indiquant peut être la prédominance de la diffusion dans les pores (macropores) du CAI par rapport au CAGO (diffusion de surface dans les micropores).

Afin de vérifier la véracité des calculs ci-dessus, nous tenterons ici de déduire les valeurs des diffusivités de surface à partir des valeurs des diffusivités apparentes et dans les pores. En effet, nous savons théoriquement (Ch.IV, (Eq.IV.40.b)) qu'il est possible d'estimer la valeur de la diffusivité apparente par :

$$D_{app} = D_p \cdot \varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot D_s \cdot \frac{dq}{dc} \quad (\text{Eq.VI. 9})$$

Si on ne tient compte que de la partie linéaire des isothermes, les expressions de la dérivée dq/dc sont données par $dq/dc = q_m \cdot K_L$: sur le CAGO, par K_{lin} sur le CAI.

Pour lever toute confusion concernant les différentes diffusivités, nous notons ici par 'D_e' la diffusivité effective dans les particules, qui n'est autre que la diffusivité apparente 'D_{app}' sur le facteur de tortuosité : $D_e = D_{app} / \gamma$. De la relation ci-dessus, on peut donc déduire la valeur de D_s pour chacune des évaluations précédentes de D_{app}.

Mais malheureusement, on constate (tableau V.4) que les valeurs de D_{pe} (de l'ordre de 10^{-5} cm^2/s) sont très supérieures comparant avec les valeurs de D_{app} (de l'ordre de 10^{-8} cm^2/s), cela induit à l'impossibilité de d'estimer la de la diffusivité de surface D_s en utilisant l'équation (IV.9), ce qui signifie que la diffusion de surface est l'étape le plus lente (limitante), c'est-à-dire qu'elle est le mécanisme de transfert de matière le plus dominant.

VI. 3.3. Modèle de diffusion de surface 2 (à deux résistances)

A la différence du modèle précédent où on a considéré une résistance externe négligeable, ici, les simulations sont conduites pour un nombre de Biot fini. Les valeurs des deux paramètres de ce modèle sont déterminées par la confrontation avec les données expérimentales obtenues dans des conditions opératoires connues. Les valeurs du coefficient de transfert de matière dans le film k_f et de la diffusivité sur la surface interne aux particules D_s sont regroupées dans le tableau suivant. On remarque que les erreurs d'ajustement sont toutes inférieures à 0,2%.

Tableau VI.5 : Valeurs des k_f et D_s et de l'erreur d'ajustement.

	L'adsorbat	k_f cm/s	D_s cm^2/s	SCE, %
CAGO	phénol	1,00E-03	8,70E-09	0,031
	catéchol	1,00E-03	7,06E-09	0,10
	hydroquinone	1,00E-03	7,77E-09	0,025
CAI	phénol	1,00E-02	4,04E-09	0,18
	catéchol	1,00E-02	2,01E-09	0,018
	hydroquinone	1,00E-02	1,26E-09	0,102

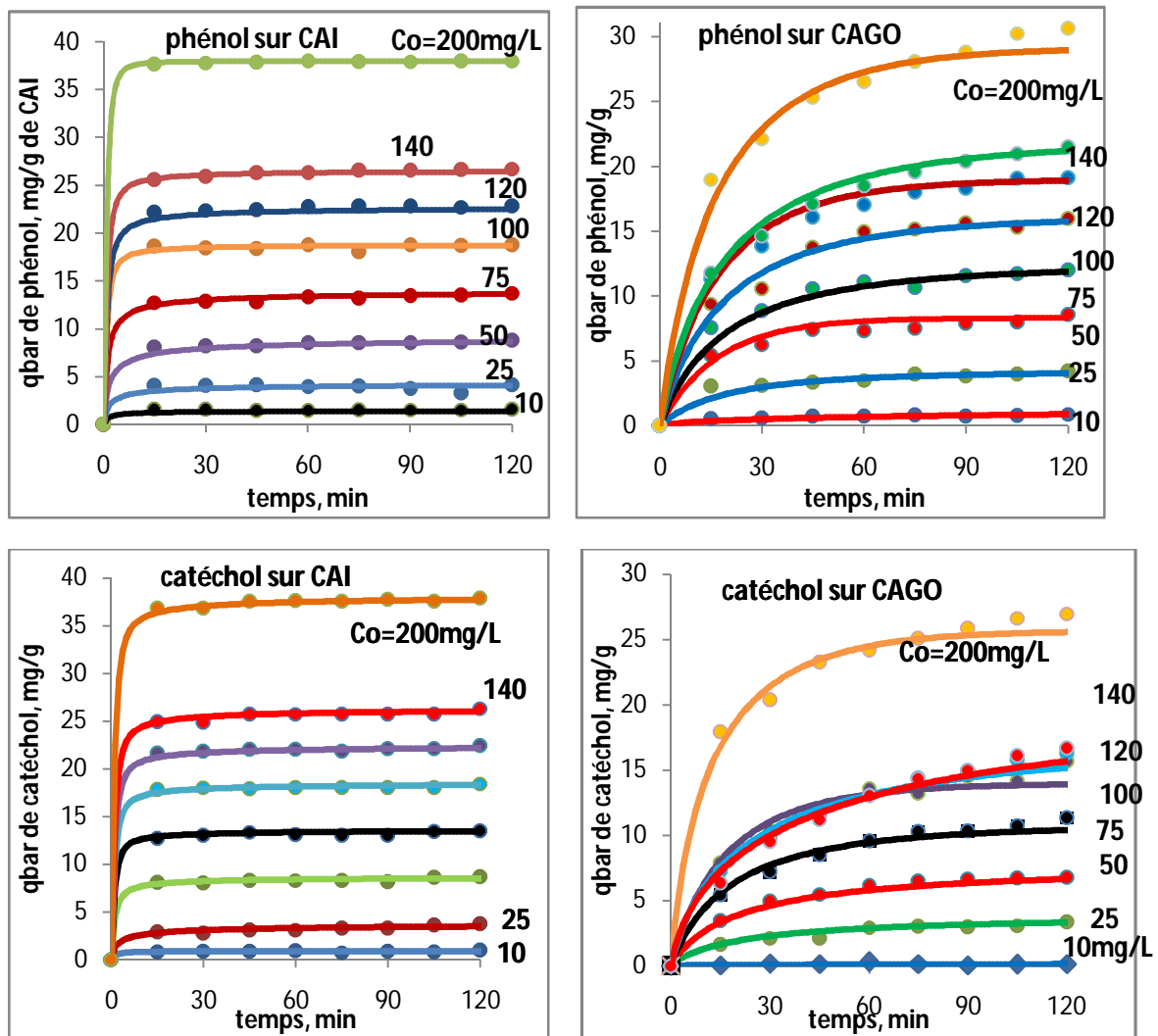
D'après la bibliographie, et à l'instar des résultats de ces estimations, la vitesse globale du processus d'adsorption des molécules organiques (de type phénoliques) est régie par la diffusion de surface. En effet, comparativement avec les autres modèles simplifiés, les erreurs d'ajustement très faibles de ce modèle permet de le classer parmi les modèles les plus adaptés et tout à fait adéquats pour simuler l'apport de cette résistance sur le rendement d'adsorption. Les valeurs estimées des diffusivités de surface de ce modèle sont du même ordre de grandeur que celles données dans la bibliographie. Par contre, les coefficients de transfert calculés sont généralement supérieurs à ceux rapportés dans la littérature.

Sur les figures VI.7, nous avons présenté le résultat de ces simulations en termes de quantité moyenne adsorbée en fonction du temps et pour différentes concentrations initiales.

On remarque la concordance des courbes théoriques avec les données expérimentales pour les trois adsorbats et les deux adsorbants.

Exploitation du modèle

Afin de comprendre le mécanisme intrinsèque qui relie la diminution de la concentration résiduelle (ou l'augmentation du rendement du procédé) aux conditions réelles de l'expérience, les modèles sont ici exploités en tenant compte des valeurs estimées des paramètres.



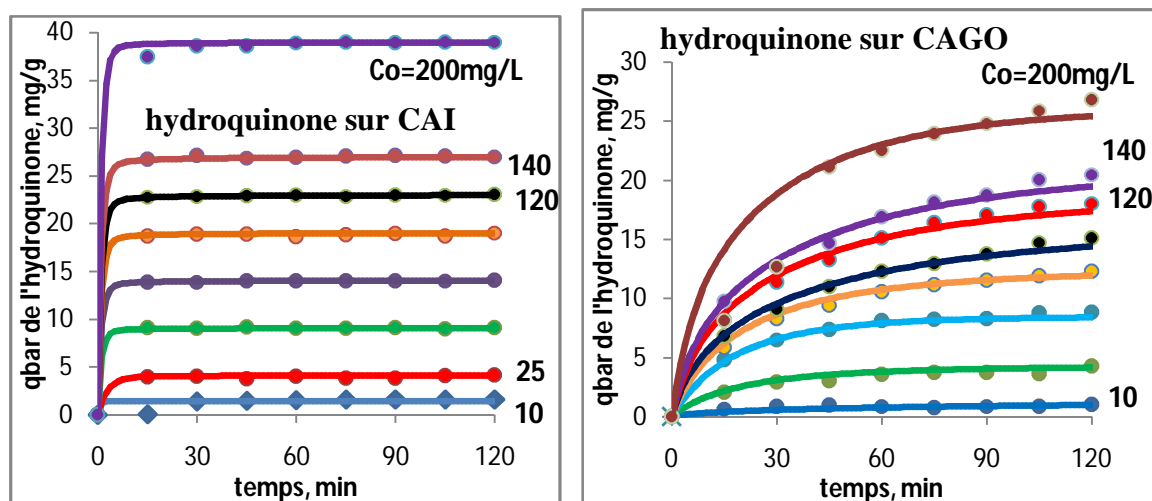


Fig. VI.7: Variation de la quantité moyenne adsorbée sur le CAI et le CAGO. En trait plein : courbes théoriques du modèle de diffusion de surface et transfert externe. Et en discontinu : données expérimentales.

