



HAL
open science

**Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle :
Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption.**

Stéphane Baup

► **To cite this version:**

Stéphane Baup. Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle: Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption.. Ingénierie de l'environnement. Université de Poitiers; Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers - ESIP, 2000. Français. NNT: . tel-00983252

HAL Id: tel-00983252

<https://theses.hal.science/tel-00983252>

Submitted on 24 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE POITIERS

ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Ecole Doctorale : *Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique*

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Diplôme National – Arrêté du 30 Mars 1992)

Spécialité : « Chimie et microbiologie de l'eau »

**ELIMINATION DE PESTICIDES SUR LIT DE CHARBON ACTIF EN GRAIN EN
PRESENCE DE MATIERE ORGANIQUE NATURELLE :**

**ELABORATION D'UN PROTOCOLE COUPLANT EXPERIENCES ET CALCULS
NUMERIQUES AFIN DE SIMULER LES EQUILIBRES ET LES CINETIQUES
COMPETITIFS D'ADSORPTION**

par

Stéphane BAUP

Ingénieur E.N.S. Chimie de Rennes

Préparée au laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE RENNES

Soutenue le 27 Novembre 2000 devant la Commission d'Examen

MM.	J. DE LAAT	Président du jury	Professeur à l'Université de Poitiers (ESIP)
	M. BAUDU	Rapporteur	Professeur à l'Université de Limoges
	P. LE CLOIREC	Rapporteur	Professeur à l'Ecole des Mines de Nantes
	A. LAPLANCHE	Directeur de thèse	Professeur à l'Université de Rennes (ENSCR)
	D. WOLBERT	Examineur	Maître de Conférence Université de Rennes (ENSCR)
Mme	S. DETOC	Membre invité	Institut Français de l'Environnement
MM.	J.-P. DUGUET	Membre invité	Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris
	G. RIOU	Membre invité	Agence de l'Eau Loire-Bretagne

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes dirigé par Monsieur le Professeur Alain Laplanche. Qu'il soit assuré de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ses nombreux conseils et son contact enrichissant m'ont non seulement beaucoup aidé lors de ce travail de recherche, mais seront toujours présents dans la suite de ma vie professionnelle.

J'associe à ces remerciements Monsieur Dominique Wolbert, Maître de Conférences à l'ENSC Rennes. Ses connaissances dans de multiples domaines, ses recommandations fort utiles notamment sur le volet modélisation, ses fréquents «dépannages», sa disponibilité ainsi que son soutien quotidien furent des clés essentielles de la réussite de cette recherche.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur Joseph De Laat, Professeur au laboratoire Chimie de l'Eau et de l'Environnement de l'Ecole Supérieure des Ingénieurs de Poitiers de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné vis-à-vis de cette étude.

Je remercie sincèrement Messieurs les Professeurs Michel Baudu, directeur du laboratoire Sciences de l'Eau et de l'Environnement de la Faculté des Sciences de Limoges et Pierre Le Cloirec, directeur du laboratoire Génie des Procédés de l'Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes, d'avoir accepté de juger ce travail et témoigner ainsi de leur intérêt envers cette recherche. Je suis très honoré de leur présence au sein du jury en tant que rapporteurs.

Que Madame Sylvie Detoc, de l'Institut Français de l'Environnement et anciennement de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne et Monsieur Gabriel Riou, de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne soient ici remerciés pour avoir respectivement initié et prolongé l'étude inter-agences relative à l'élimination des pesticides par le charbon actif en grain. Je les remercie de participer à ce jury de thèse.

Je remercie également monsieur Jean-Pierre Duquet, de la Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux. Sa présence au sein de ce jury, du fait de sa grande connaissance du monde industriel du traitement de l'eau, m'honore tout particulièrement.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des personnes impliquées dans l'étude «charbon actif et pesticides» et que j'ai eu l'occasion de côtoyer. Il s'agit de Mademoiselle Valérie Perrin, doctorante, du L.C.F.E. de Poitiers, de Monsieur David Raveau, doctorant, du

Laboratoire S.F.F. de Limoges, de Messieurs Régis Brunet et Stéphane Gillis, de I.A.N.E.S.C.O.-Chimie

Je tiens à associer à ces remerciements l'ensemble du personnel et des étudiants que j'ai connu pendant mon séjour au laboratoire. Je citerai tout d'abord les différents stagiaires et D.E.A. avec lesquels la collaboration et l'entente ont toujours été au rendez-vous, à savoir Mademoiselle Christelle Jaffré, Messieurs Leonel Ramirez et Fabien Molleville. La place me manquerait pour nommer tous les autres étudiants, je citerai donc seulement Stéphanie Marsteau, Cédric Féliers, Patricia Olquin-Lora et Graciela Muñoz-Ramirez. Que tous, cités ou non, soient associés à ces remerciements, pour leur bonne humeur, leur disponibilité et leurs compétences !

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et ceux qui me sont chers, pour leurs encouragements, leurs conseils et leur aide. Que Claire et Salomé notamment soit ici remerciées de m'avoir supporté, au deux sens du terme, pendant la rédaction de ce mémoire. Il leur est dédié.

SOMMAIRE

NOTATIONS.....	7
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I.1. POLLUTION DES EAUX NATURELLES PAR LES PESTICIDES.....	13
I.2. PREVENTION ET ELIMINATION DES PESTICIDES.....	15
I.2.1. Les voies de prévention des pesticides.....	15
I.2.2. Traitements d'élimination des pesticides.....	15
I.3. PRESENTATION DU MATERIAU CHARBON ACTIF.....	18
I.3.1. Fabrication du charbon actif.....	18
I.3.2. La structure physique : porosité et surface spécifique.....	19
I.3.3. La structure chimique : fonctions de surface.....	19
I.4. L' ADSORPTION EN CORPS PUR.....	21
I.4.1. Théorie de l'adsorption.....	21
I.4.2. Flux de matière dans le grain.....	23
I.4.3. Cinétiques d'adsorption en corps pur.....	29
I.4.4. Equilibres isothermes d'adsorption en corps pur.....	35
I.5. L' ADSORPTION EN COMPETITION.....	38
I.5.1. Cinétiques de l'adsorption en compétition.....	38
I.5.2. Equilibres isothermes d'adsorption en compétition.....	39
I.5.3. La Matière Organique Naturelle, compétiteur de l'adsorption des pesticides en eau naturelle.....	45
I.6. LES REACTEURS D' ADSORPTION.....	51
I.6.1. Réacteur Parfaitement Agité discontinu.....	51
I.6.2. Réacteur Parfaitement Agité continu.....	52
I.6.3. Lit fixe.....	53
I.6.4. Lit fluidisé.....	55
I.7. CONCLUSION : MODELES GLOBAUX D' ADSORPTION.....	56
I.7.1. Modèles globaux d'adsorption.....	56
I.7.2. Choix de nos modèles.....	61
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	63
II.1. LES PRODUITS UTILISES.....	63
II.1.1. Les charbons actifs.....	63
II.1.2. Les pesticides.....	63
II.1.3. Les eaux.....	64
II.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	65
II.2.1. Equilibres isothermes d'adsorption en corps purs.....	65
II.2.2. Equilibres isothermes d'adsorption en compétition.....	65
II.2.3. Cinétiques d'adsorption en corps purs.....	66
II.2.4. Cinétiques d'adsorption en compétition.....	67
II.2.5. Dispositifs de filtration sur CAG en continu.....	68
II.3. METHODES ANALYTIQUES.....	70
II.3.1. Dosage des pesticides.....	70
II.3.2. Mesure du Carbone Organique Total.....	70

CHAPITRE 3 : ELABORATION D'UNE SIMULATION DE L'ADSORPTION D'UN PESTICIDE EN EAU NATURELLE	73
III.1. RESOLUTION DES EQUATIONS DIFFERENTIELLES PARTIELLES PAR LES COLLOCATIONS ORTHOGONALES.	73
III.1.1. <i>Présentation générale de la résolution par les collocations orthogonales.</i>	73
III.1.2. <i>Application au cas du réacteur parfaitement agité discontinu.</i>	74
III.1.3. <i>Application au cas du réacteur piston dispersion.</i>	82
III.2. RESOLUTION DU SYSTEME ALGEBRO-DIFFERENTIEL.	88
III.3. RESOLUTION DE L'IAST.....	90
III.4. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE SIMULATION.	92
 CHAPITRE 4 : ACQUISITION DES PARAMETRES DE SIMULATION	97
IV.1. ACQUISITION DES PARAMETRES D'EQUILIBRE.	97
IV.1.1. <i>Paramètres d'équilibre des pesticides en corps purs.</i>	97
IV.1.2. <i>Paramètres d'équilibre de la Matière Organique Naturelle.</i>	99
IV.2. VALIDATION DE LA SIMULATION DE L'ADSORPTION DANS UN RPA DISCONTINU.	102
IV.2.1. <i>Travaux de Zhou (1992) et Zhou et Martin (1995).</i>	102
IV.2.1.1. <i>Méthodologie de Zhou (1992).</i>	102
IV.2.1.2. <i>Simulations et comparaison des résultats.</i>	103
IV.2.1.3. <i>Calcul d'incertitude.</i>	108
IV.2.2. <i>Travaux de Ganguly et Goswami (1996).</i>	110
IV.2.3. <i>Travaux de Traegner et Suidan (1989a, b).</i>	112
IV.2.4. <i>Travaux de Larson et Tien (1984).</i>	114
IV.2.4.1. <i>Phénol en solution pure.</i>	114
IV.2.4.2. <i>Systèmes binaires et ternaire.</i>	115
IV.2.5. <i>Conclusions sur la validation du logiciel ADSORPA.</i>	118
IV.3. ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES : PESTICIDE ET MON.	119
IV.3.1. <i>Choix des conditions.</i>	119
IV.3.2. <i>Coefficient de diffusion superficielle des pesticides.</i>	121
IV.3.2.1. <i>Résultats et discussion.</i>	121
IV.3.2.2. <i>Calculs des nombres de Biot limite et des incertitudes. Discussion.</i>	127
IV.3.3. <i>Coefficient de diffusion superficielle de la Matière Organique Naturelle.</i>	130
IV.4. CONCLUSIONS.	132
 CHAPITRE 5 : SIMULATION DE L'ADSORPTION SUR UN LIT FILTRANT GRANULAIRE	135
V.1. VALIDATION DE LA SIMULATION DE L'ADSORPTION SUR LIT DE CAG.	135
V.1.1. <i>Adsorption de composé pur sur lit de charbon actif en grain.</i>	135
V.1.2. <i>Adsorption de mélange sur lit de charbon actif en grain.</i>	139
V.2. SIMULATIONS DE L'ADSORPTION DE PESTICIDES SUR LIT DE CAG.	145
V.2.2. <i>Application du logiciel ADSORBED à l'adsorption de pesticides en eau ultra pure.</i>	145
V.2.2. <i>Application du logiciel ADSORBED à l'adsorption de pesticides en eau naturelle.</i>	146
V.3. PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DE L'OUTIL DE SIMULATION.	150
 CONCLUSION GENERALE	153
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	157
 ANNEXES	169

NOTATIONS

I. ABREVIATIONS

CAG	Charbon Actif en Grain
CAP	Charbon Actif en Poudre
COT	Carbone Organique Total
CMA	Concentration Maximale Admissible
DCBR	Differential Column Batch Reactor ou Colonne Différentielle d'Adsorption
EBC	Equivalent Background Compound ou Composé Fictif
HSDM	Homogeneous Surface Diffusion Model ou Modèle de la Diffusion de Surface Homogène.
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory ou Théorie de la Solution Adsorbée Idéale
MON	Matière Organique Naturelle
RPA	Réacteur Parfaitement Agité

II. NOMENCLATURE

(l'abréviation M représente une quantité de matière, molaire ou massique)

\mathcal{A}	Aire volumique de l'adsorbant [$L^2.L^{-3}$]
A_{ij}^J	Matrice de collocation du gradient pour le grain
A_{ij}^G	Matrice de collocation de la dérivée première pour le lit
B_{ij}^J	Matrice de collocation du laplacien pour le grain
B_{ij}^G	Matrice de collocation de la dérivée seconde pour le lit
C	Concentration en phase liquide [$M.L^{-3}$]
C_b	Concentration au cœur de la solution [$M.L^{-3}$]
\bar{C}_b	Concentration adimensionnalisée au cœur de la solution
C	Concentration du composé i dans le cas d'un mélange [$M.L^{-3}$]
\bar{C}	Concentration adimensionnalisée du composé i
C_0	Concentration initiale du composé i en mélange [$M.L^{-3}$]
\bar{C}_0	Concentration initiale adimensionnalisée du composé i en mélange
C_s	Concentration du composé i à l'interface liquide/solide [$M.L^{-3}$]
\bar{C}_s	Concentration adimensionnalisée du composé i à l'interface liquide/solide
C_{ref}	Concentration de référence du soluté (i) égale à $C_{0,i}$ [$M.L^{-3}$]
D_{eff}	Coefficient de diffusion effective [$L^2.T^{-1}$]
D_L	Coefficient de diffusion axiale [$L^2.T^{-1}$]
D_{mol}	Coefficient de diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$]
D_p	Coefficient de diffusion poreuse [$L^2.T^{-1}$]
D_s	Coefficient de diffusion superficielle [$L^2.T^{-1}$]
f	Débit de charbon actif dans le cas d'un RPA continu [$L^{-3}.T^{-1}$]
F	Débit de la phase liquide [$L^{-3}.T^{-1}$]
H	Hauteur du lit [L]
J	Densité de flux de matière [$M.L^{-2}.T^{-1}$]
J_f	Densité de flux de matière dans le film externe [$M.L^{-2}.T^{-1}$]
J_p	Densité de flux de matière due à la diffusion poreuse [$M.L^{-2}.T^{-1}$]

J_s	Densité de flux de matière due à la diffusion superficielle [$M.L^{-2}.T^{-1}$]
K	Coefficient de Freundlich [$M.M^{-1}].[M.L^{-3}]^{(-1/n)}$]
k_f	Coefficient de résistance au transfert de masse externe [$L.T^{-1}$]
M	Masse molaire du soluté [$M.mol^{-1}$]
M_s	Masse molaire du solvant [$M.mol^{-1}$]
n	Coefficient de Freundlich
nc	Nombre de composés en mélange
n_j	Nombre de pôles de collocation pour le grain
n_g	Nombre de pôles de collocation pour le lit
PJ_i	Polynôme d'interpolation de Jacobi de degré i
PG_i	Polynôme d'interpolation de Gegenbauer de degré i
q	Concentration en phase solide [$M.M^{-1}$]
q_{avg}	Concentration moyenne de soluté dans le grain [$M.M^{-1}$]
\bar{q}_{avg}	Concentration moyenne adimensionnalisée de soluté dans le grain
q_i	Concentration du composé i dans le cas d'un mélange [$M.M^{-1}$]
\bar{q}_i	Concentration adimensionnalisée du composé i
q_s	Concentration du composé i à l'interface liquide/solide [$M.M^{-1}$]
\bar{q}_s	Concentration adimensionnalisée du composé i à l'interface liquide/solide
q_{ref}	Concentration de référence du soluté (i) en équilibre avec $C_{ref,i}$ [$M.L^{-3}$]
r	Distance au centre du grain [L]
\bar{r}	Distance adimensionnalisée au centre du grain
R_p	Rayon du grain d'adsorbant [L]
S	Critère de comparaison entre une cinétique sans diffusion superficielle et une cinétique avec diffusion superficielle
$S(r)$	Surface élémentaire
t	Temps [T]
\bar{t}	Temps adimensionnalisé
θ	Température [θ]
U_0	Vitesse en fût vide ou vitesse superficielle [$L.T^{-1}$]
v	Vitesse interstitielle [$L.T^{-1}$]
V	Volume du réacteur [L^3]
V_m	Volume molaire au point d'ébullition [$L^3.mol^{-1}$]
w	Masse d'adsorbant par volume de réacteur [$M.L^{-3}$]
W_i	Vecteur de collocation de l'intégrale pour le grain
X	Coefficient d'association du solvant
x_i	Racines du $i^{ème}$ polynôme de Jacobi
z	Côte du lit [L]
\bar{z}	Côte adimensionnalisée du lit
δ	Epaisseur du film liquide externe au grain [L]
ε_b	Indice de vide du lit
ε	Indice de vide du grain
ρ	Masse volumique du liquide [$M.L^{-3}$]
ρ_a	Masse volumique apparente de l'adsorbant sous forme de grain [$M.L^{-3}$]
μ	Viscosité du liquide [$M.L^{-1}.T^{-1}$]
π	Pression d'étalement ou différence de tension interfaciale [$M.T^{-2}$]
τ	Tortuosité