Sur la figure suivante, est représentée la variation de la concentration résiduelle en catéchol ainsi que le rendement correspondant, obtenus sur le CAI et le CAGO. On remarque que la différence entre les deux rendements enregistrés sur les deux charbons tient de la différence entre les deux résistances au transfert. Sur le CAI, l'augmentation du rendement est très rapide, et le temps de réponse correspondant à 95% de l'équilibre est inférieur 30min. ce n'est pas le cas du rendement obtenu sur le CAGO, où le palier de l'équilibre d'adsorption ne semble accessible qu'au bout de 120min.

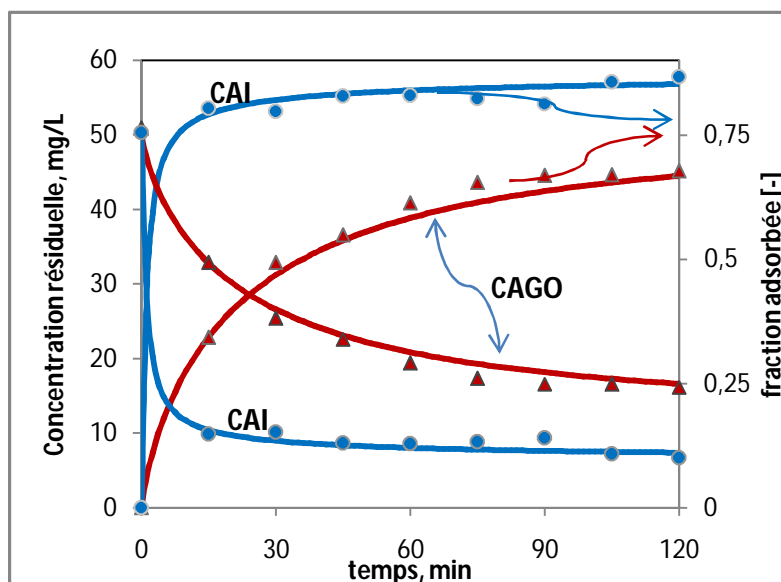


Fig. VI.8: Evolution de la fraction adsorbée et de la concentration résiduelle du catéchol en solution sur les deux charbons actifs. $C_0=50\text{mg/L}$. en trait plein: modèle de diffusion de surface et résistance dans le film, les symboles: données expérimentales CAGO (en rouge): $k_f=0.001\text{cm/s}$, $D_s= 4,5 \cdot 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$, CAI (en bleu) $k_f=0.01\text{cm/s}$, $D_s= 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$.

Sur la figure suivante est représentée l'évolution temporelle de la concentration en phase adsorbée du phénol en fonction de la distance au centre de la particule. A l'instant initial, les particules préalablement imprégnées d'eau sont mises en suspension dans le réacteur. Cette condition correspond à : $q(t = 0, \forall r) = 0$.

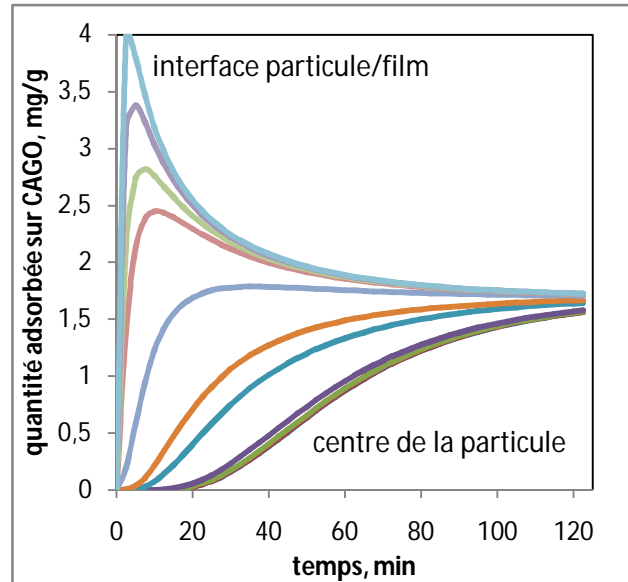


Fig. VI.9: Variation de la quantité adsorbée de phénol en fonction du temps et à différentes distances du centre de la particule de CAGO. $C_0=10\text{mg/L}$, $k_f=0,01\text{cm/}$ et $D_s=10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$

Remarquons l'existence du maximum au voisinage de l'interface avec la surface de la particule/film externe. En effet, étant donnée la condition initiale concernant une concentration nulle partout dans la particule, au début du processus, la vitesse de transfert à travers le film étant très rapide car la force motrice est maximale. Cet apport permet une accumulation de matière adsorbante dans toute la zone proche de cette interface. Dans ce cas, la quantité transférée vers l'intérieur est largement compensée par cet excédent de molécules venant de l'extérieur. Alors que pour les zone centrale, cette évolution est progressive jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

Les variations du profil de la concentration en phase adsorbée à l'intérieur de la particule de charbon actif en fonction du temps de séjours ou de contact dans le réacteur batch sont ici tracées pour le phénol sur le CAGO. On remarque que l'évolution tend à la saturation de tous les pores internes de la particule, ce qui donne un profil constant en régime permanent. Au voisinage de l'interface particule/film de diffusion, le changement de l'allure est dicté par la compétition entre le transport interne et le transfert externe. Le point de jonction entre les différentes courbes au voisinage des interfaces, que l'on remarque sur cette figure correspond à l'existence du maximum déjà relaté sur la figure précédente.

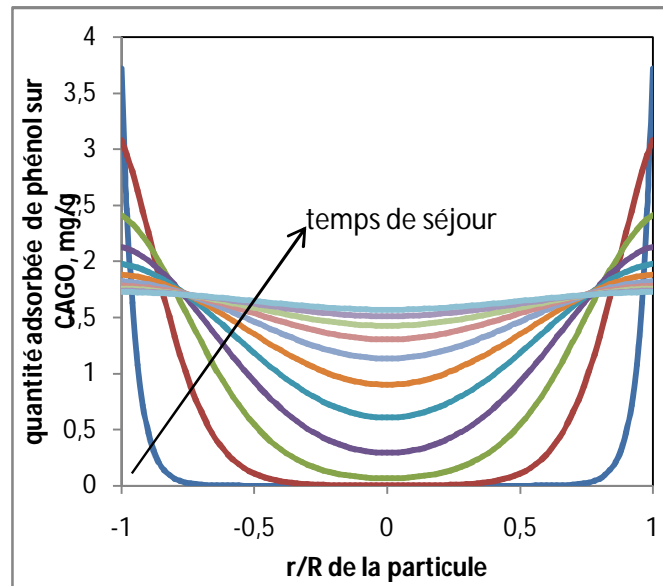


Fig. VI.10: Evolution temporelle des profils de la concentration en phase adsorbée du phénol à l'intérieur de la particule de CAGO. $C_0=10\text{mg/L}$, $k_f=0,01\text{cm/}$ et $D_s=10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$.

VI.3.3.1. Influence de la résistance externe

On a vu précédemment que le modèle de diffusion de surface en régime de Biot infini, ne peut être utilisé pour la simulation du procédé. Dans ce but, nous avons tracé sur les figures suivantes, la variation de la concentration résiduelle et du rendement de l'adsorption(%) en fonction du temps de contact et pour différentes conditions hydrodynamiques (différents k_f).

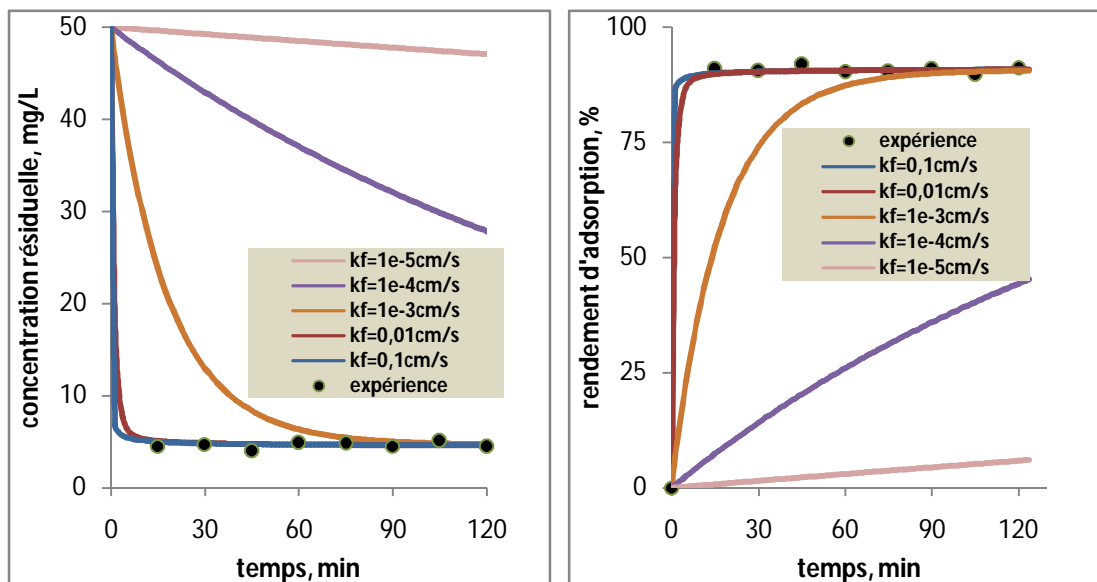


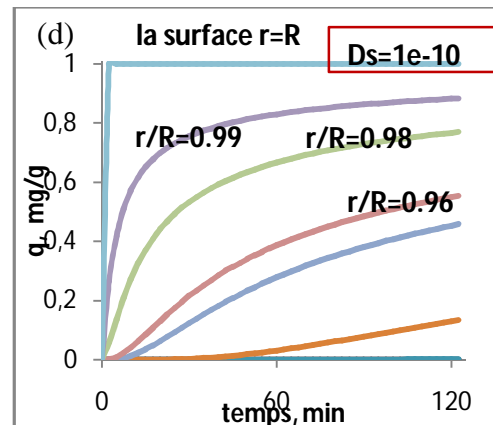
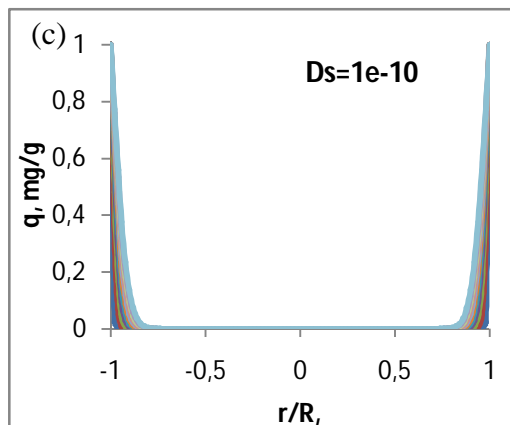
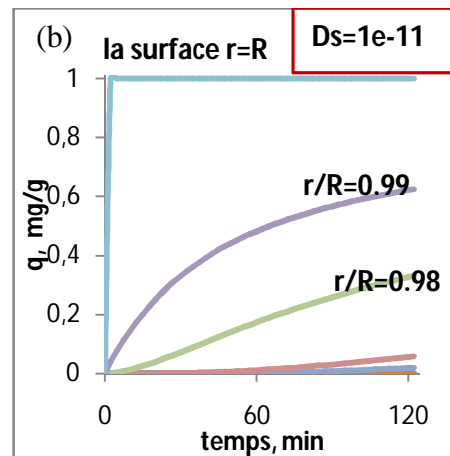
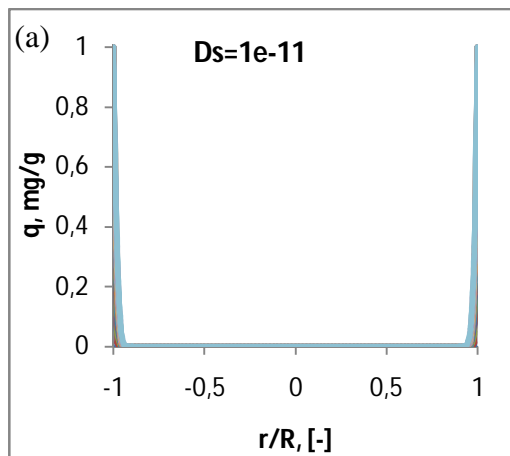
Fig. VI.11 : Evolution de la concentration résiduelle de l'hydroquinone et du rendement d'adsorption sur le CAI pour différentes valeurs de la résistance externe. $C_0=50\text{mg/L}$, $D_s=10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$. En trait continu : courbes théoriques, les symboles correspondent à l'expérience.

La première remarque concerne le rendement de l'adsorption qui est d'autant plus important que la résistance externe est faible.

L'examen des allures de ces courbes fait ressortir aussi que l'effet de la résistance externe ne peut être négligé dans les procédés d'adsorption. La valeur de k_f déterminée par la comparaison avec les conditions réelles de l'expérience correspond à un Biot de 4 (voir annexe A1), ce qui est synonyme d'une résistance externe pas tout à fait négligeable devant la barrière de la résistance interne, même si cette dernière est très importante.

VI.3.3.2. Influence de la résistance interne

Pour visualiser l'effet de la résistance au transport intraparticulaire sur le mécanisme d'adsorption, nous avons représenté sur les figures suivantes les profils de concentration du phénol, en fonction du temps de contact sur le charbon actif CAGO pour des diffusivités de surface variables.



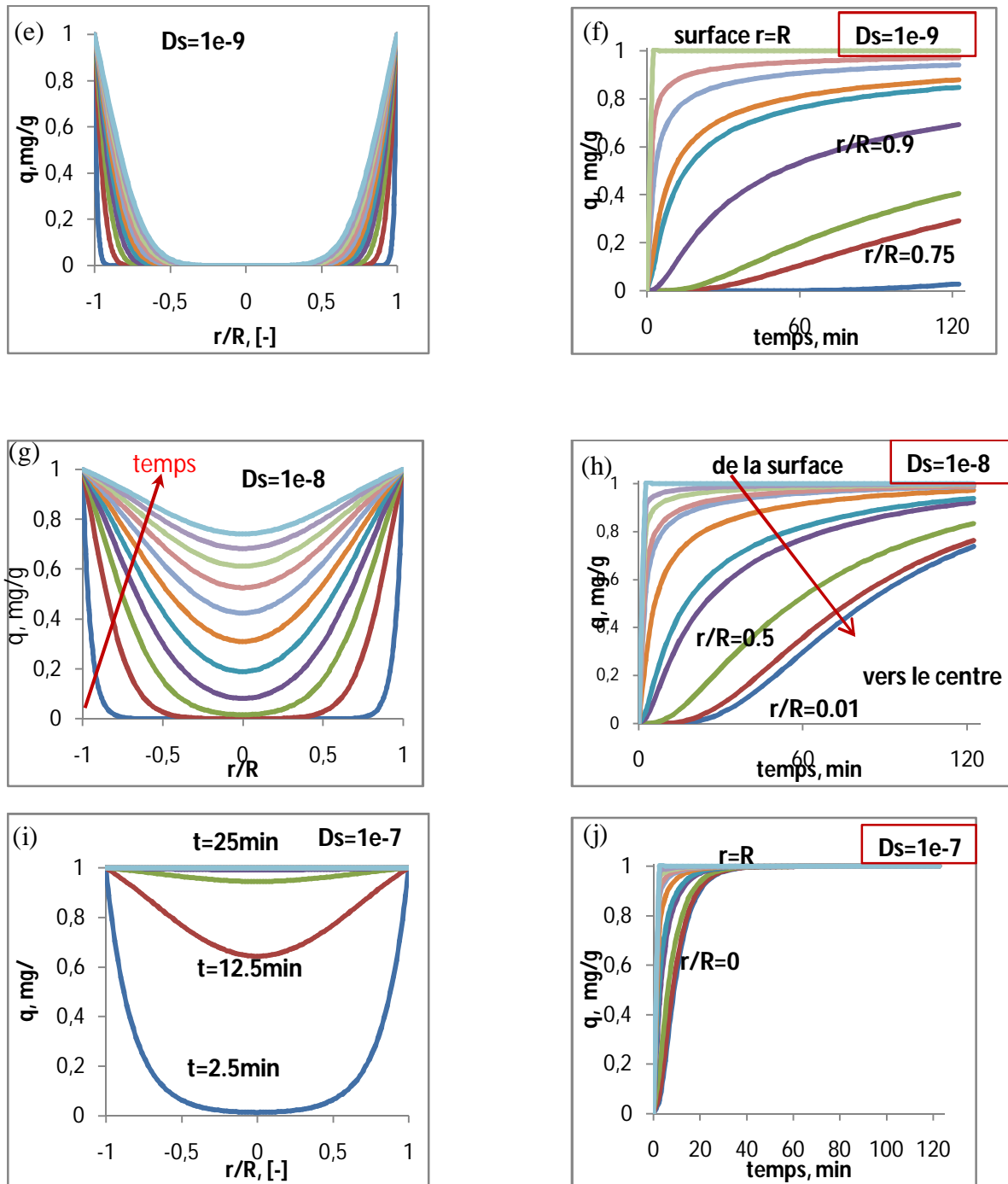


Fig. VI. 12 : variation temporelle des profils de concentration du phénol en phase adsorbée dans les particules de CAGO. Cas d'un Biot infini. $C_o = 100 \text{ mg/L}$ (D_s en cm^2/s).

Pour mieux comprendre le phénomène de transport de matière interne et l'adsorption sur les sites des pores, il nous faut aussi examiner les figures suivantes donnant la variation de la quantité adsorbée à différentes positions dans la particule et en fonction du temps de séjour dans le réacteur.

Remarquons tout d'abord que si la résistance interne est très importante, par exemple pour $D_s = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, la majorité des pores de la particule ne participe qu'à la fixation des

molécules d'adsorbat. En effet de l'observation de la figure a et b, permet de préciser que la réaction d'adsorption ne s'effectue que une mince zone adjacente à l'interface. Seule la surface externe et celle des macropores en contact de la surface participent au rendement d'adsorption. L'intérieur de la particule semble imperméable aux molécules d'adsorbat. Cette zone d'adsorption commence à s'élargir pour une diffusivité de 10^{-10} cm²/s.

La zone de pénétration des molécules d'adsorbat passe de la surface externe (figures (a) et (b) jusqu'à la moitié de la particule quand le coefficient augmente de 100fois (figures (e) et (f).

Pour une diffusivité plus importante, par exemple de 10^{-8} cm²/s, la région d'adsorption englobe toute la particule. En régime permanent, le profil est plat, caractérisant un gradient nul. L'évolution de la concentration en phase adsorbée à différentes positions de la surface montre que dans le cas d'une faible résistance, le régime stationnaire est atteint très rapidement, au bout de 25min dans le cas par exemple d'une diffusivité de surface de 10^{-7} cm²/s.