III. NOMBRES ADIMENSIONNELS

Biot	Nombre de Biot	$\frac{k_f R_p C_{ref}}{D_s \rho_a q_{ref}}$
D_g	Paramètre de distribution du composé i	$\frac{w q_{ref}}{C_{ref}}$
Ed	Module	$\frac{\tau D_s}{R_p^2}$
Pe	Nombre de Peclet	$\frac{H^2}{D_L \tau}$
Re	Nombre de Reynolds	$\frac{2 R_p \rho U_0}{\mu}$
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire	$\frac{2 R_p \rho U_0}{\mu \varepsilon}$
Sc_i	Nombre de Schmidt	$\frac{\mu}{\rho D_{mol}}$
Sh	Nombre de Sherwood	$\frac{2 R_p k_f}{D_{mol}}$
St	Nombre de Stanton de transfert de masse	$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\tau k_f}{R_p}$

IV. INDICES

b	Cœur du fluide (bulk)
e	Equilibre
i	Composé numéro i
s	Surface du matériau

V. UNITES USUELLES

C	Concentrations en phase liquide en $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou en $\mu\text{mol.L}^{-1}$
D	Coefficients de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
k_f	Coefficient de transfert de masse externe en cm.s^{-1}
K	Coefficient de Freunlich, en $(\mu\text{g.g}^{-1}).(\mu\text{g.L}^{-1})^{-1/n}$ ou $(\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$
m	Masse de charbon dans le réacteur en mg
q	Concentrations en phase solide en $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou en $\mu\text{mol.g}^{-1}$
R_p	Rayon du grain en m (calculs) , cm ou mm (résultats)
V	Volume du réacteur en L
w	Dose de charbon en mg.L^{-1}
ρ	Masse volumique en kg.m^{-3}

INTRODUCTION GENERALE

La contamination quasi-chronique des eaux naturelles par les pesticides ne présente pas un caractère de nouveauté, mais reste un problème d'actualité, que se soit pour les pouvoirs publics, pour les traitants d'eau ou pour les consommateurs. Ainsi, la teneur en divers pesticides rencontrés en Bretagne peut atteindre des valeurs très élevées (quelques $\mu\text{g/l}$) pendant plusieurs mois de l'année. Les molécules les plus fréquemment rencontrées sont l'atrazine, la simazine, le diuron, l'isoproturon, le lindane, le mécoprop et le glyphosate.

La directive européenne n°80-778 du 15 Juillet 1980 et le décret d'application français n° 89-3 modifié du 3 Janvier 1989 fixent les Concentrations Maximales Admissibles en pesticides dans l'eau potable à $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ par substance (sauf pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore à $0,03\mu\text{g.L}^{-1}$) et à $0,5\mu\text{g/l}$ pour l'ensemble des pesticides. Ces textes législatifs initiaux ont été repris par la directive du Conseil Européen n°98/83 du 3 Novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et par plusieurs décrets d'application en droit français. Ces normes sont d'autant plus drastiques que les matières actives sont généralement résistantes aux procédés de potabilisation conventionnels de coagulation-floculation-décantation-filtration-chloration. Pour obtenir un abattement significatif, deux techniques sont employées, seule ou en couplage. La première technique est l'oxydation par l'ozone ou par le couple ozone / peroxyde d'hydrogène. Plus performant que l'ozonation simple en terme d'élimination de pesticide, le procédé couplant l'ozone au peroxyde d'hydrogène n'a néanmoins pas reçu l'aval du Conseil Supérieure d'Hygiène Publique de France, la maîtrise des sous-produits d'oxydation n'étant pas démontrée. La deuxième des deux techniques est l'adsorption sur charbon actif.

Maintenant d'une utilisation courante en procédé de potabilisation, le charbon actif est utilisé soit en tête de station sous forme de poudre, soit en fin de filière sous forme de lit filtrant granulaire. Cependant, qu'il s'agisse de la mise en place d'une nouvelle filière de potabilisation ou de la modification d'une structure déjà existante, de nombreuses questions sont aujourd'hui éludées lors de la conception et de la mise en place d'un filtre de charbon actif : critère du choix du charbon, évaluation de sa durée de vie, prévision de ses performances en fonction de la composition des eaux brutes, étude d'éventuels relargages. Ces informations peuvent être estimées par des études pilotes effectuées sur site, mais de tels essais s'avèrent longs (six à douze mois) et coûteux (plusieurs centaines de milliers de francs). En outre, les résultats obtenus restent le plus souvent spécifiques du site de production et ne sont pas transposables à d'autres cas.

C'est pour pallier ce problème que de nombreuses recherches sont consacrées à l'élaboration de modèles de simulation des procédés d'adsorption, en configuration statique ou dynamique, en composé pur ou en compétition. Malheureusement, les différentes modélisations ne prennent pas en compte simultanément les trois aspects clés inhérents à l'adsorption d'un pesticide dans une eau naturelle, à savoir :

- la compétition avec la matière organique naturelle (M.O.N.), ensemble complexe de substances en quantité beaucoup plus importante que les pesticides visés.
- la cinétique régissant l'adsorption.
- l'hydrodynamique du réacteur concerné.

Dans le cadre d'une collaboration initiée par l'ensemble des Agences de l'Eau et regroupant

- Le Fond National pour le Développement des Adductions d'Eau (F.N.D.A.E.) du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche,
- l'Institut d'Analyses et d'Essais du Centre Ouest (IANESCO-Chimie),
- le laboratoire Chimie de l'Eau et de l'Environnement de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers,
- le laboratoire Sciences de l'Eau et de l'Environnement de la Faculté des Sciences de Limoges,
- le laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes,

le thème de recherche commun «*Elimination des pesticides dans les eaux souterraines par l'utilisation du charbon actif – Mise au point d'un outil méthodologique*» a été développé.

C'est ainsi que l'élaboration d'un programme de simulation de l'adsorption sur charbon actif en grain, la mise au point d'un protocole d'acquisition de données et la collecte des informations nécessaires à cette simulation, ont été les trois thèmes de ce travail de recherche.

La première partie de ce document présente les bases théoriques de l'adsorption, d'un composé ou d'un mélange de composé, que cela concerne les équilibres ou la cinétique d'adsorption, que ce soit en réacteur discontinu parfaitement agité ou en réacteur piston. Ce chapitre nous a permis d'orienter le choix des modèles afin de représenter au mieux les relations d'équilibre, les cinétiques d'adsorption et la compétition avec la Matière Organique Naturelle.

Après un deuxième chapitre consacré aux produits utilisés, aux méthodes analytiques et aux dispositifs expérimentaux, le troisième chapitre décrira l'élaboration du programme de simulation et les méthodes numériques employées afin de résoudre les équations inhérentes aux modélisations. L'accent est particulièrement mis sur la présentation et le développement de la méthode des collocations orthogonales, les autres méthodes numériques mises en jeu étant plus courantes.

Le quatrième chapitre est dédié à l'acquisition des différents paramètres nécessaires à la simulation de l'adsorption sur un lit filtrant granulaire. Il s'agit d'une part d'obtenir les informations sur les équilibres isothermes des composés en corps purs, puis en compétition. D'autre part, on procédera à la mise en œuvre de l'acquisition des paramètres relatifs à la cinétique d'adsorption, après avoir validé le programme informatique avec des résultats issus de la littérature.

Le cinquième et dernier chapitre utilise les différents résultats obtenus préalablement et présente la simulation finale de l'adsorption d'un pesticide en eau naturelle sur un lit de charbon actif en grain.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. POLLUTION DES EAUX NATURELLES PAR LES PESTICIDES.

Rappelons que la législation française, basée sur les directives du Conseil Européen relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (références 80/778/CE et 98/83/CE) impose une Concentration Maximale Admissible de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque pesticide individualisé (sauf pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore à $0,03\mu\text{g.L}^{-1}$) et de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des concentrations des substances mesurées. Ces valeurs s'appliquent également aux résidus des pesticides, qui sont dorénavant pris en compte dans la législation. Le décret français initial du 3 Janvier 1989 (n°89-3) fut successivement modifié par les décrets n° 90-330 du 10 Avril 1990, n°91-257 du 7 Mars 1991 et n°95-363 du 5 Avril 1995. En outre, la législation précise la qualité requise des eaux brutes destinées à la potabilisation et indique les fréquences des analyses de contrôle.

Face au difficile compromis entre l'utilisation des produits phytosanitaires et le respect des contraintes sanitaires concernant l'eau potable (Richardson, 1998), un suivi spécifique de la qualité des eaux et de leur contamination par les pesticides s'est progressivement mis en place. Ainsi, la CORPEP (Cellule d'Orientation Régionale pour la Protection des Eaux contre les Pesticides) a été créée en 1990 par la Préfecture de région de Bretagne. De même, les Agences de l'Eau et les Directions Départementales des Affaires Sanitaires et Sociales développent des études de surveillance, de plus en plus précises quant au nombre de prélèvements et aux matières actives recherchées.

La situation globale de la pollution des cours d'eau a récemment fait l'objet d'une étude globale portant sur l'ensemble des micropolluants. En ce qui concerne les pesticides (427 points de mesures), les résultats traduisent une contamination modérée pour 63,5% et une contamination forte pour 11,5% des points (Réseau National des Données sur l'Eau, 1999).

En Bretagne, plus particulièrement, on note la présence généralisée de triazines et d'urées substituées, les eaux superficielles présentant des niveaux de contamination plus élevés que les eaux souterraines. Les valeurs des concentrations maximales sont même localement préoccupantes (Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 1998).

Concernant les eaux de surface, Guiho (1995) a constaté que :

- les triazines sont très présentes. L'atrazine et la simazine se retrouvent dans respectivement 94 et 69% des échantillons. Pour 30% des analyses, la concentration en atrazine était supérieure à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$.
- les urées substituées ont été souvent décelées, dans 67% des cas pour le diuron et 50% pour l'isoproturon, avec des concentrations maximales de 23 et $1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement.
- le lindane a été détecté dans 64% des échantillons, avec une teneur maximale de $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Un suivi spécifique de l'alachlore effectué par la CORPEP au printemps 1998 montre que 21% des échantillons des eaux brutes ont une concentration supérieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. En outre, 11 % des échantillons des eaux potabilisées contiennent de l'alachlore à des concentrations supérieures à la valeur réglementaire de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (D.R.A.S.S., 1998).

De même, selon une synthèse plus récente sur la qualité des eaux brutes du bassin Loire-Bretagne, 60% des stations de mesures présentent une concentration maximale supérieure à 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les triazines (atrazine, simazine). Les urées substituées (diuron, isoproturon), les organohalogénés (lindane) se retrouvent dans quasiment toutes les stations de mesure alors que les phytomorphes (mécoprop) concernent plus de 20% des sites (Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 2000).

La figure I.1. présente la carte de la pollution des eaux superficielles du bassin Loire-Bretagne par les triazines sur la période allant de 1990 à 1996 (A.E.L.B., 2000).

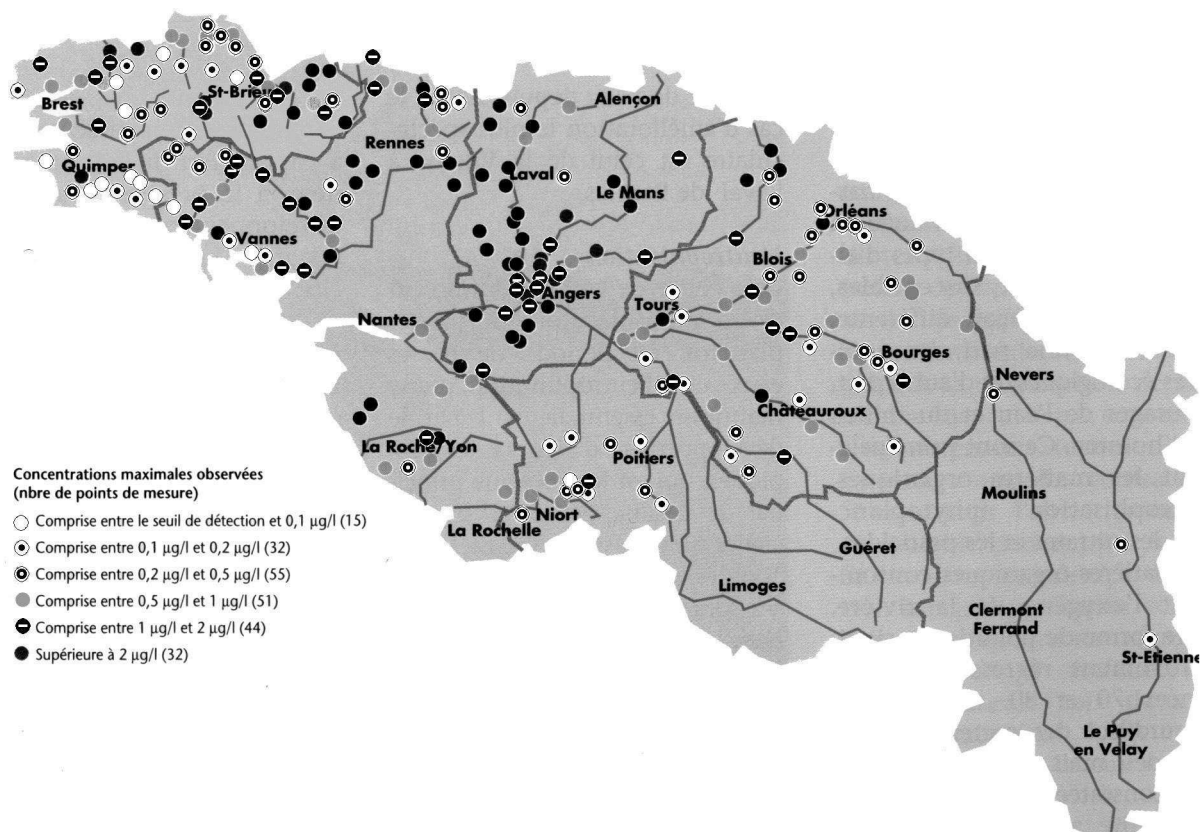


Figure I.1. Contamination par les triazines des eaux superficielles du bassin Loire-Bretagne (1990-1996).

Les eaux souterraines sont, pour la moitié des points de prélèvement, touchées par une pollution due aux triazines et, pour près de 40%, par une présence d'urées substituées. Elles semblent moins sensibles que les eaux superficielles aux pics de pollution, mais elles sont atteintes par des pollutions plus durables (A.E.L.B., 2000). Ainsi, les eaux souterraines d'un bassin versant n'ayant pas subi de traitement à l'atrazine pendant 5 à 7 ans contenaient cette matière active à une teneur de 0,15 à 0,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ainsi que des métabolites (déséthylatrazine) à une concentration de 0,6 à 0,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Welté et coll., 1998).

En 1995, 2,58 millions de consommateurs se sont vus distribuer, pendant plus de 30 jours, une eau non conforme aux exigences de potabilité en matière de pesticides. Bien qu'inquiétant, ce constat peut être enrayeré par une politique globale et concertée de gestion des pesticides, des ressources en eau et des filières de potabilisation. Ainsi, une amélioration est constatée depuis 1998 due à la mise en place de traitements spécifiques de réduction des pesticides, mais aussi à la vigilance accrue des différents acteurs de l'eau (autorités sanitaires, collectivités locales, agriculteurs ...) (DDASS et DRASS de Bretagne, 2000).