L'évolution de la quantité moyenne adsorbée et de la fraction résiduelle tracée pour les diffusives montre que les particules offrant une grande résistance interne ne favorisent pas un meilleur procédé.

Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs du coefficient de transfert externe estimées par : le modèle de Furuzawa et Smith, et celles déterminés graphiquement ainsi que celles trouvées dans la littérature.

Tableau VI.6 : Valeurs du coefficient de transfert externe estimées : par le modèle de Furuzawa, et graphiquement et celles rapportées dans la littérature.

	L'adsorbat	kf cm/s) par de Furuzawa	kf cm/s) estimé graphiquement	bibliographie
CAGO	phénol	3,67E-4	1,00E-03	7,00E-4 [78] 1,00E-4 [79]
	catéchol	4,00E-4	1,00E-03	3,60E-2 [81]
	hydroquinone	6,50E--4	1,00E-03	/
CAI	phénol	5,00E-4	1,00E-02	7,00E-4 [78] 1,00E-4 [79]
	catéchol	3,67E-4	1,00E-02	3,60E-2 [81]
	hydroquinone	1,43E-3	1,00E-02	/

On remarque d'après les valeurs consignées dans ce tableau que le coefficient de transfert estimé par le modèle de Furuzawa pour le phénol est proche de celui de la bibliographie alors que ce n'est pas le cas pour le catéchol.

On représente dans le tableau suivant les différentes valeurs des diffusivités de phénol et de catéchol sur le charbon actif recueillies dans la bibliographie.

Tableau VI.7 : Valeurs des diffusivités rapportées dans la littérature.

Le modèle		Diffusivité cm ² /s	Le charbon	Phénol	Catéchol	Hydroquinone	Bibliographie (sur charbon actif)				
							Diffusivité cm ² /s	Phénol	Catéchol		
Weber et Morris	K _{d1}	D _{pe}	CAGO	1,44E-08	5,98E-09	7,35E-09	D _{app}	3,04.E-7 [95] CA de coquille de l'huile de palme			
			CAI	3,25E-08	2,86E-08	2,86E-08					
	K _{d2}	D _s	CAGO	9,51E-10	1,06E-09	1,60E-09					
			CAI	2,83E-09	9,46E-11	1,32E-10					
Le Temps de demi-adsorption		D _{app}	CAGO	1,34E-08	1,82E-08	1,12E-08				2,00E-9 [89]	
			CAI	2,13E-08	1,05E-08	2,13E-08					
Relation de Vermeulen		D _{app}	CAGO	1,96E-08	1,21E-08	1,37E-08				2,72.E-9 [96]	6,14 E-9 [98]
			CAI	6,07E-08	3,55E-08	6,17E-08					
Diffusion de surface		D _s	CAGO	1,34E-08	1,40E-08	4,22E-08		1,4.E-7 [99]			
			CAI	1,51E-08	1,23E-08	3,02E-08					
Diffusion dans les pores		D _{pe}	CAGO	8,87E-09	6,30E-09	7,63E-09					
			CAI	1,98E-08	1,47E-08	1,47E-08					
diffusion de surface à deux résistances (graphiquement)		D _s	GACO	8,70E-09	7,06E-09	7,77E-09	D _s	5,00E-8 [66]			
			CAI	4,04E-09	2,01E-09	1,26E-09		3,19E-8 [96]			
Diffusion de surface à une seule résistance (graphiquement)		D _s	GACO	1.6310 ⁻⁹	1,56E-09	2,58E-09		1,38E-8 [97]			
			CAI	5.10 ⁻¹¹	/	/					

On constate que les valeurs des diffusivités estimées sont généralement comparables à celles rapportées dans la littérature. La différence enregistrée entre les résultats notamment pour la diffusivité de surface est liée probablement à la non-linéarité des isothermes d'adsorption. En outre, même si le pH de la solution est fixé durant toute la durée du procédé, le pH de la surface du charbon peut évoluer au cours de l'expérience. L'affinité adsorbat/adsorbant peut aussi varier d'où la complexité des mécanismes mis en jeu.

Conclusion

Conclusion générale

Par le travail d'investigation effectué dans ce mémoire, nous avons voulu apporter une contribution à la compréhension des mécanismes intrinsèques modulant le rendement du procédé d'adsorption des composés phénoliques sur du charbon actif. La validation du modèle est réalisée sur la base des données expérimentales obtenues lors des essais réalisés précédemment dans un réacteur batch thermostaté et agité contenant la suspension de charbon actif.

Différentes relations plus ou moins empiriques basées quelque fois sur une assise fondamentale, permettent l'estimation des paramètres liés à la vitesse du procédé. Dans la plupart des cas, il s'agit de modèles à une seule résistance ou à double résistance.

Le modèle de Furuzawa qui traite de la résistance externe, bien qu'il ne soit pas adapté pour des longues durées d'adsorption, a permis néanmoins de calculer les valeurs du coefficient de transfert dans le film entourant les particules pour les trois composés et sur les deux charbons.

Le modèle de Weber et Morris, nous éclaire sur les modalités du transport intraparticulaire. Il permet aussi d'estimer la valeur de la diffusivité apparente interne. Dans le cas général, la diffusivité estimée grâce à ce modèle tient compte de la diffusion dans le volume des pores et sur leur surface. Dans le cas de l'adsorption à partir de phase aqueuse, on néglige souvent l'apport de la résistance due à la diffusion de Knudsen devant celle liée à la diffusion moléculaire. D'un autre côté, l'ordre de grandeur de la diffusivité dans les pores est en général plus important que celui de surface.

L'examen des courbes d'évolution sur le CAGO et le CAI donne un aperçu quant à la constitution de la surface de chacun de ces charbons. A priori, il est facile de soupçonner la présence majoritaire de macropores et d'une petite proportion de micropores sur le CAI alors que sur le CAGO, on peut penser que la diffusion s'effectue dans les micropores.

D'un autre côté, la réaction d'adsorption obéit à une cinétique pseudo 2nd ordre. Les constantes de cette vitesse diminuent en général avec la teneur initiale. Les valeurs trouvées indiquent que la liaison entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs des pores est de type chimique. Les constantes sont plus importantes sur le CAI de 0.05 à 0.24 (g/mg.min) que sur le CAGO (0.001 à 0.016 (g/mg.min)). Le catéchol est l'adsorbat qui possède la plus faible valeur de cette constante.

De la comparaison avec les données expérimentales, nous avons eu accès à des estimations des paramètres de transfert et de transport avec des erreurs d'ajustement les plus faibles possibles. On a pu notamment estimer :

- Les valeurs estimées des diffusivités effectives à partir des différentes relations simplifiées varie entre 1,27 à $1,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAGO et de 1,9 à $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAI et dans l'ordre décroissant : hydroquinone>phénol>catéchol.
- Le coefficient de transfert externe calculé sur le CAGO de $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, et de $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAI.
- Les valeurs de D_s estimées grâce au modèle à double résistance de surface interne et externe sont de $7,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $2,00 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAGO et de $1,4 \cdot 10^{-9}$ à $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAI.
- Les valeurs de K_f estimées grâce au modèle à double résistance de surface interne et externe sont de l'ordre $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAGO et de $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ sur le CAI.

Et finalement, pour vérifier les résultats obtenus à partir de cette modélisation, il est important de réaliser des expériences supplémentaires :

- Pour des durées d'adsorption assez courtes et des intervalles serrés de temps, afin de déduire le coefficient de transfert dès le début du procédé.
- Des essais avec des particules de ces mêmes adsorbants mais avec des tailles différentes pour déduire les diffusivités intraparticulaires.
- Vérifier les résultats quant à la cinétique de chimisorption grâce à des températures variables. Le calcul des paramètres thermodynamiques permettra de déduire l'énergie d'adsorption.
- Faire des analyses pour connaître la distribution des pores de ces particules et voir si la proportion des macropores /micropores joue sur la cinétique globale de l'adsorption.

Dans un travail futur, il serait intéressant :

- d'appliquer ce modèle pour d'autres adsorbants et d'autres molécules d'adsorbat.
- de modéliser ce procédé d'adsorption pour un mélange de polluants en opération batch ou continue.
- de déduire la sélectivité et le rendement de cette opération en fonction de diverses conditions opératoires.

Annexes

Annexe : valeurs des paramètres obtenues à partir des différents modèles.

Tableau A1.1 : Valeurs estimées du coefficient de transfert externe pour le phénol, le catéchol et l'hydroquinone sur les deux charbons actifs (modèle de Furuzawa)

CAGO						
C₀ (mg/L)	Phénol		Catéchol		Hydroquinone	
	kf(cm/min)	SCE	kf(cm/min)	SCE	kf(cm/min)	SCE
10	0,008	1,28	0,002	1,08	0,016	0,16
25	0,021	1,45	0,018	0,18	0,033	0,80
50	0,027	0,56	0,029	0,11	0,123	2,44
75	0,028	0,22	0,025	0,41	0,039	0,85
100	0,031	0,11	0,034	0,51	0,021	0,67
120	0,026	0,16	0,023	0,15	0,030	11,45
140	0,019	0,20	0,023	1,88	0,033	11,47
200	0,018	11,77	0,036	0,07	0,018	11,27
moyenne	0,022	1,97	0,024	0,55	0,039	4,89

CAI						
10	0,015	3,57	0,006	3,26	0,019	2,54
25	0,021	3,38	0,010	2,17	0,034	2,93
50	0,022	1,90	0,014	3,94	0,037	1,34
75	0,025	1,78	0,027	1,70	0,065	0,38
100	0,036	1,78	0,027	1,98	0,053	0,53
120	0,009	14,70	0,031	1,53	0,088	0,14
140	0,075	0,08	0,030	1,58	0,270	0,32
200	0,033	1,79	0,031	2,63	0,125	1,83
moyenne	0,030	3,62	0,022	2,35	0,086	1,25

Tableau A1.2 : Valeurs de la constante k2 pour le phénol, le catéchol et l'hydroquinone sur les deux charbons actifs (modèle pseudo second ordre).

C0 (mg/ L)	phénol									
	CAGO					CAI				
	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{e th} (mg/g)	RMS	SCE	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (mg/g)	RMS	SCE	R ²
10	0,069	0,95	7,19	0,21	0,976	0,326	1,56	5,57	0,66	0,996
25	0,018	4,48	7,78	5,45	989	0,094	3,66	14,69	31,11	0,963
50	0,0085	9,17	4,27	7,17	0,993	0,046	8,85	2,24	2,96	0,999
75	0,0058	13,16	3,73	10,67	0,996	0,0276	13,90	2,81	11,52	0,999
100	0,0035	18,18	4,46	32,66	0,993	0,0739	18,87	1,81	9,78	0,999
120	0,0030	21,74	2,47	9,08	0,999	0,0660	23,26	1,52	10,49	1
140	0,0020	25	3,22	16,83	0,998	0,0342	27,03	0,01	0,41	1
200	0,0019	34,48	4,13	67,49	0,997	0,169	38,46	1,25	19,83	1
Moy.	0,0140	/	4,65	18,69	/	0,1046	/	3,74	10,84	/
Catéchol										
10	/	/	/	/	/	0,33	0,859	8,32	0,4	0,953
25	0,009	4	8,4	2,83	0,97	0,023	3,876	8,79	5,93	0,986
50	0,007	7,94	2,04	1,05	0,998	0,044	8,69	3,27	6,21	0,997
75	0,003	13,51	2,76	3,83	0,997	0,054	13,51	1,6	3,87	0,999
100	0,0027	17,86	3,61	18,98	0,99	0,062	18,52	1,52	6,6	0,999
120	0,0016	20,42	3,71	9,72	0,996	0,049	22,73	1,79	13,75	0,999
140	0,001	22,22	2,7	0,7	0,996	0,027	26,31	1,46	11,92	0,999
200	0,0012	30,30	19,92	167,2	0,998	0,042	38,46	0,18	3,03	0,999
Moy.	0,0036	/	6,16	29,19	/	0,0797	/	3,37	6,464	/
Hydroquinone										
10	0,175	0,973	9,06	0,57	0,955	0,104	1,706	505,1	15	0,993
25	0,011	4,65	4,82	2,57	0,978	0,106	4,098	5	3,4	0,999
50	0,006	10,10	1,59	1,43	0,998	0,807	9,091	0,79	0,46	1
75	0,003	14,7	1,26	1,28	0,999	0,210	14,08	0,33	0,18	0,999
100	0,0017	18,87	3,78	10,03	0,995	0,159	19,23	1,61	8,07	1
120	0,0015	22,30	2,53	7,85	0,998	0,168	23,25	0,86	3,47	1
140	0,0014	25	4,27	21,29	0,995	0,2592	27,80	2,4	43,84	1
200	0,0004	40	7,75	161,6	0,957	0,041	40	2,07	56,7	1
Moy.	0,025	/	4,382	25,83	/	0,232	/	64,77	16,39	/

Tableau A1.3 : Valeurs des constantes kd1 et kd2 du modèle de Weber et Morris [20]
 $Kd(mg.g^{-1}.t^{1/2})$.

Le CAGO						
C₀ (mg/l)	Phénol		Catéchol		Hydroquinone	
	Kd1	Kd2	Kd1	Kd2	Kd1	Kd2
10	0,115	0,0299	/	/	0,1564	0,0395
25	0,7901	0,1704	0,3629	0,1524	0,4815	0,1525
50	0,1107	0,3989	0,8298	0,0936	1,2096	0,4024
75	1,7275	0,322	1,3005	0,4984	1,5123	0,7227
100	2,0731	0,4331	1,9474	0,7267	1,6931	1,0821
120	5,9198	1,1065	1,7366	0,8778	2,0861	1,2504
140	2,6688	1,0286	1,6825	1,0616	2,284	1,3395
200	4,9038	1,6503	1,864	0,9107	2,2436	1,3428
Le CAI						
10	0,4038	0,327	0,1946	0,0102	0,021	0,0385
25	1,0542	0,094	0,7409	0,1285	1,0184	0,158
50	2,20811	0,046	2,0731	0,0805	2,3487	0,0076
75	3,2906	0,028	3,2705	0,0808	3,5846	0,0242
100	4,8029	0,074	4,5914	0,054	4,8232	0,0229
120	5,7192	0,068	5,5756	0,0816	5,8901	0,0281
140	6,6045	0,035	6,4325	0,174	6,9045	0,0309
200	9,7184	0,147	9,5309	0,1334	9,661	0,1871

Tableau A1.4 : valeurs de De et Ds en fonction de la teneur initiale pour les trois composés phénoliques (modèle de Weber et Morris).

Le CAGO						
C₀ (mg/l)	Phénol		Catéchol		Hydroquinone	
	De(cm²/s)	Ds (cm²/s)	De(cm²/s)	Ds (cm²/s)	De(cm²/s)	Ds (cm²/s)
10	8,30E-09	5,62E-10	/	/	1,20E-08	7,59E-10
25	1,79E-08	8,34E-10	6,01E-09	1,06E-09	6,50E-09	6,53E-10
50	8,49E-11	1,10E-09	7,68E-09	9,77E-11	9,54E-09	1,05E-09
75	1,06E-08	3,68E-10	6,76E-09	9,93E-10	7,73E-09	1,76E-09
100	8,61E-09	3,76E-10	7,90E-09	1,10E-09	6,43E-09	2,63E-09
120	4,89E-08	1,71E-09	5,82E-09	1,49E-09	6,82E-09	2,45E-09
140	7,89E-09	1,17E-09	5,22E-09	2,08E-09	6,35E-09	2,18E-09
200	1,31E-08	1,48E-09	2,44E-09	5,83E-10	3,58E-09	1,28E-09
Moy.	1,44E-08	9,51E-10	5,98E-09	1,06E-09	7,35E-09	1,60E-09
Le CAI						
10	3,41E-08	2,23E-08	2,18E-08	5,99E-11	8,65E-11	2,91E-10
25	3,36E-08	2,67E-10	1,98E-08	5,94E-10	3,11E-08	7,49E-10
50	3,24E-08	1,41E-11	2,92E-08	4,41E-11	3,409E-08	3,56E-13
75	2,94E-08	2,13E-12	3,02E-08	1,84E-11	3,32E-08	1,51E-12
100	3,35E-08	7,96E-12	3,17E-08	4,39E-12	3,27E-08	7,38E-13
120	3,22E-08	4,55E-12	3,17E-08	6,79E-12	3,33E-08	7,59E-13
140	3,12E-08	8,78E-13	3,05E-08	2,23E-11	3,33E-08	6,68E-13
200	3,35E-08	7,66E-12	3,23E-08	6,34E-12	3,13E-08	1,17E-11
Moy.	3,25E-08	2,83E-09	2,84E-08	9,46E-11	2,86E-08	1,32E-10

Tableau A1.5a : les valeurs de $t_{0,5}$ correspondant à $q_{\max}/2$ pour le phénol sur les deux charbon actifs (CAI et CAGO).

C_0 (mg/l)	Phénol			
	CAI		CAGO	
	$q_{\max}/2$ (mg/g)	$t_{0,5}$ (min)	$q_{\max}/2$ (mg/g)	$t_{0,5}$ (min)
10	0,471	9,67	0,45	12,41
25	1,849	9,47	2,109	10,54
50	4,33	8,15	1,793	36,93
75	6,73	8,33	5,996	12,03
100	9,21	8,26	7,98	12,40
120	11,19	8,06	9,57	12,4
140	13,16	8,06	10,74	13,53
200	18,94	7,60	15,31	11,9

Tableau A1.5b : les valeurs de $t_{0,5}$ correspondant à $q_{\max}/2$ pour le catéchol sur les deux charbon actifs (CAI et CAGO).

C_0 (mg/g)	Catéchol			
	CAI		CAGO	
	$q_{\max}/2$ (mg/g)	$t_{0,5}$ (min)	$q_{\max}/2$ (mg/g)	$t_{0,5}$ (min)
10	0,512	12,04	0,782	11,91
25	2,13	15,44	2,056	7,8
50	4,426	13,86	4,85	8,86
75	6,15	17,22	6,86	7,74
100	7,55	20	9,38	7,30
120	9,03	19,48	11,4	7,30
140	10,25	17,81	13,35	7,99
200	13,41	31,10	18,98	7,93

Tableau A1.5c : les valeurs de $t_{0,5}$ correspondant à $q_{\max}/2$ pour l'hydroquinone sur les deux charbon actifs (CAI et CAGO).

C_0 (mg/l)	Hydroquinone			
	CAI		CAGO	
	$q_{\max}/2$ (mg/g)	$t_{0,5}$ (min)	$q_{\max}/2$ (mg/g)	$t_{0,5}$ (min)
10	0,82	23,58	0,065	18,07
25	2,06	8,51	1,67	17,51
50	4,55	7,30	3,38	15,12
75	7,03	7,39	5,65	17,31
100	9,53	7,6	7,83	15,12
120	11,53	7,6	8,14	14,65
140	13,51	7,6	8,326	24,72
200	19,51	7,98	13,485	11,28

Tableau A1.6: Diffusivités estimées à partir de la relation $t_{0,5} = 0.03055 R^2/D_{app}$.