I.2. PREVENTION ET ELIMINATION DES PESTICIDES.

Plusieurs moyens sont mis en œuvre afin de lutter contre la pollution due aux pesticides. Deux voies complémentaires existent, à savoir une prévention en amont de la pollution et une mise en place de traitements spécifiques dans les unités de potabilisation afin d'éliminer les molécules actives en aval.

I.2.1. Les voies de prévention des pesticides.

I.2.1.1. Périmètres de protection des captages.

Par la loi sur l'Eau du 2 Janvier 1992, la législation française impose des périmètres de protection autour des captages d'eau brute destinée à la potabilisation. Ces périmètres de protection assurent la protection physique du captage et protègent ses eaux contre les pollutions, accidentelles et chroniques. Il est évident que selon le contexte (taille de la zone d'alimentation, nature des pollutions, eau brute superficielle ou souterraine ...) la mise en place d'un périmètre de protection constitue, ou non, un outil adapté (A.E.L.B., 2000).

I.2.1.2. Actions contractuelles par bassin versant.

Les contrats de bassin versant visent à réduire de façon concertée les pollutions sur la totalité de la zone géographique concernée (A.E.L.B., 2000). Il est indispensable que ces actions regroupent tous les acteurs (collectivités locales, industries, agriculteurs ...) afin de traiter simultanément le diagnostic, la recherche des solutions et la mise en place de celles-ci (Sébillotte, 1999).

I.2.2. Traitements d'élimination des pesticides.

I.2.2.1. Coagulation-floculation-décantation.

Les premières étapes de coagulation-floculation-décantation d'une filière de potabilisation ont un effet peu significatif sur l'élimination des pesticides (Miltner et coll., 1989 ; Baldauf, 1993 ; Montiel et Welté, 1992 ; Perot et Deguin, 1992), même si quelques molécules, complexées avec la matière humique, peuvent être légèrement éliminées (Foster et coll., 1991). Par exemple, le taux d'élimination de l'atrazine est de 12% en moyenne (Bouillot et coll., 1991). En aucun cas, il ne peut s'agir d'un traitement approprié aux pesticides afin de descendre sous la limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

I.2.2.2. Procédés d'oxydation.

L'oxydation par des entités chlorées (chlore ou bioxyde de chlore) n'a qu'un effet limité en ce qui concerne les taux de traitement appliqués en usine de potabilisation (Miltner et coll., 1989 ; Haist-Gulde, 1993). Marcomini et coll. (1991) obtiennent en moyenne un abattement en atrazine de 4%.

L'ozonation, placée en interoxydation, est une méthode efficace pour éliminer les pesticides, qu'il s'agisse d'ozonation seule (action moléculaire, directe et sélective) ou mieux d'ozonation avancée (action radicalaire, indirecte et peu sélective) obtenue par l'ajout de peroxyde d'hydrogène, précurseur de radicaux hydroxyles (Chiron et coll., 2000).

L'efficacité de l'ozonation ou de l'ozonation couplée au peroxyde d'hydrogène dépend à la fois des paramètres opératoires (taux d'ozone appliqué, ratio H_2O_2/O_3 , temps de contact, critère d'exposition c.t) et des paramètres physico-chimiques de l'eau à traiter (pH, teneur en matières organiques naturelles, température, alcalinité) (Chramosta et coll., 1993 ; Camel et Bermond, 1998 ; Cléret, 1999). Ces paramètres ont une influence sur la consommation et la décomposition de l'ozone ainsi que sur la production et la régénération des radicaux hydroxyle (Masschelein, 1996).

Pour des doses appliquées classiquement en usine (2 à 5 $g.m^{-3}$), les taux d'élimination des triazines vont de 30 à 70% et ils sont de 90% environ en présence de peroxyde d'hydrogène (ratio massique H_2O_2/O_3 proche de 0,5), (Carbonnier et coll., 1992 ; Perot et Deguin, 1992). D'autres pesticides sont également éliminés avec succès (Roche et Prados, 1995 ; Meijers et coll., 1995, Guittonneau et coll., 1995).

D'autres procédés d'oxydation existent, tels que le réactif de Fenton ou la photocatalyse (Chiron et coll., 2000 ; Huston et Pignaletto, 1999 ; De Laat et coll., 1995). L'action de rayons ultraviolets, en présence ou non de catalyseur tel que TiO_2 (Pignatello and Sun, 1995 ; Topalov et coll., 1999 ; Topalov et coll., 2000) ou de peroxyde d'hydrogène (Cermak and Cermakova, 1992 ; Beltran et coll., 1993) permet de dégrader des pesticides de façon rapide. Ces types de procédés sont néanmoins limités et leur emploi à grande échelle est freiné par trois inconvénients majeurs : la consommation énergétique élevée, leur application à des eaux très peu turbides et la consommation supplémentaire de réactifs.

Bien qu'efficace, l'oxydation radicalaire ne constitue pas un traitement adapté aux pesticides (Seux et Chambon, 1999). En effet, les produits phytosanitaires sont transformés en produits plus polaires difficiles à retenir sur charbon actif. En outre, pour la plupart des molécules actuelles, l'oxydation radicalaire ne conduit qu'à des transformations partielles et non à une minéralisation totale. Ainsi, les procédés d'oxydation avancée de l'atrazine conduit à la formation de nombreuses autres triazines, sans ouverture de l'hétérocycle azoté (De Laat et coll., 1995 ; Montiel et Welté, 1999). Ces sous-produits de désinfection sont maintenant incorporés dans les critères de potabilité. C'est pourquoi le Conseil Supérieur de l'Hygiène Publique de France a rendu un avis défavorable quant à la mise en place d'un traitement par couplage O_3/H_2O_2 .

1.2.2.3. Procédés membranaires.

Les procédés membranaires constituent une voie d'avenir dans le traitement de l'eau. Parmi les différentes technologies, la nanofiltration semble la plus adaptée pour un traitement des pesticides (Mandra et coll., 1993 ; Devitt et coll., 1998 ; Cléret, 1999). Ainsi, Gaid et coll. (1998) obtiennent, pour l'atrazine et la simazine, les mêmes concentrations en sortie de membrane qu'avec un traitement classique. Néanmoins, les performances vis-à-vis des pesticides semblent dépendre fortement du type de membrane utilisé. Hefman et coll. (cité par Mandra et coll., 1993) notent une élimination de plus de 90% sur une membrane pour 4 pesticides étudiés alors que les trois autres membranes de l'étude retiennent au maximum 50% du diuron et 80% de la simazine. De même, Berg et coll. (1997) obtiennent un abattement variant de 35% à 85% pour l'atrazine et la simazine selon la membrane utilisée.

1.2.2.4. Adsorption.

Le matériau adsorbant le plus répandu est le charbon actif. Celui-ci peut s'employer sous diverses formes (charbon actif en poudre, en grain ou, plus récemment, sous forme de tissus), seul ou combiné avec d'autres procédés (oxydation, membranes, support biologique). Longtemps employé pour lutter contre les goûts et les odeurs (Foster et coll., 1991), il est

maintenant reconnu que ses propriétés adsorbantes touchent un spectre très étendu de pesticides (Miltner et coll., 1989 ; Balbauf, 1993).

- Le Charbon Actif en Poudre (CAP).

Son usage est un procédé très répandu dans le traitement de l'eau potable, en tête de station, injecté avec les réactifs de coagulation-floculation (Masschelein, 1996), à des doses allant de 5 à 50 g.m⁻³. Vu son coût rapidement prohibitif (2,5 à 4 €.kg⁻¹) et la formation de boues qu'il génère, il n'est mis en œuvre que pour lutter efficacement contre les pics accidentels de pollution par les pesticides (Carbonnier et coll., 1992 ; Haist-Gulde, 1993). Les triazines, par exemple, ont une forte affinité avec le charbon actif et Ayele et coll. (1996) rapportent des capacités maximales d'adsorption de 250 mg.g⁻¹ dans leurs conditions d'expérimentation.

- Le Charbon Actif en Grain (CAG).

Ce traitement se situe en fin de station, sous forme de lit filtrant granulaire. La durée de vie du filtre va dépendre du type d'eau, de la concentration en pesticides, du charbon actif et de son état (Croll et coll., 1992 ; Montiel et Welté, 1999). Selon Perot et Deguin (1992), un filtre traitant de l'atrazine dans une eau souterraine est efficace pendant 10 mois à 2 ans environ alors que sa durée de vie n'est que de 6 mois à 1 an dans le cas d'une eau de surface.

- Le couplage CAG / oxydation.

La complémentarité des 2 procédés fait que l'interozonation suivie d'une filtration sur lit de CAG est le procédé de choix en terme de traitement des pesticides et en terme de coûts (Bouillot et coll., 1991 ; Duguet et coll., 1992). Ainsi, Marcomini et coll. (1991), en effectuant un suivi de la concentration en atrazine étape par étape au sein d'une station de potabilisation, montrent que ce n'est qu'après filtration sur CAG que ce composé est totalement éliminé. En outre, la durée de vie d'un filtre de CAG est prolongée car la matière organique, préalablement oxydée, est moins adsorbable et plus biodégradable (Ribas et coll., 1997 ; Win et coll., 2000). Par conséquent, la compétition au niveau de l'adsorption entre matière organique et pesticide est moindre (De Laat et coll., 1991).

- Le couplage CAP / membranes.

Depuis quelques années, l'emploi du CAP a été couplé à celui des membranes. Ceci permet d'utiliser le charbon à ses pleines performances et de bénéficier des avantages inhérents aux membranes (Glucina et Laine, 1997 ; Cléret, 1999 ; Lebeau et coll., 1999). Par exemple, Baudin et coll. (1997) rapportent l'application du couplage CAP / Ultrafiltration afin d'éliminer les pesticides.

- Le charbon actif en tant que support bactérien.

Le charbon actif peut également servir de support bactérien, afin d'éliminer biologiquement les molécules organiques (Duran Moreno, 1997). El-Dib et Abou-Waly (1998) ont montré la biodégradabilité de 2 triazines et 2 urées substituées. Feakin et coll. (1994) ont isolé et adapté avec succès des souches bactériennes à la dégradation de l'atrazine et de la simazine. Ces bactéries ont alors pu être inoculées au sein d'un massif de CAG afin d'obtenir une élimination importante des deux pesticides et de pouvoir ainsi étendre la durée de vie du lit (Feakin et coll., 1995).

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif en grain demeure la seule voie d'élimination efficace des pesticides à grande échelle. Ce procédé a le double avantage de ne pas former de sous-produit de désinfection potentiellement toxique, sujet à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires, tels que les boues dues à l'utilisation du charbon actif en poudre ou les rétentats issus des procédés membranaires (Cléret, 1999).

I.3. PRESENTATION DU MATERIAU CHARBON ACTIF.

I.3.1. Fabrication du charbon actif.

Les propriétés adsorbantes du charbon de bois sont connues depuis l'antiquité, un texte sanskrit de 2000 Av. J.C., le «Ousruta Shanghita», proposant en effet de faire passer de l'eau sur du charbon afin d'en éliminer le goût et les mauvaises odeurs (Weber, 1984 ; Masschelein, 1996). Les premières applications industrielles de ce matériau furent consacrées à la purification du sucre (XIII siècle), puis à la décoloration d'effluents (XVIII siècle) (Masschelein, 1996). C'est vers cette époque que l'activation, qui décuple les propriétés adsorbantes du charbon classique, fut mise au point. Actuellement, ce matériau est indispensable à de nombreux procédés de traitement de l'air et de l'eau (Watson, 1999).

Le charbon actif regroupe une gamme étendue de substances carbonées présentant des propriétés différentes (porosité, aire spécifique, capacité d'adsorption). Ces caractéristiques sont essentiellement dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication (Le Cloirec et Martin, 1984).

Diverses matières premières naturelles, à savoir les coques de noix de coco, le bois, la tourbe, la houille, sont à l'origine de ce matériau adsorbant. Le processus d'obtention d'une porosité importante se fait selon un des deux procédés suivants (Le Cloirec, 1998) :

- *Le procédé physique* comporte deux étapes successives. Après séchage des matières premières à 170°C environ, une *carbonisation* est effectuée afin d'éliminer les matières volatiles dans le squelette carboné du matériau. Cette étape se fait sous atmosphère contrôlée à 600-700°C durant 6 à 8 heures. La seconde étape est l'*activation* qui permet principalement d'enlever les substances goudroneuses dues à la précédente carbonisation, ouvrant ainsi les pores du charbon (Noll et coll., 1992). Cette opération se fait à 800-1000°C sous atmosphère hautement contrôlée, en présence de dioxyde de carbone, d'oxygène et/ou de vapeur d'eau, durant 24 à 72 heures.

- *Le procédé chimique* met en jeu un agent chimique (tel que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, la chaux, le chlorure de zinc, de calcium ou de magnésium). Ce composé favorise la déshydratation, puis la réorganisation structurale à des températures plus faibles. La carbonisation et l'activation sont concentrées en une seule phase (400-600°C) pendant 5 à 24 heures, ce qui permet un meilleur rendement. Plus récent que le procédé physique, cette technique est réservée au charbon actif à base de bois.

Chaque fabricant ayant son approvisionnement personnel et des conditions opératoires spécifiques, les charbons actifs vont se distinguer selon leurs caractéristiques physico-chimiques, décrites ci-après.

I.3.2. La structure physique : porosité et surface spécifique.

La structure du charbon actif se rapproche du graphite, plus particulièrement de celle du charbon microcristallin (Dubinin et Stoeckli, 1980 ; Noll et coll., 1992). Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface interne très grande. La surface spécifique, exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et la distribution des diamètres des pores constituent ainsi deux paramètres clés du charbon.

La surface spécifique est mesurée par diverses méthodes, généralement basées sur l'adsorption de gaz (Le Cloirec et Martin, 1984). Classiquement, les charbons actifs présentent une aire spécifique allant de 500 à 1500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Masschelein, 1996).

On peut distinguer trois classes de pores, selon leur taille : les macropores, les mésopores et les micropores. Dubinin (1979) a relié porosité, volume poreux et aire massique des charbons actifs, ses résultats étant consignés dans le tableau I.1. L'I.U.P.A.C. (1972) a défini des limites légèrement différentes.

Tableau I.1. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif (Dubinin, 1979)

	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å)	> 1000	100 - 1000	20 - 100
Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,20 - 0,8	0,02 - 0,10	0,2 - 0,6
Aire massique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,5 - 2,0	20 - 70	400 - 1500
Diamètre des pores (Å) IUPAC	> 500	20 - 500	< 20

Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur et leur contribution à la surface spécifique est faible. Ils participent donc peu à l'adsorption. Les mésopores constituent des intermédiaires entre les macro et les micropores, ils ont donc une influence surtout au niveau de la cinétique de l'adsorption. Les micropores constituent 60 à 90 % de la surface spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption. Ainsi Herry et Baudu (1998) notent que c'est la répartition des micropores, leur forme et l'accessibilité au réseau microporeux qui jouent un rôle majeur dans l'adsorption non spécifique.

I.3.3. La structure chimique : fonctions de surface.

De nombreux hétéroatomes (oxygène notamment) sont présents sur le squelette carboné du charbon et sont à l'origine de groupements fonctionnels formés lors de l'activation. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides (Mazet et coll., 1994). Ces groupements fonctionnels et des impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent les propriétés adsorbantes du matériau et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires.

Garten et coll. (1957) ont initialement identifié les fonctions phénolique, lactone et lactone combinée avec le groupement phénol. Boehm (1966) a classé les fonctions de surface acides en 4 catégories, qui sont :

- Groupe I : fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques).
- Groupe II : fonctions lactones.
- Groupe III : fonctions phénoliques.
- Groupe IV : fonctions carbonyles.

Quant aux fonctions de surface basiques, les fonctions de type chromène (Garten et Weiss, 1957) ou de type pyrone (Boehm et Voll, 1970) ont été proposées.