	CAGO		
	Phénol	Catéchol	Hydroquinone
C₀ (mg/l)	D_{app}, cm²/s		
10	1,44E-08	1,50E-08	9,90E-09
25	1,70E-08	2,30E-08	1,02E-08
50	4,85E-09	2,02E-08	1,18E-08
75	1,50E-08	1,31E-08	1,04E-08
100	1,44E-08	2,45E-08	1,18E-08
120	1,32E-08	2,45E-08	1,22E-08
140	1,32E-08	1,24E-08	7,24E-09
200	1,50E-08	1,26E-08	1,59E-08
D_{app} moyen	1,34E-08	1,82E-08	1,12E-08
CAI			
10	1,85E-08	1,49E-08	7,59E-09
25	1,89E-08	1,16E-08	2,10E-08
50	2,20E-08	1,29E-08	2,45E-08
75	2,15E-08	1,04E-08	2,42E-08
100	2,17E-08	8,95E-09	2,35E-08
120	2,22E-08	9,20E-09	2,35E-08
140	2,22E-08	1,00E-08	2,39E-08
200	2,35E-08	5,76E-09	2,24E-08
D_{app} moyen	2,13E-08	1,05E-08	2,13E-08

Tableau A1.7 : Diffusivités estimées à partir de la relation : $\ln(1-F^2) = \frac{De \cdot \pi^2}{R^2} \cdot t$.

C₀ (mg/l)	CAGO		
	Phénol	Catéchol	Hydroquinone
	De, cm²/s		
10	9,50E-09	2,32E-10	1,07E-08
25	2,48E-09	1,07E-08	8,92E-09
50	1,19E-08	2,08E-08	1,83E-08
75	6,65E-08	1,25E-08	1,72E-08
100	1,66E-08	1,07E-08	1,31E-08
120	1,72E-08	1,25E-08	1,54E-08
140	1,61E-08	1,20E-08	1,31E-08
200	1,66E-08	1,78E-08	1,31E-08
De moyen	1,96E-08	1,21E-08	1,37E-08
CAI			
10	/	2,08E-08	2,62E-08
25	9,38E-08	1,30E-08	3,38E-08
50	3,08E-08	2,13E-08	1,19E-07
75	3,08E-08	5,52E-08	5,88E-08
100	8,55E-08	/	6,65E-08
120	5,35E-08	5,28E-08	7,18E-08
140	/	3,68E-08	5,88E-08
200	7,00E-08	4,87E-08	5,88E-08
De moyen	6,07E-08	3,55E-08	6,17E-08

Tableau A1.8 : Diffusivités estimées à partir de la relation : $\ln(1-F) = \ln \frac{6}{\pi} - k.t.$

C₀ (mg/l)	Le CAGO		
	Phénol	Catéchol	Hydroquinone
	Ds, cm²/s		
10	7,73E-09	1,19E-09	4,22E-08
25	1,07E-08	1,25E-08	1,37E-08
50	2,38E-09	2,73E-08	1,60E-08
75	1,72E-08	1,49E-08	1,78E-08
100	1,84E-08	1,13E-08	1,43E-08
120	1,78E-08	1,50E-08	1,78E-08
140	1,84E-08	1,43E-08	1,48E-08
200	1,49E-08	1,60E-08	1,78E-08
Dp moyen	1,34E-08	1,40E-08	1,93E-08
	Le CAI		
10	7,73E-09	1,25E-08	3,74E-08
25	1,43E-08	1,43E-08	4,69E-08
50	8,91E-09	1,54E-08	4,22E-08
75	1,01E-08	1,84E-08	1,49E-08
100	1,43E-08	1,31E-08	2,79E-08
120	3,74E-08	4,75E-09	2,55E-08
140	1,60E-08	5,94E-09	1,78E-08
200	1,25E-08	1,37E-08	2,85E-08
Dp moyen	1,51E-08	1,23E-08	3,02E-08

Tableau A1.9: Diffusivités estimées à partir de la relation $F = \frac{6}{\pi} \sqrt{\frac{D_{app} \cdot t}{\pi}}$

Le CAGO			
C₀ (mg/l)	Phénol	Catéchol	Hydroquinone
	D_p (cm²/s)		
10	8,25E-09	1,15E-10	1,18E-08
25	9,33E-09	5,63E-09	6,75E-09
50	9,45E-09	8,12E-09	8,63E-09
75	9,73E-09	6,75E-09	9,87E-09
100	8,5E-09	7,23E-09	6,18E-09
120	8,9E-09	7,63E-09	6,42E-09
140	7,85E-09	5,22E-09	6,3E-09
200	8,9E-09	9,73E-09	5,12E-09
Dp moyen	8,87E-09	6,30E-09	7,63E-09
Le CAI			
10	4,57E-08	1,18E-08	7,86E-09
25	1,6E-08	9,73E-09	1,44E-08
50	1,41E-08	1,42E-08	1,62E-08
75	1,41E-08	1,5 3E-08	1,58E-08
100	1,57E-08	2,1E-08	1,58E-08
120	1,55E-08	1,55E-08	1,60E-08
140	2,13E-08	1,48E-08	1,60E-08
200	1,6E-08	1,55E-08	1,56E-08
Dp moyen	1,98E-08	1,47E-08	1,47E-08

Tableau A1.10 : valeurs de Ds en fonction de la teneur initiale en phénol (modèle de Diffusion de surface, résistance externe négligeable).

Co, mg/L	10	25	50	75	100	120	140	200	moyenne
CAGO	1,00E-10	4,00E-10	1,00E-09	1,00E-09	1,50E-09	2,00E-09	2,50E-09	4,50E-09	1,63E-09
CAI	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11	5,00E-11

Tableau A1.11 : valeurs de Ds en fonction de la teneur initiale en catéchol et en hydroquinone sur le CAGO (modèle de Diffusion de surface, résistance externe négligeable).

Co, mg/L	10	25	50	75	100	120	140	200	moyenne
Cat.	1,00E-11	5,00E-10	1,00E-9	1,50E-09	2,20E-09	1,50E-09	1,25E-09	4,50E-09	1,56E-09
Hydr.	1,00E-10	4,00E-10	8,50E-10	1,75E-09	2,00E-09	3,00E-09	4,00E-09	8,50E-09	2,58E-09

Tableau A1.12 : valeurs des kf et Ds en fonction de la teneur initiale en phénol (modèle de DS+résistance externe).

Phénol sur CAGO				
Co, mg/L	kf(cm/s)	Ds(cm²/s)	Biot	SCE
10	1,00E-03	1,00E-10	356,8	0,017
25	1,00E-03	5,00E-09	5,78	0,049
50	1,00E-03	5,00E-08	7,13	0,039
75	1,00E-03	7,00E-09	6,43	0,014
100	1,00E-03	1,00E-08	7,77	0,009
120	1,00E-03	1,00E-08	3,09	0,006
140	1,00E-03	1,25E-08	6,93	0,037
200	1,00E-03	2,00E-08	4,6	0,075
moyenne	1,00E-03	8,7E-09	49,81	0,0307
Phénol sur CAI				
10	1,00E-02	1,00E-9	0,087	0,78
25	1,00E-02	0,50E-9	0,056	0,54
50	1,00E-02	0,75E-9	0,003	0,061
75	1,00E-02	2,00E-9	0,004	0,022
100	1,00E-02	6,50E-9	0,003	0,019
120	1,00E-02	7,00E-9	0,001	0,027
140	1,00E-02	8,00E-9	0,0004	0,0037
200	1,00E-02	9,00E-9	0,0002	0,00043
moyenne	1,00E-02	4,04E-9	0,0193	0,181

Tableau A1.13: valeurs des kf et Ds en fonction de la teneur initiale en catéchol.

Catéchol sur CAGO				
Co, mg/L	Kf(cm/s)	Ds(cm²/s)	Biot	SCE %
10	1,00E-04	2,50-12	14816	0,162
25	1,00E-03	3,50E-9	11,89	0,194
50	1,00E-03	4,50E-9	10,95	0,071
75	1,00E-03	1,00E-8	5,69	0,081
100	1,00E-03	1,00E-8	6,45	0,13
120	1,00E-03	5,5E-9	14,13	0,062
140	1,00E-03	3,00E-9	25,6	0,05
200	1,50E-03	2,00E-8	4,76	0,075
moyenne	9,50E-04	7,06E-9	1860	0,103
catéchol sur CAI				
10	1,00E-02	1,00E-9	62,21	0,016
25	1,00E-02	1,00E-10	365	0,013
50	1,00E-02	1,00E-9	32,08	0,003
75	1,00E-02	2,50E-9	12,34	0,003
100	1,00E-02	2,50E-9	12,10	0,001
120	1,00E-02	3,00E-9	12	0,0007
140	1,00E-02	2,50E-9	26,03	0,0011
200	1,00E-02	3,50E-9	8,4	0,107
moyenne	1,00E-02	2,01E-9	66,3	1,81E-2

Tableau A1.13 : Valeurs des kf et Ds en fonction de la teneur initiale en hydroquinone.

hydroquinone sur CAGO				
Co, mg/L	kf(cm/s)	Ds(cm²/s)	Biot	SCE %
10	1,00E-03	1,20E-10	162,1	0,077
25	1,00E-03	5,50E-9	5,100	0,042
50	1,00E-03	1,50E-8	2,830	0,005
75	1,00E-03	7,50E-9	7,580	0,004
100	1,00E-03	4,50E-9	15,83	0,004
120	1,00E-03	7,00E-9	11,82	0,005
140	1,00E-03	7,50E-9	12,57	0,005
200	1,00E-03	1,50E-8	8,580	0,060
moyenne	1,00E-03	7,77E-9	283	0,025
hydroquinone sur CAI				
10	1,00E-03	1,00E-11	698,9	0,800
25	5,00E-03	1,00E-10	47,35	0,010
50	1,00E-02	1,00E-9	4,280	0,001
75	1,00E-02	1,00E-9	4,160	6,34e-5
100	1,00E-02	1,00E-9	4,090	9,40E-04
120	1,00E-02	1,00E-9	4,060	4E-05
140	1,00E-02	1,00E-9	4,040	2,30E-04
200	1,00E-02	5,00E-9	0,800	0,0017
moyenne	8,25E-03	1,26E-9	95,96	0,102

Références bibliographiques

Les références bibliographiques

- [1] : A. Seghier, M. Hadjel, « Mise au point d'une procédure de fabrication de nouveaux adsorbants à partir de déchets agricoles », Thèse de Doctorat, Université Med-Boudiaf d'Oran, Algérie, 2009.
- [2] : M. Chabani, K. Akhrib, Y. Ait ouaissa, A. Amrane, A. Bensmaili, « Elimination des nitrates des eaux de consommation par adsorption sur résines échangeuses d'ions » *Desalination* 270 p(166–173) ,2007.
- [3] : Site Internet : <http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject> (INRS : ED 4263), 2005.
- [4] : A. Mouahid, « Mise au point d'un dispositif couplé manométrique calorimétrique pour l'étude de l'adsorption de fluides supercritiques dans des milieux microporeux et mesoporeux », Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France, 2010.
- [5] : C. Cardot « Les traitements de l'eau : Procédés Physico-chimiques et Biologiques », éd. Ellipses, Paris, 1999.
- [6] : S. Arris « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales », Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2008.
- [7] : S. T. Gregg, K. W. Sing. « Adsorption, surface area and porosity »; 2^{ème} éd. Academic press, London, 1991.
- [8] : L. Khenniche, « Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé a partir de marc de café », Mémoire de Magister, Université A.M. Bejaia, Algérie, 2008.
- [9] : R. M. Barrer., « Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves », ed. Academic press, London, 1978.
- [10] : V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, « Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications », Université Nationale Technique d'Athènes Grèce, 1^{ère} éd. Elsevier, 2006.
- [11] : G. Limousin , J.-P. Gaudet , L. Charlet , S. Szenknect , V. Barthe`s , M. Krimissa « sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement », *Applied Geochemistry* 22, p (249–275), 2007.

- [12] : M. Suzuki, « Adsorption Engineering », albright's chemical engineering handbook, Tokyo, 1989.
- [13] : D. Marchat, « Fixation de cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2005.
- [14] : A. Ferradji, A. Malek, « Isothermes d'Adsorption des Abricots Secs à 25 °C et 45 °C », Energy. Ren., Vol. 8, p (39 – 48), 2005
- [15] : S. Lautrette, « Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation. Application à la synthèse d'analogues de saponines et de Nucléosides », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2004.
- [16] : O. Hamdaoui, « Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol et chlorophénol sur le charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, 2007.
- [17] : C. E. Chitour, « physico-chimie des surfaces : adsorption gaz-solide et liquide-solide », 2^{ème} éd. OPU, 2004.
- [18] : M. Tardat-Henry, J-P Beaudry, « Chimie des eaux », Montréal, Edition le Griffon d'argile, 1984.
- [19] : D. Charrière, « Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbons », Thèse de Doctorat Université de Toulouse, France 2009.
- [20] : S. Meski, « Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques », Mémoire de Magister, Université de Béjaia, Algérie 2007.
- [21] : E. Ayranci, N. Hoda, E. Bayram, « Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon-cloth », J. Colloid Interface Science, 284, p(83–88); 2005.
- [22] : N. Barka, « Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat, Université Ibn Zohre, Agadir, Maroc 2008.
- [23] : M. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse de Doctorat, Université Neuchatel, France 2002.
- [24] : G. M. Walker, Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghothi, A.A. Issa, M.A. Khraisheh, « Sorption of Zn(II), Pb(II) and (Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies », Water research, 40, p(2645-2658), 2006.
- [25] : C. Manole Creangă, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France 2007.

- [26] : F. Al Mardini , « 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 2008.
- [27] : M.F.F. Sze., G. McKay, «An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal» , Environmental Pollution, Vol 158, p(1669-1674), 2010 .
- [28] : M. Hemati, « l'adsorption industrielle», Notes de cours, Formation à distance, (INP, ENSIACET), France.
- [29] : N. Syna, M. Valix, « Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse», Minerals Engineering, 16, p(421–427) 2006.
- [30] : D.Marczewska, A. Marczewski, «A General Model for Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions on Heterogeneous Solids: Application for Prediction of Multisolute Adsorption », Langmuir,13(5), p(1245-1250), 1997.
- [31] : C.O.Ania, J.B.Parra, J.J.Pis, «Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal» Fuel Processing Technology,77-78, p(337-343), 2002.
- [32] : A.Yaacobi, M.Mazet, O.Dusart, Water research,25, p(929,943), 1991.
- [33] : M.Clausse,« Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects », Thèse de Doctorat, INSA-Lyon, France, 2003.
- [34]: D. Leinekugel-Le-Cocq, « Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France, 2002.
- [35] : K. Benrachedi, « Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de café », tribune de l'eau 596/6, p(35-40), 1998.
- [36] : F.Boudrahem, «Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé (R.A.F) », Mémoire de Magister, Université de A. Mira (Béjaia), 2007.
- [37]: M.Molina-Sabio, F.Rodriguez, « Role of chemical activation in the development of carbon porosity», Carbon. Vol.71. No.5, p(691-697), 1993.
- [38]: A. Ahmedpour et D. D. DO, «The preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation», Carbon, Vol.34, N° 4, p(471-479),1996.
- [39]: K.Mohanty, D. Das, M. N. Biswas , «Adsorption of phenol from aqueous solution using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation», Chemical Engineering Journal 115, p(121-131), 2005.

- [40] : K.Mohanty, M. Jha, B. C. Meikap and M. N. Biswas, «Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon developed from terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride», *Chemical Engineering Science*, 60, p(3049-3059), 2005.
- [41]: T.T. Lee, F.Y. Wang, R.B. Newell, «Dynamic simulation of bioreactor systems using orthogonal collocation on finite elements», *Computers Chemical Engineering*, 23 (9), p(1247–1262), 1999.
- [42]: G.Mckay, S.J.Allen, «Surface mass transfert processes using peat as an adsorbant for dyestuffs », *Chemical Engineering*, 58, p(521-526), 1980.
- [43]: Z. Hamidouche, «Simulation numérique du transfert de matière dans un réacteur batch: Modèle de la diffusion intraparticulaire », *Mémoire d'Ingénieur*, Université A.Mira, Algérie, 2010.
- [44] : Fiche d'information, 19 Euro forum, Traitement des effluents gazeux, 23 Janvier 2002.
- [45] : G. Couderc, «Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux», *Thèse de Doctorat*, Université de Lyon I, France, 2002.
- [46] : V.Santos, «caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques », *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers (Lyon), France, 2008.
- [47]: M. Dogan, M. Alkan, Y. Onager, « Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite», *Water Air Soil Pollut*, 120, p(229–248), 2000.
- [48]: G. McKay, «Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith», *Adsorption* 4, p(361–372), 1998.
- [49]: D. Cook, G.Newcombe, P. Sztajn bok, «The application of PAC for MIB and Geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters», *Water Research* 35, p(1325–1333), 2001.
- [50]: D.M. Ruthven, «Principe of Adsorption and Adsorption Process», éd. John Wiley & Sons, USA, 1984.
- [51]: T. Furusawa, J.M. Smith, « Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in Slurries », *Industrial Chemical Engineering Fundam*, 12(2), p(197-203),1973.
- [52]: G. McKay, S.J. Allen, « Single resistance mass transfer models for the adsorption of dyes on peat », *Separation Process and Technology*. 4 (3), p(1-7), 1983.
- [53]:L.M. Sun, F. Meunier, « Adsorption. Aspects théoriques », *Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, J 2 730, 2003
- [54]: R.T. Yang., « Gas separation by adsorption processes», *Series on Chemical Engineering*, Vol. 1, Ed. Imperial College Press, London, 1997.

- [55] : R. Krishna, «A unified approach to the modeling of intraparticle diffusion in adsorption processes», *Gas Separation and Purification*, 7(2), p(91–104), 1993.
- [56] : E.L. Cussler., « Diffusion, mass transfer in fluid systems», Cambridge University Press, Cambridge, 580, 1997.
- [57] : S.V. Sotirchos, « Multicomponent diffusion and convection in capillary Structures », *A.I.Ch.E. Journal*, 35(12), p(1953–1961), 1989.
- [58]: A. Serbezov, S.V. Sotirchos, «Multicomponent transport effects in sorbent particles under pressure swing conditions», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, p(3002–3012), 1997.
- [59]: A.Serbezov, S.V. Sotirchos, «Mathematical modeling of multicomponent nonisothermal adsorption in sorbent particles under pressure swing conditions», *Adsorption*, 4, p(93–111), 1998.
- [60]: R.C. Reid., J.M Prausnitz., B.E Pauling, «The properties of gases and liquids», 4^{ème} éd. McGraw Hill, New York, 1987.
- [61]: X. Yang, S.R. Otto, B. Al-Duri, «Concentration-dependent surface diffusivity model (CDSDM): Numerical Development and Application» *Chemical Engineering Journal*, 94, p(199-209), 2003.
- [62]: K. Higashi, H. Ito, J. Oishi, J. Atom., « Introduction to Statistical Thermodynamics» Energy Society. Japon. p(5- 846), 1963.
- [63]: K. Kaczmarzka, F. Gruttib, «Thermodynamics and mass transfer kinetics of phenol in reversed phase liquid chromatography», *Chemical Engineering Science*, 61, p(5895 – 5906), 2006.
- [64]: M. Badruzzaman, P. Westrhoff, D.R.U. Knappe, « Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH) » *Water Research*, 38, p(4002-4012), 2004.
- [65]:G. Calleja, J. Serna, J. Rodriguez, «kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon», *Carbon*, Vol. 31. No.5, p(691-697), 1993.
- [66]: H.Lounici, F.Aioueche, D.Belhocine, M.Douiche, A.Pauss, N.Mameri, «Mechanism of phenol adsorption onto electro-activated carbon granules», *Water Research*, 38, p(218-224), 2004.
- [67]: D.DO, «Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics», *Series on Chemical Engineering*, Vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.
- [68]: D.R.Garg, D.M.Ruthven, « The effect of the concentration dependence of diffusivity on zeolitic sorption curves », *Chemical Engineering Science*, 27, p(417-423), 1972.
- [69]: J.Crank, « The Mathematics of Diffusion», Oxford, Clarendon Press, 1975.