Comme l'illustre la figure I.2., c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption, plus ou moins sélective, des composés organiques.

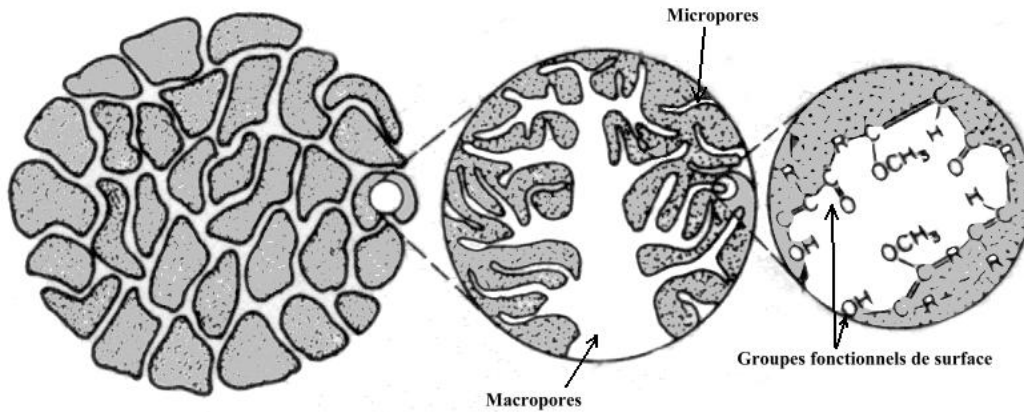


Figure I.2. Structure physico-chimique du charbon actif (adapté de Weber, 1984).

C'est ainsi que dans le cas d'une molécule non dissociée, l'adsorption est influencée par la structure carbonée poreuse alors que dans le cas d'une molécule ionisée, les groupements fonctionnels de surface sont prépondérants (Julien et coll., 1994). De même, Gaïd et coll. (1982) suggèrent que les molécules de grande masse moléculaire, telles que les substances humiques, s'éliminent préférentiellement grâce à un charbon macroporeux possédant de nombreuses fonctions de surface. Au contraire, selon les même auteurs, l'élimination de petites molécules requiert un charbon mésoporeux et est favorisée par un nombre de groupes fonctionnels important.

I.4. L'ADSORPTION EN CORPS PUR.

La modélisation de l'adsorption fait appel simultanément à plusieurs aspects clés, qui sont l'équilibre, la cinétique et l'hydrodynamique du réacteur. L'éventuelle compétition entre les solutés est prise en compte au niveau des équations de l'équilibre et de la cinétique. La figure I.3. présente l'enchaînement de ces différents modules.

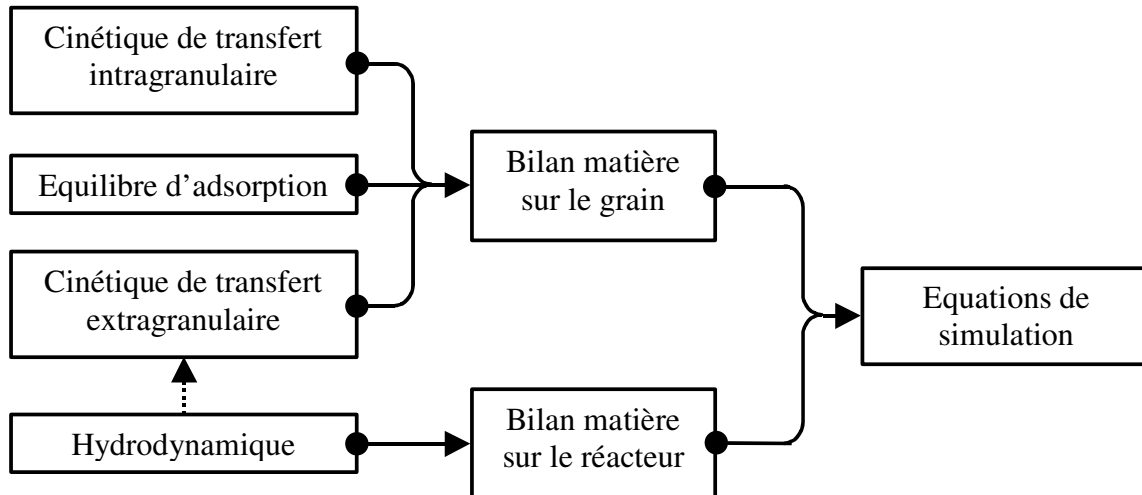


Figure I.3. Les étapes d'une modélisation globale de l'adsorption.
(adapté de Le Cloirec, 1998).

Afin de parvenir à une simulation globale, il est indispensable d'établir les équations propres à chaque module, d'abord en composé pur, puis en compétition. Comprendre la théorie de l'adsorption, pour en déduire les principales formules, est donc la première phase indispensable à toute modélisation.

I.4.1. Théorie de l'adsorption.

L'adsorption est un phénomène d'accumulation d'un soluté (nommé adsorbat) présent dans une phase fluide, liquide ou gazeuse, à la surface interne d'un matériau adsorbant. L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique ou adsorption chimique (Treybal, 1981 ; Le Cloirec, 1998).

- L'adsorption physique (ou physisorption) repose sur des forces intermoléculaires faibles (liaisons de Van der Waals ou électrostatiques) dont les effets sont réversibles. Du fait de la faible énergie des interactions mises en jeu (moins de 40 kJ.mol^{-1}), la physisorption est faiblement exothermique. De plus, ce type d'adsorption est peu spécifique.

- L'adsorption chimique (ou chimisorption) est basée sur des forces de nature covalente, dont les effets sont souvent irréversibles. L'existence de telles liaisons impose la présence de sites réactifs, tels que les fonctions de surface du charbon actif. Par conséquent, la chimisorption est spécifique. En outre, la chimisorption est plus exothermique que la physisorption (40 à 200 kJ.mol^{-1}).

Bien que cette distinction soit conceptuellement utile, il est impossible d'évoquer un type d'adsorption de manière univoque, les deux phénomènes étant simultanés (Noll et coll., 1992).

Le transfert et l'adsorption d'un soluté s'effectuent selon une succession d'étapes cinétiques. Plusieurs auteurs, dont Weber et Smith (1987), ont décrit les quatre phases suivantes, résumées à la figure I.4.

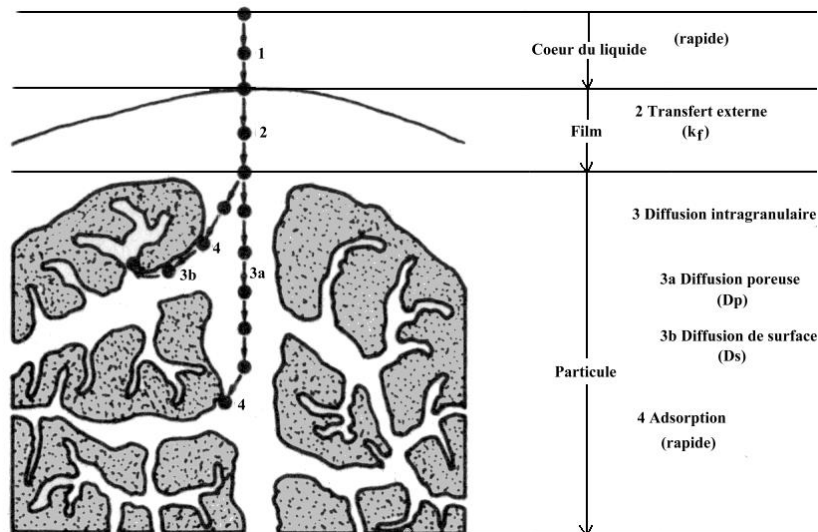


Figure I.4. Les 4 étapes de l'adsorption (adapté de Weber, 1984).

① Transfert du soluté du cœur de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.

② Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse externe global k_f et est purement diffusionnelle.

③ Diffusion du soluté sous l'effet du gradient de concentration. Cette diffusion peut se faire :

- 3a) soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Le coefficient de diffusion poreuse D_p caractérise cette migration.

- 3b) soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle D_s est spécifique de cette étape.

La différence entre les coefficients D_s et D_p n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif D_{eff} (Noll et coll., 1992).

④ Adsorption proprement dite.

Ces étapes s'effectuant en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes 1 et 4 sont rapides. Par conséquent, c'est le transfert de masse externe et la diffusion interne (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique d'adsorption. Plusieurs modèles, prenant en compte préférentiellement tel ou tel coefficient, permettent de simplifier le problème du transfert du soluté dans le grain.

I.4.2. Flux de matière dans le grain.

I.4.2.1. Le transfert de masse externe.

En considérant un grain de charbon actif et en supposant un gradient de transfert linéaire, le flux de matière J_f qui traverse le film s'écrit selon une loi de Fick, intégrée sur l'épaisseur δ du film. On obtient :

$$J_f = \frac{D}{\delta} (C_b - C_s) = k_f (C_b - C_s) \quad \text{Equation I.1.}$$

Où k_f est le coefficient de transfert de masse externe,
 C_b est la concentration au cœur du liquide,
 C_s est la concentration à la surface du grain d'adsorbant,
 δ est l'épaisseur du film externe,
 D est un coefficient de diffusion.

L'épaisseur du film δ varie avec les conditions opératoires, telles que la turbulence, la granulométrie, la viscosité du fluide, ...

Afin de déterminer le coefficient de transfert de masse externe k_f , plusieurs corrélations semi-empiriques ont été établies. Celles-ci fournissent la valeur de k_f en fonction du comportement hydraulique du réacteur, de la taille des particules d'adsorbant, de certaines propriétés physico-chimiques du solvant et du coefficient de diffusion moléculaire de l'adsorbant.

Les nombres adimensionnels de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) et de Sherwood (Sh) traduisent ces paramètres. Ces nombres adimensionnels sont les suivants :

$$Re = \frac{2 R_p \rho U_0}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{mol}} \quad Sh = \frac{2 R_p k_f}{D_{mol}}$$

Où R_p est le rayon du grain,
 ρ est la masse volumique du fluide,
 U_0 est la vitesse en fût libre ou vitesse superficielle,
 μ est la viscosité du fluide,
 D_{mol} est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le fluide.

Le coefficient du transfert de masse externe est d'autant plus documenté qu'il intervient dans de nombreux domaines, autres que l'adsorption (catalyse hétérogène, séchage, ...). Le tableau I.2. présente certaines de ces corrélations semi-empiriques, nécessaires pour accéder au coefficient de transfert de masse externe pour plusieurs types de réacteurs (Roberts and coll., 1985 ; Weber et Smith, 1987 ; Noll et coll., 1992 ; Ruthven, 1984 ; Tien, 1994).

Tableau I.2. Corrélations semi-empiriques pour accéder à k_f .

Référence	Corrélation	Domaine d'application
Wakao et Funazkri (1978)	$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3}$	Lit fixe $3 < Re < 10^4$
Ranz et Marshall (1952)	$Sh = 2 + 0,6 Re^{0,5} Sc^{1/3}$	Lit fixe
Wilson & Geankoplis (1966)	$Sh = 1,09\epsilon^{-0,66} Re^{0,33} Sc^{0,33}$, si $0,0015 \leq \epsilon Re \leq 55$ $= 0,25\epsilon^{-0,31} U_0 Re^{0,69} Sc^{0,33}$, si $55 \leq \epsilon Re \leq 1050$	Lit fixe $950 < Sc < 7 \cdot 10^4$
Onashi et coll. (1981)	$Sh = 2 + 1,58 Re^{0,4} Sc^{1/3}$, si $10^{-3} \leq Re \leq 5,8$ $= 2 + 1,21 Re^{0,5} Sc^{1/3}$, si $5,8 \leq Re \leq 500$ $= 2 + 0,59 Re^{0,6} Sc^{1/3}$, si $Re \geq 500$	Lit fixe
Gnielinski (1978)	$Sh = \left[2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \right] \cdot [1 + 1,5(1 - \epsilon)]$ $Sh_{lam} = 0,644 Re^{0,5} Sc^{1/3}$ $Sh_{turb} = \frac{0,037 Re^{0,8} Sc}{1 + 2,443 Re^{-0,1} (Sc^{2/3} - 1)}$	Lit fixe $1 < Re < 10^4$ $0,6 < Sc < 10^4$
Williamson et coll. (1963)	$k_f = 2,4 U_0 Re_p^{-0,66} Sc^{-0,58}$, si $0,08 \leq Re \leq 125$ $= 0,44 U_0 Re_p^{-0,31} Sc^{-0,58}$, si $125 \leq Re \leq 5000$	Lit fixe
Wilke et Hougen (1952)	$Sh = 1,65 Re^{0,49} Sc^{0,33}$	Lit fixe
Doytcheva et coll. (1996)	$Sh = 2\alpha\phi^2 \left(\phi + \frac{1 - (1 - \epsilon)^{1/3}}{2(1 - \epsilon)^{1/3}} \right) \cdot \sqrt{\frac{Pe_p}{\pi\epsilon\tau}}$	Lit fixe
Kataoka et coll. (1972)	$Sh = 1,85 \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$, si $\left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) Re \leq 100$	Lit fixe
Dwivedi et Upadhyay (1977)	$Sh = \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \left[0,765(\epsilon Re)^{0,18} + 0,365(\epsilon Re)^{0,614} \right] Sc^{1/3}$	Lit fixe $Re < 15000$
Fan et coll. (1960)	$Sh = 2 + 1,5 Sc^{1/3} \sqrt{(1 - \epsilon) Re}$	Lit fluidisé
Letterman et coll. (1974)	$Sh = 2 + 0,64 Re_{RPA}^{1,182} Sc^{1/3}$	R.P.A.

Avec pour la formule de Letterman et coll. (1974) $Re_{RPA} = \frac{(2R_p)^{2/3}}{\sqrt{\mu/\rho}} \left(\frac{P}{\rho V} \right)^{1/6}$,

P étant la puissance dissipée et V le volume du réacteur.

Avec pour la formule de Williamson et coll. (1963) $Re_p = \frac{2 R_p \rho U_0}{\mu \epsilon}$.

Avec pour la formule de Doytcheva et coll. (1996, 1998)

$$Pe_p, \text{ le nombre de Péclet du grain, } Pe_p = \frac{2R_p U_0}{D_{mol}}$$

α , le coefficient de surface disponible

ϕ , le coefficient de forme du grain

ε , l'indice du vide du grain

τ , la tortuosité.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la détermination du coefficient de transfert de masse externe k_f . McKay et coll. (1986) ont étudié l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux tels que l'agitation, la concentration initiale en soluté, la masse de charbon, la taille du charbon et la température afin d'obtenir des corrélations de k_f en fonction du rapport $Sh/Sc^{0,33}$.

Il existe peu de corrélations semi-empiriques appliquées aux réacteurs parfaitement agités discontinus. Par contre, il est possible d'évaluer le coefficient de transfert de masse externe k_f à partir des premiers instants de la cinétique. En effet, en définissant q_{avg} comme la concentration moyenne du composé en phase solide et en reliant les équations qui décrivent :

- le bilan de matière au sein du réacteur : $w \cdot q_{avg} = C_0 - C$
- le transfert externe en début de cinétique : $\rho_a \frac{dq_{avg}}{dt} = k_f \cdot \mathcal{A} \cdot C$

il est possible de tracer le logarithme de C en fonction du temps pour obtenir k_f .

Zhou (1992) a ainsi déterminé les valeurs de k_f pour six molécules aromatiques en réacteur discontinu. De la même façon, Larson et Tien (1984), Mc Kay et Bino (1988), Souchon et coll. (1996) et Mollah et Robinson (1996b) ont obtenu les valeurs de k_f pour des composés phénoliques.

Néanmoins, cette technique est délicate à mettre en place à cause de l'incertitude du choix des premiers instants utilisés pour les calculs (Mc Kay et coll., 1986).