- [70]: T. Vermeulen, «Theory for irreversible and constant pattern solid diffusion », *Industrial Engineering Chemical*, 45(8), P(1664–1670), 1953.
- [71]: Yahia A. Alhamed, «Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones », *Hazardous Materials*, 170, P (763–770), 2009.
- [72]: X. Yang, B.Al-Duri, « Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon », *Colloid and Interface Science*, 287, P (25–34), 2005.
- [73]: Keith K.H. Choy, John F. Porter, G.Mckay, «Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon », *Chemical Engineering Journal*, 103, P(133–145), 2004.
- [74] : D.W. HAND, « User-oriented solutions to the homogeneous surface diffusion model for adsorption process design calculations: part I. Batch reactor solutions». Thèse de doctorat, Michigan Technology University, USA, 1982.
- [75]: K.K.H.Choy, D. C.K. Ko, Ch. W. Cheung, J.F. Porter, and G. McKay, «Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char», *Journal of Colloid and Interface Science* 271, P (284–295), 2003.
- [76]: D.W . Hand., J.C. Crittenden, W.E. Thacker., «User-oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model», *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), p(82-101), 1983.
- [77] :O. Levenspiel, « *Chemical Reaction Engineering* », éd.Wiley, New York, 1972.
- [78] : N.Gharbi, « 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels », Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2008.
- [79]: B. Chen , Chi Wai Hui, G. McKay, « Pore-Surface Diffusion Modeling for Dyes from Effluent on Pith», *Langmuir*, 7, p(740-748), 2001.
- [80]: Y.S. Ho, G. McKay, «A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith », *Resources, Conservation and Recycling*, 25, P(171–193), 1999.
- [81] :G.Allaire, «Analyse numérique et optimisation : une introduction à la modélisation mathématique et simulation numérique », éd. Ellipses, France, 2005.
- [82] : N. Cherchour, « Modélisation d'un procédé d'oxydation anodique à courant constant des composés phénoliques sur une électrode de Ta/PbO₂», Mémoire de Magister, Université de A.Mira, Béjaia, Algérie, 2002.
- [83] : V. Guinot, B. Cappelaere «Méthodes Numériques Appliquées : Résolution numérique des équations différentielles de l'ingénieur», *Polytech'Montpellier STE 2*, 2005/2006.

- [84] : C.R.Wilke,P.Chang, «Correlation of diffusion coefficient in dilute solution», The American Institution Chemical Engineers Journal, Vol.1, P(264-270), 1955.
- [85] : N. Hamaidi, «Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phenol dans un réacteur batch par les plans d'expériences », Thèse de Doctorat, Université de Béjaia, 2012.
- [86] : Keith K.H. Choy, John F. Porter, G. McKay, « Film–pore diffusion models—analytical and numerical solutions », Chemical Engineering Science, 59, P (501 – 512), 2004.
- [87] : L.F. Albright, « Albright's Chemical Engineering Handbook », Ed. Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA, P(1120-1171), 1921.
- [88] : K. Kaczmarski, F. Gritti, G.Guiochon, «Thermodynamics and mass transfer kinetics of phenol in reversed phase liquid chromatography », Chemical Engineering Science, 61, p(5895 – 5906), 2006.
- [89]: A. Kumar, S. Kumar, Surendra Kumar, D.V. Gupta, «Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics » Journal of Hazardous Materials, 147, p(155–166), 2007.
- [90]: B.H. Hameed, A.A. Rahman, « Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material », Journal of Hazardous Materials, 160, p(576–581), 2008.
- [91]: D. Rameshrajaa, V. Ch. Srivastavaa, J. P. Kushwahab, I. Deo Mall, « Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash », Chemical Engineering Journal, 181, p(343– 3 51), 2012.
- [92]: Panday, K.K., G. Prasad, and V.N. Singh, «Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash Wollastonite», J. Chemical. Technology. Biotechnology., 36, p(603–614), 1986.
- [93]: I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, «Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses», Dyes Pigments 69, P (210–223), 2006.
- [94]: Q. Jia, A.Ch. Lua, «Concentration-dependent branched pore kinetic model for aqueous phase adsorption», Chemical Engineering Journal, 136, p(227–235), 2008.
- [95]: G.Mckay, M.J.Bino, «Adsorption of pollutants from wastewater onto activated carbon based on external mass transfer and pore diffusion», Water Research , Vol 22, N° 3, p(279-286), 1988.
- [96]: H. MOON , W. K. LEE, «Intraparticle Diffusion in Liquid-Phase Adsorption of Phenols with Activated Carbon in Finite Batch Adsorber », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 96, No. 1, p(162-171), November 1983.

- [97]: V.K.C. Lee, G. McKay, « Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems», *Chemical Engineering Journal*, 98, p(255–264), 2004.
- [98]: A.Kumar, S.Kumar, Surendra.Kumar, « Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics », *Carbon*, 41, p(3015–3025), 2003.
- [99]: D. Richard, D.Núñez, D. Schweich, « Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Breakthrough curves », *Chemical Engineering Journal* 158, p(213–219), 2010.

Résumé

L'objectif de ce mémoire est d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes régissant les phénomènes de transfert de matière/adsorption dans les particules poreuses en suspension dans les réacteurs batch.

Cette modélisation s'intéresse à l'étude du procédé d'adsorption de trois composés organiques phénol, catéchol et hydroquinone sur deux charbons actifs l'un est industriel (CAI) et l'autre préparé à partir du grignon d'olive (CAGO).

La validation des différents modèles, réalisée sur la base de données expérimentales, confirme que les deux résistances : dans le film entourant les particules et interne (dans le volume et sur la surface des pores) sont d'égale influence sur le rendement d'adsorption.

Il ressort de cette étude que la diffusion intraparticulaire dans le CAI s'effectue en majorité dans les macropores, alors que sur le CAGO, les résultats laissent penser à l'existence de différentes étapes de diffusion : dans les macropores, les mésopores puis dans les micropores.

L'application du modèle de cinétique de second ordre indique que l'adsorption est de type chimique et les valeurs estimées des paramètres de transfert de matière sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature.

Mots-clés : Adsorption, diffusion intraparticulaire, transfert externe, charbon actif, composés phénoliques.

Abstract

The primary objective of this work, which is carried out in batch reactor, is focused on the use of modeling method to get a contribution to understanding the mechanisms of the phenomenon of mass transfer and/or adsorption in porous particles.

The different diffusion models studied traduce the adsorption process of three phenolic organic compounds achieved: phenol, catechol, and hydroquinone on two activated carbons: industrial (IAC), and olive grignon (OGAC).

The reported models were validated using experimental data. They confirm that both internal and external resistances influence the adsorption yield. In addition to this, it appears that the intra particular diffusion in the IAC has major contribution in the macropores, contrarily to OGAC which suggest the existence of different stages of diffusion: macopores, micropores, and mesopores.

Finally, the kinetic of the second order confirms that the IAC and OGAC adsorption phenomenon represents chemical type. The parameters values estimated in our work are the same level than those of the literature.

Keywords : Adsorption, intraparticular diffusion, external transfert, activated carbon, phenolic compound.

ملخص

إن هدف هذا العمل هو الاسهام في فهم الميكانيزمات التي تسير ظواهر تحويل مادة/الامتزاز في الجزيئات ذات الثقب في حالة تعليق في المفاعلات باش.

تهتم هذه النمذجة بدراسة أسلوب إمتزاز ثلاث مركبات عضوية المتمثلة في الفينول, الكاتكول و الادروكينون على فحمين نشيطين, الأول اصطناعي (CAI) و الثاني محضر من لب الزيتون (CAGO).
تثبيت مختلف النماذج المحققة على أساس معطيات تجريبية يؤكد أن المقاومتين : داخل الفيلم المحيط بالجزيئات و في داخلها لها نفس التأثير على مردود عملية الامتزاز.

نستخلص من هذه الدراسة أن النشر في داخل الجزيئات في ال (CAI) يحدث بصفة عامة داخل الثقوب الكبيرة, بينما في حالة ال (CAGO) النتائج تبين أن التحويل يحدث وفق عدة مراحل: في الثقوب الكبيرة, الصغيرة و المجهرية.
تطبيق نموذج الحركية من الدرجة الثانية يثبت أن عملية الامتزاز كيميائية, والنتائج المحصل عليها لعوامل تحويل المادة تقترب من التي نجدها في المراجع.

الكلمات المفتاحية: امتزاز, نشر داخل الجزيئات, التحويل الخارجي, الفحم المنشط, المركبات الفينولية.