Le coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} est nécessaire au calcul des nombres de Schmidt et de Sherwood. Plusieurs formules semi-empiriques, listées dans le tableau I.3., permettent d'y accéder (Crittenden et coll. 1987 ; Hand et coll., 1983 ; Noll et coll., 1992 ; Weber et Smith, 1987).

Tableau I.3. Corrélations semi-empiriques pour accéder à D_{mol} dans l'eau.

Référence	Corrélation	Domaine d'application
Stokes-Einstein	$D_{mol} = \frac{k T}{6 R_m \mu}$	Grosses molécules de taille connue.
Polson (1950)	$D_{mol} = 2,74 \cdot 10^{-5} M^{-1/3}$	$M > 1000$
Othmer et Thakar (1953)	$D_{mol} = \frac{14,0 \cdot 10^{-5}}{\mu^{1,1} V_m^{0,6}}$	
Wilke et Chang (1955)	$D_{mol} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{(X \cdot M_S) T}}{\mu V_m^{0,6}}$	$15 < V_m < 500 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Hayduk et Laudie (1974)	$D_{mol} = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{\mu^{1,14} V_m^{0,589}}$	

Pour l'application de la formule de Stokes-Einstein, il est nécessaire de connaître R_m (mètre), le rayon moléculaire de la molécule qui diffuse. k , T et μ représentent respectivement la constante de Boltzman ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), la température absolue (K) et la viscosité (PI). Avec les unités précitées, le coefficient de diffusion moléculaire est obtenu en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

La formule de Polson s'avère la plus simple à utiliser puisque seule la masse moléculaire M (g.mol^{-1}) du soluté est requise, D_{mol} étant obtenu en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

La formule de Wilke et Chang (1955) est d'un usage courant. L'influence du solvant est prise en compte à travers l'intervention de son coefficient d'association X , de sa masse moléculaire M_S (g.mol^{-1}) et de sa viscosité μ (cP). Les auteurs préconisent la valeur de 2,6 pour X dans le cas de l'eau. T représente la température absolue (K). V_m quant à lui correspond au volume molaire au point normal d'ébullition du soluté ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$). Il est accessible par le biais de la table de Le Bas (1915) (cité par Perry et Chilton, 1973), présentée dans l'annexe 1. D_{mol} est également obtenu en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

La formule d'Othmer et Thakar (1953) a été reprise et précisée par Hayduk et Laudie (1974) et permet d'accéder à D_{mol} en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Dans ces deux formules, μ et V_m correspondent respectivement à la viscosité du solvant (cP) et au volume molaire au point normal d'ébullition du soluté ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$). En outre, Hayduk et Laudie (1974) ont utilisé la valeur de 2,26 pour le coefficient d'association de l'eau.

1.4.2.2. La diffusion poreuse.

Dans le cas de la diffusion poreuse, la molécule d'adsorbat migre d'abord au sein du liquide intragranulaire contenu dans les pores et est ensuite adsorbée. Le transfert de matière est défini selon la loi de Fick et le flux de matière J_p s'écrit ainsi :

$$J_p = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad \text{Equation I.2.}$$

ε étant l'indice de vide de la particule d'adsorbant et D_p le coefficient de diffusion poreuse.

La diffusion poreuse dans le cadre d'un système liquide/solide (solution aqueuse/charbon actif) ne fait pas intervenir la diffusion de Knudsen (Noll et coll., 1992 ; Crittenden et Weber, 1978). La diffusion est donc de type moléculaire, mais le transfert est ralenti car les pores ne sont pas cylindriques. La tortuosité τ tend à rendre compte de l'effet combiné de l'orientation aléatoire des pores et de la variation de leur diamètre.

On accède au coefficient de diffusion poreuse D_p par la relation semi-empirique suivante (Perry et Chilton, 1973 ; Tien, 1994) :

$$D_p = \frac{D_{\text{mol}}}{\tau}$$

La tortuosité τ est généralement comprise entre 2 et 6, avec une valeur moyenne classique de 3 (Perry et Chilton, 1973 ; Ruthven, 1984).

I.4.2.3. La diffusion superficielle.

Dans le cas de la diffusion superficielle, les molécules de soluté migrent d'un site d'adsorption vers un autre site adjacent, tout en restant adsorbées. Le coefficient de diffusion superficielle D_s permet de quantifier cette migration. Le flux de matière J_s dû à la diffusion superficielle s'exprime selon la loi de Fick de la façon suivante :

$$J_s = -\rho_a D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad \text{Equation I.3.}$$

ρ_a est la masse volumique apparente du charbon, à ne pas confondre avec la masse volumique du charbon solide sans porosité ρ_s et la masse volumique du lit de charbon actif ρ_b .

Contrairement à la diffusion poreuse, il n'existe généralement pas de relation permettant d'accéder de façon directe au coefficient de diffusion superficielle D_s . Plusieurs auteurs ont tenté de l'obtenir pour des composés purs par le biais de modèles mathématiques.

Hand et coll. (1983, 1984) ont développé une méthode d'accès à D_s . Celle-ci est basée sur des expérimentations couplées à des relations empiriques liant D_s au temps.

Dans le cas d'un RPA (Hand et coll., 1983), l'équation empirique proposée est :

$$\ln(\bar{t}) = A_0 + A_1 \bar{C}(\bar{t}) + A_2 \bar{C}(\bar{t})^2 + A_3 \bar{C}(\bar{t})^3 \quad \text{avec} \quad \bar{C} = \frac{C(t) - C_e}{C_0 - C_e}, \quad \bar{t} = \frac{t D_s}{R_p^2} \quad \text{et} \quad \frac{C_e}{C_0} \approx 0,5$$

Dans le cas d'un lit (Hand et coll., 1984), l'équation empirique proposée est :

$$\bar{t} = A'_0 + A'_1 \bar{C}(\bar{t})^{A'_2} + \frac{A'_3}{1,01 - \bar{C}(\bar{t})} \quad \text{avec} \quad \bar{C} = \frac{C(t)}{C_0}, \quad \bar{t} = \frac{t}{\tau(1 + D_g)} \quad \text{et} \quad D_g = \frac{\rho_a q_0 (1 - \epsilon)}{\epsilon C_0}$$

Avec C_0 , la concentration initiale du soluté

C_e , la concentration du soluté à l'équilibre

q_0 , la concentration en phase solide en équilibre avec C_0 .

Les coefficients A_0, A_1, A_2 et A_3 et A'_0, A'_1, A'_2 et A'_3 sont tabulés dans les publications des auteurs en fonction de l'équilibre et nombre de Biot.

Do et Rice (1991) proposent d'accéder aux deux coefficients de diffusion D_p et à D_s de façon simultanée. Ils ont utilisé une méthode graphique basée sur le temps de demi-adsorption du soluté. Cette méthode a le défaut de négliger totalement l'influence éventuelle du transfert de masse externe avant la phase de diffusion poreuse.

Lyn (1996) a étudié la possibilité d'accéder aux coefficients de diffusion lorsque l'état d'équilibre d'adsorption est quasiment atteint dans un RPA discontinu. Dans ce cas, les équations peuvent être linéarisées et conduisent à des solutions analytiques. Ces équations sont néanmoins complexes à mettre en œuvre et ne sont applicables que dans le cas spécifique d'un état d'équilibre quasiment atteint, où l'influence des coefficients de la cinétique d'adsorption est moindre. Elle a également le même défaut de ne pas prendre en compte l'éventualité d'un transfert extragranulaire.

Malgré tous ces essais pour accéder directement au coefficient de diffusion superficielle, il n'en demeure pas moins que la meilleure solution est de coupler une cinétique expérimentale à une simulation de l'adsorption. La valeur de D_s est alors obtenue lorsque l'adéquation entre l'expérience et la modélisation est la meilleure.

I.4.2.4. La diffusion combinée.

Il est raisonnable de penser que les deux types de diffusion, superficielle et poreuse, interviennent tous les deux en même temps. Le flux total de matière J correspond à la somme des flux de matière J_p et J_s , par conséquent :

$$J = J_s + J_p = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} - \rho_a D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad \text{Equation I.4.}$$

Tien (1994) propose d'utiliser un coefficient de diffusion effective, regroupant les influences respectives de la diffusion poreuse et de la diffusion superficielle. Il définit le coefficient de diffusion effective D_{eff} de la façon suivante, q et C étant en équilibre :

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\rho_a} \frac{D_p}{\frac{dq}{dC}} + D_s$$

I.4.3. Cinétiques d'adsorption en corps pur.

I.4.3.1. Bilan de matière dans le grain.

Afin d'établir les lois cinétiques de l'adsorption, il est préalablement indispensable d'effectuer le bilan de matière sur un grain de charbon actif. La particule étant supposée sphérique, la situation dans une couche élémentaire à l'instant t est représentée par la figure I.5.

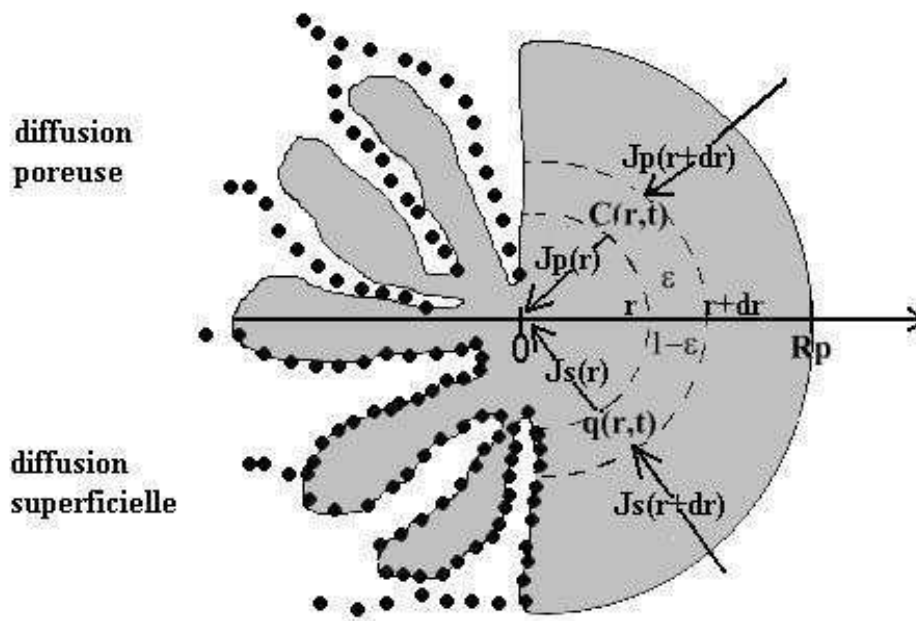


Figure I.5. Bilan dans le grain de charbon actif.

Le tableau I.4. présente les différents termes nécessaires pour établir le bilan de matière au sein d'une couche élémentaire, d'épaisseur dr .

Tableau I.4. Flux de matière d'une couche élémentaire d'un grain de charbon actif.

Type de transfert	Position	Symbole	Expression littérale
Diffusion poreuse	Entrée	$J_p(r) \cdot S(r) \cdot dt$	$-\left(\varepsilon D_p \frac{dC}{dr}\right)_r \cdot S(r) \cdot dt$
	Sortie	$J_p(r+dr) \cdot S(r+dr) \cdot dt$	$-\left(\varepsilon D_p \frac{dC}{dr}\right)_{r+dr} \cdot S(r+dr) \cdot dt$
	Accumulation	Acc_p	$\varepsilon [C(t+dt) - C(t)] \cdot S(r) \cdot dr$
Diffusion de surface	Entrée	$J_s(r) \cdot S(r) \cdot dt$	$-\left(\rho_a D_s \frac{dq}{dr}\right)_r \cdot S(r) \cdot dt$
	Sortie	$J_s(r+dr) \cdot S(r+dr) \cdot dt$	$-\left(\rho_a D_s \frac{dq}{dr}\right)_{r+dr} \cdot S(r+dr) \cdot dt$
	Accumulation	Acc_s	$\rho_a [q(t+dt) - q(t)] \cdot S(r) \cdot dr$

Il est alors possible d'écrire le bilan de conservation de matière suivant :

$$J_s(r) \cdot S(r) \cdot dt + J_p(r) \cdot S(r) \cdot dt = J_s(r+dr) \cdot S(r+dr) \cdot dt + J_p(r+dr) \cdot S(r+dr) \cdot dt + Acc_s + Acc_p$$

Soit

$$\rho_a [q(t+dt) - q(t)] \cdot S(r) \cdot dr + \varepsilon [C(t+dt) - C(t)] \cdot S(r) \cdot dr = \left(\rho_a D_s \frac{dq}{dr} \right)_{r+dr} S(r+dr) dt - \left(\rho_a D_s \frac{dq}{dr} \right)_r S(r) dt + \left(\varepsilon D_p \frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} S(r+dr) dt - \left(\varepsilon D_p \frac{dC}{dr} \right)_r S(r) dt$$

Après simplification grâce au développement de Taylor-Young et en supposant que le grain de charbon est homogène, le bilan de matière sur le grain de charbon actif s'écrit :

$$\rho_a \cdot S(r) \cdot \frac{\partial q}{\partial t} dt dr + \varepsilon \cdot S(r) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} dt dr = \rho_a \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s S(r) \frac{dq}{dr} \right) dr dt + \varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \left(D_p S(r) \frac{dC}{dr} \right) dr dt$$

Après simplification et en tenant compte de la surface de la section élémentaire $S(r)=4\pi r^2$; le bilan de matière sur le grain de charbon actif s'écrit finalement de la façon suivante :

$$\boxed{\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_a \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) + \varepsilon \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_p r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)} \quad \text{Equation I.5.}$$

Dans cette expression, les deux premiers termes expriment l'accumulation dans le liquide intraparticulaire et dans le matériau adsorbant. Le troisième terme correspond à la diffusion superficielle et le quatrième à la diffusion poreuse.

Les conditions aux limites font état de la symétrie du grain et de l'égalité des transferts de masse externe et interne à travers l'interface solide-liquide.

En se basant sur les mécanismes et les flux précédemment décrits, la cinétique d'adsorption est fonction de trois coefficients : k_f , D_p et D_s . Les diffusions poreuse et superficielle peuvent être en parallèle ou l'une à la suite de l'autre. Malgré les moyens informatiques existant actuellement, la résolution simultanée des équations relatives à ces trois coefficients reste difficile et longue. C'est pourquoi cette résolution est simplifiée en envisageant un des mécanismes comme étape limitante. De plus, les trois coefficients sont généralement considérés comme constants.

Les paragraphes suivants décrivent les cinétiques élémentaires, lorsque l'on fait l'hypothèse que l'une des trois étapes est limitante.

I.4.3.2. Transfert externe limitant.

Le transfert du soluté du cœur de la solution à la surface du grain est l'étape limitante de l'adsorption. En faisant un bilan massique entre les deux phases, la cinétique élémentaire due au transfert de masse externe s'écrit de la façon suivante :

$$\boxed{\rho_a \frac{\partial q_{avg}}{\partial t} = k_f \mathcal{A} (C_b - C_s) = \frac{3 k_f}{R_p} (C_b - C_s)} \quad \text{Equation I.6.}$$

Notons que dans le cas d'un grain sphérique, la surface spécifique s'écrit $\mathcal{A} = \frac{4\pi R_p^2}{\frac{4}{3}\pi R_p^3} = \frac{3}{R_p}$.

Dans le cadre d'un réacteur parfaitement agité et d'une isotherme linéaire de pente K, Furusawa et Smith (1973) obtiennent une solution analytique de la forme :

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0} - \frac{1}{1+wK}\right) = \ln\left(\frac{wK}{1+wK}\right) - \left(\frac{1+wK}{wK}\right) \cdot \left(\frac{3w}{R_p \rho_a}\right) \cdot k_f \cdot t \quad \text{Equation I.7.}$$

w étant la quantité de charbon actif par volume de réacteur. Il est ainsi aisé d'accéder à k_f en traçant cette relation linéaire en fonction du temps.

McKay et coll. (1986) ont utilisé cette équation afin de calculer le coefficient de transfert de masse externe pour dans le cadre d'un réacteur parfaitement agité discontinu. Néanmoins, ce moyen d'obtention du k_f est grandement limité par l'hypothèse d'une isotherme linéaire.

1.4.3.3. Diffusion superficielle limitant.

En prenant cette hypothèse, la vitesse d'adsorption est uniquement régie par la diffusivité superficielle D_s . L'équation cinétique est donc de la forme:

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_a \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Equation I.8.}$$

avec q en équilibre avec C,

pour conditions limites :	à r = 0,	$\frac{\partial q}{\partial r} = 0,$
	et à r = R_p ,	C = C_b et q(R_p) en équilibre avec C_b .
pour conditions initiales :	à t = 0	C = C_0 et q = 0 à r = R_p ,
		C = 0 et q = 0 sinon

Dans le cas d'une isotherme d'adsorption favorable, on a $\frac{\partial C}{\partial t} \ll \frac{\partial q}{\partial t}$. En outre, en supposant le coefficient de diffusion superficielle constant, on obtient finalement l'équation cinétique suivante (Ruthven, 1984 ; Tien, 1994) :

$$\boxed{\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right)} \quad \text{Equation I.9.}$$

Ruthven (1984) distingue deux cas pour essayer de résoudre cette équation de façon analytique : le cas d'un système fini (solution dont la concentration varie avec l'adsorption) et le cas d'un système infini (solution dont la concentration n'est pas affectée par l'adsorption).

- Dans le cas d'un système fini, la quantité de soluté adsorbé n'est pas négligeable par rapport à la quantité initialement présente et la concentration au cœur du liquide ne peut être supposée constante. On obtient alors la relation :

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-D_s p_n^2 t / R_p^2\right)}{9\Lambda / (1-\Lambda) + (1-\Lambda)p_n^2} \quad \text{Equation I.10.}$$

où p_n correspond aux racines non nulles de l'équation $\tan(p_n) = \frac{3 p_n}{3 + (1/\Lambda - 1)p_n^2}$

et $\Lambda = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0}$, la fraction d'adsorbat retenu à très long terme.

- Dans le cas d'une solution inépuisable (ou système infini), l'équation simplifiée I.9. peut s'intégrer pour donner la solution suivante, obtenue par Crank (1956) :

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s m^2}{R_p^2} \cdot t\right) \quad \text{Equation I.11.}$$

q_0 représente la quantité maximale de soluté pouvant s'adsorber.

- A long terme, c'est à dire lorsque $\frac{q}{q_0} \geq 0,7$, cette série converge vite et le premier terme prédomine. De ce fait, on obtient :

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s}{R_p^2} \cdot t\right) \quad \text{Equation I.12.}$$

Cette relation peut se linéariser sous la forme $\ln\left(1 - \frac{q(t)}{q_0}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(-\frac{\pi^2 D_s}{R_p^2}\right) \cdot t$, la pente

fournissant D_s et l'ordonnée à l'origine permettant de vérifier que le domaine d'application est correct.

- A court terme, lorsque $\frac{q}{q_0} \leq 0,3$, la série converge lentement et on obtient ;

$$\frac{q(t)}{q_0} = \left(\frac{6}{R_p} \cdot \sqrt{\frac{D_s}{\pi}}\right) \cdot \sqrt{t} \quad \text{Equation I.13.}$$

Aguwa et coll. (1984) ont utilisé la relation générale sous forme de série (équation I.11.) pour simuler l'adsorption du phénol et du *p*-chlorophénol sur des résines XAD2 et XAD4. Sur ce matériau, les valeurs obtenues de D_s sont de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les auteurs ont étudié de cette façon la dépendance de D_s en fonction de la concentration en phase solide.

Zhou (1992) a employé la même relation afin d'obtenir le D_s relatif à l'adsorption de 6 composés aromatiques sur le charbon actif en grain NC 60. Il a comparé les valeurs obtenues avec celles issues de l'équation empirique proposée par Hand et coll. (1983) dans le cadre

d'un réacteur parfaitement agité. Légèrement supérieures quand elles sont obtenues à partir l'équation I.11., les valeurs de D_s sont de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Qi et coll. (1994) ont incorporé la distribution de temps de séjour du CAP à l'équation I.11 pour un réacteur parfaitement agité continu. Ils obtiennent ainsi l'équation suivante :

$$q_\tau = KC_0^{1/n} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{m^2 (1 + \alpha m^2 \tau)} \right) \right] \text{ et } \alpha = \frac{\pi^2 D_s}{R_p^2} \quad \text{Equation I.14.}$$

τ étant le temps de séjour moyen du charbon. L'adsorption de l'atrazine sur CAP a été étudiée dans le cas d'une eau déionisée et en eau naturelle. Les auteurs obtiennent une valeur de $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en eau déionisée.

Plus récemment, Najm (1996) a développé un protocole basé sur l'équation I.11. afin d'obtenir le coefficient de diffusion superficielle, pour un réacteur piston et pour un réacteur parfaitement agité continu. Il s'est ainsi intéressé à l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol sur du CAP dans une eau souterraine et a obtenu des valeurs de D_s de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Traegner et coll. (1996) ont utilisé la relation I.11. en lui incorporant la distribution de la taille des grains du CAG et la distribution du temps de séjour du charbon au sein d'un réacteur parfaitement agité continu pour les deux phases. Les auteurs ont ainsi pu quantifier l'influence de la taille et de l'âge des particules dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène sur le Chemviron F400.

I.4.3.4. Diffusion poreuse limitant.

En prenant cette hypothèse, la vitesse d'adsorption est régie par la diffusivité poreuse D_p . L'équation bilan est donc (Ruthven, 1984 ; Tien, 1994) :

$$\boxed{\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_p r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)} \quad \text{Equation I.15.}$$

avec pour conditions limites : à $r = 0$, $\frac{\partial C}{\partial r} = 0$
 à $r = R_p$, $C = C_b$.
 pour conditions initiales : à $t = 0$ $C = C_0$ et $q = 0$.
 C et q sont en équilibre.

Ruthven (1984) présente une solution analytique dans le cas d'une isotherme linéaire, de pente K . L'équation I.15. est alors transformée en une équation similaire à la relation I.9.

$$(\varepsilon + \rho_a K) \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Equation I.16.}$$

La résolution analytique est conforme à celle de l'équation I.9. en remplaçant D_s par $\frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + \rho_a K}$

Les différentes relations présentées dans ce paragraphe, sous forme différentielle ou analytique, décrivent la cinétique de l'adsorption en corps pur, par l'intervention des coefficients de transfert de masse. En aucun cas, ces équations ne fournissent des indications relatives aux quantités maximales de soluté qu'il est possible d'adsorber. L'étude des équilibres isothermes d'adsorption (couramment désignés sous le nom d'isothermes) a pour objet de fournir de telles informations. Par la suite, d'autres modèles, regroupant la cinétique et les capacités maximales d'adsorption, seront présentés.

I.4.4. Equilibres isothermes d'adsorption en corps pur.

Les isothermes d'adsorption correspondent à l'état d'équilibre entre la concentration en phase liquide C_e et la concentration en phase solide q_e obtenu après un temps de contact supposé infini. Plusieurs relations mathématiques permettent de décrire ce palier et d'obtenir ainsi des informations quant à la quantité maximale de soluté qu'il est possible d'adsorber. Le tableau I.5. témoigne des nombreuses recherches dédiées aux isothermes et regroupe plusieurs de ces modèles. Nous nous contenterons de présenter les modèles les plus couramment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Les ouvrages de Al Duri (1996), Tien (1994) et Ruthven (1984) permettent d'approfondir la question des équilibres d'adsorption isothermes.

I.4.4.1. Modèle de Freundlich (1906).

L'isotherme de Freundlich décrit l'équilibre sur une surface hétérogène, sans association de molécules après leur adsorption. Son expression mathématique est la suivante :

$$q_e = KC_e^{1/n} \Leftrightarrow \ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equation I.17.}$$

Le coefficient K donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface (Al Duri, 1996). Bien que précis et très facile d'utilisation, ce modèle a l'inconvénient de ne pas prévoir de limite supérieure à la concentration en phase solide. Néanmoins, pour des milieux dilués (ce qui est le cas pour les pesticides dans l'eau), cette relation est très largement utilisée.

I.4.4.2. Modèle de Langmuir (1915).

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses d'une homogénéité de la surface, de l'existence de sites définis, de la non-interaction entre les molécules adsorbées et d'une adsorption en monocouche. Ce modèle est basé sur un double phénomène d'adsorption (constante de vitesse k_1) et de désorption (constante de vitesse k_2). La cinétique s'écrit donc

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C(q_m - q) - k_2 q$$

A l'équilibre, on obtient la relation mathématique suivante, dite de Langmuir

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \Leftrightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{Equation I.18.}$$

q_m représente la capacité maximale d'adsorption et b correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Cette équation a été modifiée par la suite pour donner lieu à l'équation dite de «Langmuir-Freundlich», qui est la suivante :

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1 + BC_e^\beta} \quad \text{Equation I.19.}$$

Ce type d'équation a été très étudié afin de décrire les isothermes sur une gamme étendue de concentration à l'équilibre (Redlich-Peterson (1959) avec $\alpha=1$, Radke et Prausnitz (1972a) avec $\beta=\alpha-1$, Fritz et Schundler (1974), Mathews et Weber (1977)).

Baudu (1990) propose une équation de Langmuir avec des coefficients q_m et b variables en fonction de C_e selon $q_m = q_{m0}C_e^u$ et $b = b_0C_e^v$. Il a ainsi abouti à une équation de type Langmuir étendue, avec $A = b_0q_{m0}$, $B = b_0$, $\alpha = 1+u+v$ et $\beta = 1+u$. Cette équation a permis de représenter les isothermes de plusieurs composés aromatiques pour une large gamme de concentration.

Mollah et Robinson (1996a) ont comparé les résultats obtenus par les modèles de Freundlich, de Langmuir et plusieurs équations de Langmuir étendues. En étudiant l'équilibre du pentachlorophénol, les auteurs obtiennent une meilleure modélisation avec l'équation proposée par Radke et Prausnitz (1972a).

De même, Zhou et coll. (1998) ont comparé les modèles de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson et Jossens-Myers pour la description des isothermes de six composés aromatiques. Sur une large gamme de concentrations, les modèles à 3 paramètres décrivent logiquement mieux l'équilibre que les modèles à 2 paramètres.

1.4.4.3. Autres modèles. (cf Tableau I.5.)

De nombreux autres modèles ont été développés et appliqués. Une grande partie d'entre eux repose sur des considérations thermodynamiques, élaborés initialement pour l'adsorption des gaz sur les solides et transposés par la suite dans le cas d'un système liquide-solide. C'est le cas notamment des modèles de Temkin, Hill-Boer, Kiselev, Elovich et Fowler-Guggenheim (cf tableau I.5.). Bouabane (1993) ainsi que Ferrandon et coll. (1995) ont plus particulièrement comparé ces différents modèles en travaillant sur des molécules organiques en solution aqueuse.

La théorie du potentiel, proposée initialement par Polanyi (1914) est utilisée non seulement pour corrélérer des données expérimentales, mais également pour prédire les isothermes. Cette théorie fait l'hypothèse que l'adsorption est due à des forces d'interactions à la surface de l'adsorbant. Ceci implique l'existence d'un potentiel d'adsorption ξ et d'un volume d'adsorption V_m au voisinage de la surface. Plusieurs relations ont été suggérées afin de relier ces deux grandeurs et d'établir ainsi des relations d'équilibre, notamment par Dubinin et Radushkevich (1947).

Plus récemment, des auteurs se sont intéressés à la description des équilibres isothermes d'adsorption non plus à partir des fondements physico-chimiques de l'adsorption, mais par le biais des réseaux de neurones. Ainsi Yang et coll. (1996) ont appliqué cette technique pour décrire l'équilibre de plusieurs solutés sur du CAG. De même, Brasquet et Le Cloirec (1999) ont utilisé cette technique pour étudier de façon statistique les isothermes de 368 composés organiques et déduire ainsi une relation structure-adsorbabilité.

Tableau I.5. Modèles d'équilibres isothermes d'adsorption en corps pur.

Auteurs	Equation	Linéarisation ou Résolution	Hypothèses principales	Références
Henry	$q_e = KC_e$		Solution infiniment diluée	
Freundlich (1906)	$q_e = KC_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	Physisorption - monocouche Surface hétérogène Pas d'association	Yonge et coll. (1985) Mollah et Robinson (1996). Zhou (1998)
Langmuir (1915)	$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \cdot \frac{1}{C_e}$	Sites localisés - monocouche Surface homogène Absence d'interaction latérale	Yonge et coll. (1985) Mollah et Robinson (1996). Zhou (1998) Iyer et Kunju (1992)
Harkins-Jura	$\ln C_e = A + B/q_e^2$			
Type Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1 + BC_e^\beta}$	Résolution numérique	Redlich Peterson (1959) $\alpha=1 \beta<1$ Radke Prausnitz (1972) $\beta=\alpha-1$ Fritz Schundler (1974) $\alpha \leq 1 \beta \leq 1$	Zhou (1998). Ganguly et Goswami (1996). Mollah et Robinson (1996a). Baudu (1990).
Jossens-Meyers (1978)	$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p)$	Résolution numérique	Surface hétérogène Variation de la chaleur d'adsorption	Zhou (1998)
Brunnaur-Emmet-Teller (1938)	$q_e = \frac{q_m \chi}{(1-\chi)[1 + (\alpha-1)\chi]}, \chi = C_e/C_s$	$\frac{\chi}{(1-\chi)q_m} = \frac{1}{q_m} + \frac{\alpha-1}{q_m} \chi$	Multicouche	
Toth (1971)	$q_e = Aq_m C_e / (B + C_e^t)^{1/t}$	Résolution numérique		
Waber et Van Vliet (1979)	$C_e = a q_e^{(bq_e^c+d)}$	Résolution numérique	Développement empirique	Van Vliet et coll. (1980)
Temkin (1945)	$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e)$	$\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0) + \frac{RT}{\Delta Q} \ln(C_e)$	Interactions latérales possibles Variation de la chaleur d'adsorption – Surface hétérogène	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Hill-Boer (1946-1953)	$K_1 C_e = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{K_2 \Theta}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{C_e(1-\Theta)}{\Theta}\right) - \frac{\Theta}{1-\Theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2 \Theta}{RT}$	Interaction entre les solutés	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Kiselev (1958)	$K_1 C_e = \frac{\Theta}{(1-\Theta) \cdot (1 + \Theta K_2)}$	$\frac{1}{1-\Theta C_e} = \frac{K_1}{\Theta} + K_1 K_2$	Monocouche	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Elovich (1962)	$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = KC_e \exp(-\Theta)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(Kq_m) - \frac{q_e}{q_m}$	Multicouche Evolution des sites selon le taux de recouvrement	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Fowler-Guggenheim (1965)	$K_1 C_e = \frac{\Theta}{(1-\Theta)} \exp\left(\frac{2\Theta K_2}{RT}\right)$	$\ln \frac{C_e(1-\Theta)}{\Theta} = -\ln K_1 + \frac{2\Theta K_2}{RT}$	Interaction entre les adsorbats $K_2 < 0$ attraction $K_2 > 0$ répulsion	Bouabane (1993) Ferrandon et coll. (1995).
Polanyi (1914) Dubinin (1947)	$V_a = q_e V_m = f\left(\frac{RT}{V_m k} \cdot \ln \frac{C_s}{C_e}\right)$		Théorie du potentiel	Choma et Jaroniec (1991). Dabrowski et coll. (1993)

I.5. L'ADSORPTION EN COMPETITION.

L'ensemble des modèles présentés précédemment décrit l'adsorption d'un soluté unique. Dans le cas d'une solution contenant plusieurs solutés, le problème de la compétition entre ces composés susceptibles d'être adsorbés va entrer en jeu, tant au niveau de la cinétique qu'au niveau des équilibres isothermes. Ceci sera notamment le cas lors de l'adsorption d'un pesticide dissous dans une eau naturelle.

Al-Duri (1996) fait l'inventaire des causes qui sont à l'origine d'une modification du comportement d'un système multicomposé. Il en distingue 4 principales :

- Les interactions entre les adsorbats, provenant d'une éventuelle différence de leurs propriétés physico-chimiques.
- Les modifications de capacité d'adsorption, causées par la diminution de la surface disponible pour chacun des adsorbats.
- L'irréversibilité due à la formation de liaisons covalentes au niveau des fonctions de surface lors d'une chimisorption. Ces liaisons résistent à la désorption et d'éventuels sites d'adsorption sont alors bloqués. Ceci peut se constater en vérifiant que les courbes d'équilibre d'adsorption et de désorption ne se superposent pas.
- L'effet de tamis moléculaire créé par la distribution poreuse, ce qui peut bloquer certains pores par des molécules relativement grosses et rendre ainsi certains sites d'adsorption inaccessibles.

I.5.1. Cinétiques de l'adsorption en compétition.

La théorie de l'adsorption préalablement exposée au chapitre I.4. permet, dans le cadre de la compétition entre plusieurs adsorbats potentiels, de décrire correctement la cinétique d'adsorption. La seule différence notable sera qu'il y aura autant d'équations de transfert de masse que de composés. C'est pour cela que l'indice i , variant de 1 à n_c , interviendra au niveau des équations cinétiques, n_c étant le nombre de composés.

Les équations cinétiques de base sont donc les suivantes :

- Transfert de masse externe :

$$\rho_a \frac{\partial q_{avg,i}}{\partial t} = k_{f,i} \mathcal{A} (C_{b,i} - C_{S,i}) = \frac{3 k_{f,i}}{R_p} (C_{b,i} - C_{S,i}) \quad \text{Equation I.20.}$$

- Diffusion superficielle :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) = D_{s,i} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad \text{Equation I.21.}$$

- Diffusion poreuse:

$$\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial q_i}{\partial t} = \epsilon \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{p,i} r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad \text{Equation I.22.}$$

Néanmoins, afin de transposer directement les équations cinétiques en corps pur à l'adsorption en compétition, les hypothèses suivantes doivent être effectuées (Al-Duri, 1996) :

- Les composés diffusent indépendamment et il n'y a pas de contre-diffusion, du fait de la dilution élevée.
- Les coefficients de diffusion intragranulaire et de transfert de masse externe sont supposés constants.
- L'effet de la compétition est principalement traduit par les équilibres isothermes d'adsorption.

I.5.2. Equilibres isothermes d'adsorption en compétition.

Plusieurs modèles d'équilibre ont été proposés pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés et évaluer la modification des capacités maximales d'adsorption. Tous ces modèles s'appuient sur les paramètres des isothermes d'équilibre en solution pure. Néanmoins on peut distinguer deux types d'isothermes en compétition : ceux qui découlent directement des isothermes en corps pur et la théorie de la solution adsorbée idéale (IAST). Ces modèles sont récapitulés dans le tableau I.6.

I.5.2.1. Modèles d'isothermes en compétition dérivés directement de modèles en corps pur.

La première catégorie de modèle d'équilibre d'adsorption en compétition découle directement des isothermes en corps purs. Il s'agit notamment des isothermes de Freundlich étendu, de Langmuir étendu, de Langmuir-Freundlich étendu (Liapis et Rippin, 1977).

• Equation de Freundlich étendue.

Cette équation qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développée et utilisée par Sheindorf et coll. (1981, 1982). Elle est de la forme suivante :

$$q_{ei} = K_i C_{ei} \left(\sum_{j=1}^{nc} a_{ij} C_{ej} \right)^{1/n_i} \quad \text{Equation I.23.}$$

Les auteurs ont appliqué avec succès cette équation pour des mélanges binaires et ternaire de phénol, *p*-bromophénol et benzènesulfonate de sodium. D'après De Kock et Van Deventer (1997), ce modèle est d'autant plus juste que les composés ont des caractéristiques proches (taille, structure ...). De plus, ces auteurs soulignent que ce modèle est particulièrement adapté dans le cas de surfaces très hétérogènes.

Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette relation est qu'elle nécessite un grand nombre d'expériences supplémentaires afin de déterminer les coefficients a_{ij} , caractéristiques de l'inhibition de l'adsorption du composé *i* par le composé *j*.

Fritz et Schlunder (1981) ont proposé de modifier cette relation d'équilibre. Ils obtiennent le système suivant dans le cas de 2 composés :

$$q_{e1} = \frac{K_1 C_{e1}^{n1+n11}}{C_{e1}^{n11} + K_{12} C_{e2}^{n12}} \quad \text{et} \quad q_{e2} = \frac{K_2 C_{e1}^{n2+n22}}{C_{e2}^{n22} + K_{21} C_{e1}^{n21}} \quad \text{Equations I.24.}$$

Les coefficients K_1 , K_2 , n_1 et n_2 sont les coefficients d'équilibre en corps pur, alors que les 6 coefficients K_{12} , K_{21} , n_{11} , n_{22} , n_{12} et n_{21} sont à déterminer expérimentalement.

Cette méthode a été reprise par Meghea et coll. (1994 et 1996) pour décrire les équilibres d'adsorption isothermes dans le cas des systèmes binaires phénol/*p*-nitrophénol, *p*-nitrophénol/*p*-chloroaniline et *p*-nitrophénol/*o*-crésol sur charbon actif en poudre. De même, Mc Kay et Al-Duri (1991b) ont utilisé avec succès cette relation pour décrire l'équilibre compétitif de colorants sur du charbon actif et de la tourbe.

Néanmoins, pour deux composés, le nombre de paramètres à déterminer expérimentalement est encore plus important que dans le cas de l'équation I.23., et les calculs pour plus de deux composés deviennent fastidieux (Larson et Tien, 1984).

• Equation de Langmuir étendue.

Cette équation a été proposée initialement par Butler et Ockrent (1930) et Markham et Benton (1931), pour des mélanges gazeux avant d'être étendue au cas des liquides. Cette équation se présente ainsi :

$$q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j C_{ej}} \quad \text{Equation I.25.}$$

q_{mi} et b_i étant les constantes de l'équilibre en corps pur, cette équation est facile d'emploi par rapport à d'autres modèles multicomposés. De Kock et Van Deventer (1997) notent que ce modèle est plus adapté à la description d'isothermes en compétition sur des surfaces homogènes. Tien (1994) propose un protocole de calcul afin d'obtenir les concentrations en phase liquide à l'équilibre en connaissant les concentrations en phase solide à l'équilibre. Celui-ci a notamment été utilisé par Goswami et coll. (1998).

Néanmoins, ce modèle est relativement peu précis (Tien, 1994). Ainsi Yen et Singer (1984) observent que le modèle compétitif de Langmuir ne décrit pas de façon totalement satisfaisante les équilibres de sept composés phénoliques. Cela est corroboré par Wang et Yang (1997), pour le même type de composés organiques.

• Equation de Langmuir-Freundlich étendue.

Tout comme dans le cas de l'adsorption en corps pur, plusieurs auteurs se sont intéressés à une modélisation des isothermes en compétition selon le modèle de Langmuir-Freundlich (Fritz et Schlünder, 1974). L'équation suivante est obtenue :

$$q_{ei} = \frac{A_i C_{ei}^{\alpha_i}}{1 + \sum_{j=1}^{nc} B_j C_{ej}^{\beta_{ij}}} \quad \text{Equation I.26.}$$

De même que pour le modèle de Langmuir étendu, Tien (1994) propose une démarche de calcul afin d'obtenir les C_{ei} à partir des q_{ei} .

L'équation la plus utilisée est celle qui correspond à l'isotherme de Redlich-Peterson, avec $\alpha_i=1$. McKay et Al-Duri (1991b) ont étudié l'adsorption compétitive de 3 colorants sur charbon actif à partir de cette relation. Wang et Yang (1997) se sont intéressés à l'équilibre des trois mélanges binaires constitués à partir du phénol, *p*-chlorophénol et *p*-nitrophénol. De

même, Goswami et coll. (1998) ont étudié l'équilibre d'adsorption entre l'acide acétique et l'acide formique. Ces auteurs ont montré à chaque fois la meilleure prédiction des isothermes à partir de l'équation de Langmuir-Freundlich étendue par rapport à l'équation de Langmuir étendue.

L'inconvénient majeur de ces modèles d'équilibre en compétition est qu'ils nécessitent des manipulations en compétition pour déterminer des coefficients additionnels. Le modèle suivant, qui repose sur des considérations thermodynamiques, a l'avantage de ne pas requérir de telles expériences.

I.5.2.2. La Théorie de la Solution Adsorbée Idéale (IAST).

La théorie de la solution adsorbée idéale (ou Ideal Adsorbed Solution Theory IAST) a été développée initialement par Myers et Prausnitz (1965) pour les mélanges gazeux, puis a été appliquée aux systèmes aqueux par Radke et Prausnitz (1972b). L'avantage de ce modèle est qu'il n'est pas basé sur un modèle d'isotherme en corps pur particulier, mais sur des fondements thermodynamiques. Par conséquent tous les modèles d'isotherme corps purs (Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich, Van Vliet, Jossens-Myers, ...) peuvent y être intégrés.

Cette approche est basée sur les hypothèses thermodynamiques suivantes :

- L'adsorbant est supposé thermodynamiquement inerte, c'est-à-dire que la variation de ses propriétés thermodynamiques (énergie interne par exemple) est négligeable tout au long de l'adsorption, effectuée à température constante.
- La surface disponible est invariante et équivalente pour tous les composés.
- La définition thermodynamique de l'adsorption, présentée par Gibbs, s'applique (Tien 1994; Ruthven 1984).
- La phase adsorbée constituée de n_c composés se comporte comme une solution idéale.

La théorie de la solution adsorbée idéale se traduit par un système de 6 équations, chacune d'elles étant présentée ci-dessous. L'annexe 2 (Gicquel, 1996) fournit le détail des calculs de l'approche thermodynamique.

① On définit q_T comme la somme des concentrations en phase solide. Par conséquent

$$q_T = \sum_{i=1}^{n_c} q_{ei} \quad \text{Equation I.27}$$

② On définit z_i , la fraction molaire de l'adsorbant i dans la phase adsorbée, de la façon suivante

$$z_i = \frac{q_{ei}}{q_T} \quad \text{Equation I.28.}$$

③ Le fait que la surface soit invariante et non sélective se traduit par l'équation suivante.

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i}{q_i^o} \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n_c} \frac{q_{ei}}{q_i^o} = 1 \quad \text{Equation I.29.}$$

④ La solution adsorbée se comporte comme une solution idéale. La concentration obéit donc à une loi de Raoult adaptée aux solutions aqueuses, soit

$$C_{ei} = z_i C_i^o(\pi_m) \quad \text{Equation I.30.}$$

La pression d'étalement π correspond à la diminution de la tension de surface à cause de la présence d'une phase adsorbée. C_i^o est la concentration en phase liquide en corps pur qui serait à l'origine de la même pression d'étalement que dans le mélange.

⑤ Comme cela vient d'être souligné, la pression d'étalement de la solution idéale π_i est supposée égale à π_m , la pression d'étalement du mélange. Les variables C_i^o et q_i^o sont associées à π_i . Cette dernière égalité fondamentale se traduit ainsi.

$$\pi_i(C_i^o) = \pi_m = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{C_i^o} \frac{q_i^o}{C_i^o} dC_i^o = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{q_i^o} \frac{d \ln C_i^o}{d \ln q_i^o} dq_i^o \quad \text{Equation I.31.}$$

⑥ Enfin, C_i^o et q_i^o sont en équilibre corps purs, selon une loi d'isotherme quelconque, soit :

$$q_i^o = f(C_i^o) \quad \text{Equation I.32.}$$

La figure I.6. illustre le principe de la théorie de la solution adsorbée idéale.

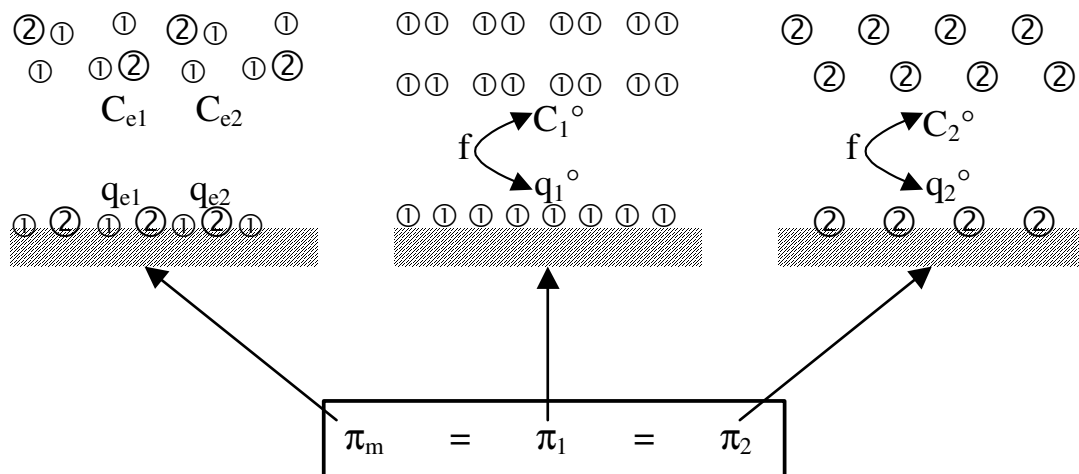


Figure I.6. Principe de l'IAST (adapté de Noll et coll., 1992).

Cette théorie a été utilisée par de nombreux chercheurs pour modéliser les équilibres d'adsorption compétitifs. Pour la grande majorité d'entre eux, l'IAST décrit mieux les équilibres en compétition que les modèles directement transposés des isothermes en corps pur. Yen et Singer (1984), à partir de l'étude de 7 systèmes binaires et de 3 systèmes ternaires à base de composés phénoliques, estiment que l'IAST décrit mieux les équilibres que le modèle de Langmuir étendu. Larson et Tien (1984), en travaillant sur les systèmes du phénol, *o*-crésol et 2,4-dichlorophénol, et Wang et Yang (1997), en étudiant les systèmes du

phénol, *p*-nitrophénol et *p*-chlorophénol, font le même constat. En outre, Goswami et coll. (1998) montrent que la description de l'équilibre compétitif de l'acide formique et de l'acide acétique est mieux décrit par l'IAST que par le modèle de Langmuir-Freundlich étendu.

Comme cela a déjà été précisé, la théorie de la solution adsorbée idéale permet d'incorporer n'importe quelle loi mathématique d'isotherme en corps pur. Néanmoins, l'incorporation de l'isotherme de Freundlich se révèle être la plus simple (cf. annexe 2). La relation, analytique, obtenue dans ce cas précis est la suivante

$$C_{ei} = \left(\frac{q_{ei}}{\sum_{j=1}^{nc} q_{ej}} \right) \left[\frac{\sum_{j=1}^{nc} n_j q_{ej}}{n_1 K_1} \right]^{n_i} \quad \text{Equation I.33.}$$

Ainsi, Fritz et Schlünder (1981), Yen et Singer (1984), Crittenden et coll. (1985a, 1985b), Sheintuch et Rebhun (1988), Baudu et coll. (1989), Smith (1991a), Qi et coll. (1994), Wang et Yang (1997), Goswami et coll. (1998) utilisent cette loi d'isotherme pour développer les équations de l'IAST.

Digiano et coll. (1978) considèrent que les *nc* composés en compétition comme un soluté hypothétique, décrit par la relation de Freundlich, avec les constantes *K'* et *n'* suivantes :

$$K' = \frac{\sum K_i}{nc} \quad \text{et} \quad n' = \frac{\sum n_i}{nc}$$

Les auteurs arrivent, après simplification, à la relation suivante

$$q_{ei} = K'^{(n'-1/n')} (K_i C_{ei}^{n_i})^{1/n'} \left(\sum \left(\frac{K_i}{K'} C_{ei}^{n_i} \right)^{1/n'} \right)^{n'-1} \quad \text{Equation I.34.}$$

D'autres auteurs ont incorporé des modèles d'isothermes différents. Ainsi Jossens et coll. (1978), Annesini et coll. (1987) et Sorial et coll. (1993a) utilisent le modèle de Jossens-Myers pour décrire avec succès les équilibres en compétition de nombreux composés organiques. Quant au modèle de Langmuir monocomposé, il est utilisé par Larson et Tien (1984). En outre, Smith (1991a) note que l'incorporation du modèle de Van Vliet permet de mieux décrire les équilibres compétitifs, notamment quand ce modèle est plus adapté en corps pur que le modèle de Freundlich.

La théorie de la solution adsorbée idéale décrit donc d'autant mieux les isothermes que le modèles en corps pur est précis et bien adapté au système considéré. Pour améliorer la précision des calculs de l'IAST, Fritz et Schlünder (1981) ont utilisé la représentation de Freundlich en tronçant l'isotherme en plusieurs "sous-isothermes" selon les gammes de concentration. Les auteurs ont ainsi décrit avec exactitude les équilibres compétitifs de 5 systèmes binaires. Cette approche a été suivie par Tien (1986), Yen et Singer (1984), Wang et Yang (1997) et Goswami et coll. (1998).

Le tableau I.6. résume les différentes modélisations généralement rencontrées afin de décrire les équilibres d'adsorption isotherme en compétition.

Tableau I.6. Modèles d'équilibres isothermes d'adsorption en compétition.

Nom	Relation	Références
Freundlich étendue	$q_{ei} = K_i C_{ei} \left(\sum_{j=1}^{nc} a_{ij} C_{ej} \right)^{1/n_i}$	Fritz et Schundler (1981) Sheindorf et coll. (1981, 1982) McKay et Al-Duri (1991) Meghea et coll. (1994,1996) Khan et coll. (1996) De Kock et Van Deventer (1997)
Langmuir étendue	$q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j C_{ej}}$	Larson et Tien (1984) Yen et Singer (1984) Khan et coll. (1996) Wang et Yang (1997) De Kock et Van Deventer (1997) Goswami et coll. (1998)
Langmuir-Freundlich étendue	$q_{ei} = \frac{A_i C_{ei}^{\alpha_i}}{1 + \sum_{j=1}^{nc} B_j C_{ej}^{\beta_j}}$	Wang et Yang (1997) Goswami et coll. (1998)
I.A.S.T.	$\pi_m = \pi_i (C_i^0) = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0$ $q_T = \sum_{i=1}^N q_i \quad z_i = \frac{q_i}{q_T}$ $q_i^0 = f(C_i^0) \quad C_i = z_i C_i^0(\pi) \quad \frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{q_i^0}$	Myers et Prausnitz (1965) Radke et Prausnitz (1972) Yen et Singer (1984) Larson et Tien (1984). Baudu et coll. (1989) Qi et coll. (1994) Prados et coll. (1994) Gicquel (1996) Wang et Yang (1997) Goswami et coll. (1998) Graham et coll. (2000)

I.5.2.3. Autres modèles.

D'autres modèles d'équilibres isothermes en compétition existent, mais sont moins employés. La simplification proposée par Digiano et coll. (1978) a été reprise par Yonge et Keinath (1986) afin de développer la théorie de la solution adsorbée non idéale. Un coefficient η_i a été introduit afin de rendre compte de la non-idéalité de la solution. Ce coefficient dépend des caractéristiques physico-chimiques du composé (solubilité, hydrophobicité, ...). L'équation I.34. devient alors

$$q_{ei} = K^{(n'-1/n')} \left(\frac{K_i}{\eta_i} C_{ei}^{n_i} \right)^{1/n'} \left(\sum \left(\frac{K_i / \eta_i}{K'} C_{ei}^{n_i} \right)^{1/n'} \right)^{n'-1} \quad \text{Equation I.35.}$$

avec $K' = \frac{\sum K_i / \eta_i}{nc}$ et $n' = \frac{\sum n_i}{nc}$

La théorie de la solution vacante repose sur un solvant hypothétique appelé «vacance», dans lequel les phases liquide et adsorbée sont considérées comme des solutions d'adsorbat. La vacance est une entité imaginaire vide, qui occupe les espaces d'adsorption susceptibles d'être remplis par les adsorbats. Un mélange binaire devient ainsi ternaire. Cette théorie est généralement appliquée aux mélanges gazeux (Suwanayuen et Danner, 1980).

La théorie du potentiel peut également être étendue aux mélanges. Comme l'IAST, cette théorie suppose que les adsorbats se comportent de manière idéale dans la phase adsorbée et que la loi de Raoult est applicable. L'espace d'adsorption occupé par le mélange correspond à celui du même composé s'il était seul à la concentration du mélange. Des développements récents de cette théorie ont été réalisés (Moon et Tien, 1993 ; Rudzinski et coll., 1995).

I.5.3. La Matière Organique Naturelle (MON), compétiteur de l'adsorption des pesticides en eau naturelle.

L'adsorption d'un pesticide en eau naturelle fait appel à des phénomènes de compétition, du fait de la présence concomitante de la matière organique naturelle (MON). Quel que soit le modèle retenu afin de modéliser l'adsorption en compétition, il est indispensable de disposer au minimum des paramètres d'équilibre des solutés. Si cela peut s'obtenir aisément lorsqu'il s'agit de composés bien définis, il est plus difficile de caractériser la MON.

I.5.3.1. Définition et caractérisation de la Matière Organique Naturelle.

Chaque eau brute utilisée pour la préparation d'eau potable contient de nombreuses substances organiques naturelles, très diverses, regroupées sous le nom de Matière Organique Naturelle. Issues principalement de la décomposition des végétaux et des micro-organismes, ces substances sont en quantité totale beaucoup plus importante que les micropolluants, de l'ordre du mg.L^{-1} .

Dans la pratique, la Matière Organique Naturelle, très hétérogène, est appréciée par des paramètres globaux, peu spécifiques, tels que :

- le Carbone Organique Total (C.O.T.),
- le Carbone Organique Dissous (C.O.D.),
- le Carbone Organique Particulaire (C.O.P.),
- le Carbone Organique Dissous Biodégradable (C.O.D.B.),
- la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.),
- l'oxydabilité au permanganate de potassium,
- l'absorption UV à 254nm, caractéristique des composés aromatiques.

Ces différents paramètres sont issus d'analyses assez robustes et bien maîtrisées. Ils sont par conséquent très utilisés afin d'apprécier rapidement les variations de la MON, la qualité de l'eau et l'efficacité d'un traitement. Ils ne permettent cependant pas d'avoir des informations précises quant à la composition détaillée de la MON.

La composition de cette Matière Organique Naturelle est très hétérogène. Thurman (1985) distingue 5 groupes principaux de composés organiques à savoir les substances humiques (regroupant les acides humiques et les acides fulviques), les acides carboxyliques,

les acides aminés, les hydrates de carbone et les hydrocarbures. Il faut noter que la majorité de la MON provient des substances humiques, soit 50% environ du C.O.D. (Croué et coll., 1993).

Les substances humiques sont de type macromoléculaire, correspondant à des ensembles complexes formés de polyphénols très substitués, éventuellement combinés à des polypeptides et des acides aminés. Ces substances humiques sont donc susceptibles de complexer les micropolluants, organiques ou minéraux.

Il est possible de fractionner la MON par adsorption et désorption sur des résines XAD4 et XAD8 (Martin-Mousset et coll., 1997 ; Legube et coll., 1998). Les composés sont alors classés selon leur hydrophobicité. On distingue de cette façon :

- Les substances hydrophobes, séparées en hydrophobes acides (essentiellement les acides fulviques qui représentent 40-50% du COD et les acides humiques correspondant à 5-10%) et hydrophobes neutres (5 à 10% du COD).
- Les substances hydrophiles acides (environ 20% du COD), basiques (5% du COD) et neutres (15% du COD).
- Les substances hydrophiles non retenues, pour 5% environ du COD.

Le fractionnement de la MON peut également être effectué grâce à des filtrations successives sur membranes, afin de classer les composés selon leur taille moléculaire et ainsi obtenir leur masse moléculaire apparente. On estime ainsi que la masse moléculaire apparente des acides humiques est de 3000 à 100000 daltons et de 500 à 2000 daltons pour les acides fulviques.

Le dernier type de fractionnement est basé sur la biodégradabilité des molécules. On différencie alors une fraction facilement biodégradable ou assimilable (constituée de protéines, d'acides nucléiques et de sucres) et une fraction difficilement biodégradable (constituée de lignine, d'acides gras, d'acides humiques et fulviques) (Yvinec et coll., 1991).

1.5.3.2. Effet compétiteur de la Matière Organique Naturelle.

De nombreux travaux prouvent que la présence de MON diminue notablement les capacités d'adsorption des micropolluants sur charbon actif. Un exemple en est donné à la figure I.7, provenant des travaux de Gicquel (1996).

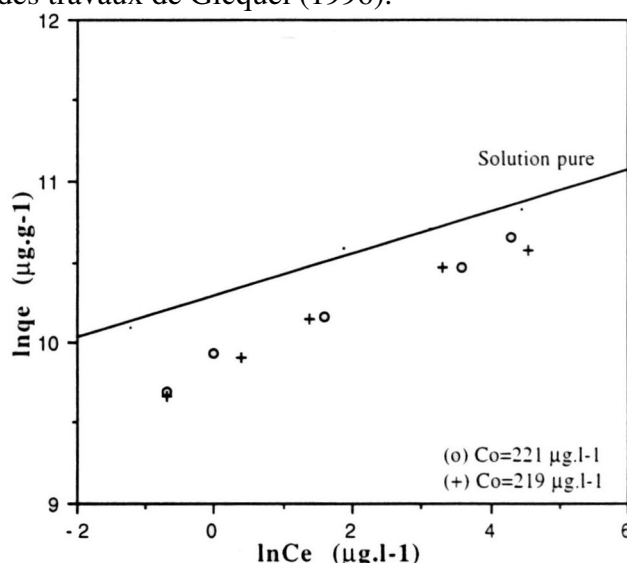


Figure I.7. Isotherme de l'atrazine sur F400 en présence de MON (Gicquel, 1996).

Le tableau I.7 présente quelques coefficients de Freundlich relatifs à l'adsorption de l'atrazine et du diuron contenus dans une eau naturelle. Ces coefficients ont été obtenus en travaillant comme si l'eau naturelle était de l'eau ultra-pure. Par conséquent, ils ne sont utilisables que dans les conditions expérimentales précisées par les auteurs (origine de l'eau, concentration initiale ...). Néanmoins, ces coefficients reflètent bien l'impact de la MON sur l'adsorption des pesticides.

Tableau I.7. Effet de la MON sur les coefficients d'équilibre de Freundlich.

Pesticide	Eau (COT)	$K \text{ (mg.g}^{-1}\text{).(mg.L}^{-1}\text{)}^{-1/n}$	1/n	Références
Atrazine	EUP	215,7	0,43	Gicquel et coll. (1997)
	EN (3,6 mg.L ⁻¹)	71,2	0,29	Gicquel et coll. (1997)
	EN (3,5 mg.L ⁻¹)	72,9	0,25	Gicquel et coll. (1997)
	EN (3,5 mg.L ⁻¹)	159,0	0,46	Gicquel et coll. (1997)
	EN (3,3 mg.L ⁻¹)	172,4	0,39	Gicquel et coll. (1997)
	EN (5,4 mg.L ⁻¹)	60,8	0,29	Gicquel et coll. (1997)
Atrazine	EUP	237,2	0,24	Raveau et Baudu (1998)
	EN (0,4 mg.L ⁻¹)	189,3	0,21	Raveau et Baudu (1998)
	EN (1,2 mg.L ⁻¹)	134,0	0,24	Raveau et Baudu (1998)
Diuron	EUP	465,1	0,40	Raveau et Baudu (1998)
	EN (0,4 mg.L ⁻¹)	277,2	0,18	Raveau et Baudu (1998)

(EUP : Eau Ultra Pure ; EN :Eau Naturelle)

Speth et Miltner (1990) ont publié les coefficients de Freundlich en corps pur et en eau naturelle pour 58 composés organiques synthétiques, parmi lesquels 18 pesticides. Les résultats confirment la réduction de la capacité d'adsorption des micropolluants en présence de matière organique naturelle.

Smith (1991a) en travaillant sur l'adsorption du lindane, du *p*-dichlorobenzène et de trichloroéthylène en présence de MON, estime que la diminution et la variabilité des effets observés proviennent des trois types d'interactions possibles : soluté-MON, soluté-charbon et charbon-MON.

L'Hopitault et Pommery (1982) soulignent la tendance des substances humiques à former des complexes avec les micropolluants. De ce fait, les propriétés d'adsorption des pesticides sont généralement altérées. Ainsi Ayele et coll. (1993) ont suggéré que la compétition entre l'atrazine et la MON ne se fait pas au niveau des sites d'adsorption. Les auteurs envisagent plutôt la formation d'un complexe entre les substances humiques et le pesticide, ce complexe étant moins adsorbable que la molécule initiale. Le pesticide sera donc d'autant mieux éliminé en station de potabilisation que la teneur en substances humiques est faible.

Les interactions entre MON et pesticide semblent dépendre grandement de l'origine et de la nature des substances humiques. Dans le cas de l'atrazine, Ayele et coll. (1993) montrent que les acides fulviques diminuent davantage les capacités d'adsorption que les acides humiques. Les auteurs notent également que les acides fulviques extraits de l'eau interfèrent plus que ceux qui sont extraits de sols.

La compétition directe, au niveau des sites d'adsorption disponibles, entre le pesticide et les matières organiques ayant une grande affinité avec le charbon, peut également expliquer la réduction des capacités d'adsorption. Newcombe et coll. (1993) ont d'ailleurs montré que

l'adsorption de matières humiques se traduit par une diminution de la surface disponible. La composition de la matière organique a, lors d'une compétition directe, une grande influence. Smith (1991a) note qu'un COT de 25 mg.L⁻¹ d'une eau contenant des acides humiques interfère beaucoup plus qu'un COT de 120 mg.L⁻¹ d'une eau de ruissellement. Selon les travaux de Müller et coll. (1996), c'est à la fois la concentration et l'adsorbabilité de la MON qui influencent la compétition avec le pesticide. La MON qui est bien adsorbée réduit particulièrement les capacités d'adsorption des micropolluants. D'éventuels effets stériques et/ou électrostatiques peuvent également entrer en jeu (Bouabane, 1993).

Le préchargement du charbon actif en MON a également pour effet de contrecarrer l'adsorption des pesticides, de façon moins directe que la compétition au niveau des sites (Lebeau et coll., 1999). Carter et coll. (1992) ont montré que les substances humiques sont susceptibles de bloquer les pores les plus gros, et d'empêcher ainsi l'accès du réseau microporeux au pesticide. Ce phénomène est généralement connu sous le nom de «fouling» (Weingartener et coll. 1997). Pelekani et Snoeyink (1999) ont testé des toiles de charbon actif dont la répartition poreuse est bien définie. Les auteurs ont ainsi constaté que lorsque les pores sont assez larges pour accepter le micropolluant, mais trop étroits pour accepter la MON, le blocage des pores est le phénomène dominant. Lorsque les pores sont assez larges pour accepter à la fois la MON et le pesticide, c'est la compétition directe au niveau des sites d'adsorption qui est le mécanisme de compétition prépondérant.

Le rôle de la concentration initiale en pesticide est important. En effet, Najm et coll. (1991) montrent que la concentration initiale en trichlorophénol a une grande influence sur la compétition de la MON. La capacité d'adsorption chute de 70% quand la concentration initiale passe de 492 à 22,5 µg.L⁻¹. Le même effet a été noté lors de l'étude des équilibres d'adsorption isothermes de l'atrazine en eau naturelle par Gicquel (1996). De même, Baldauf (1993) note que l'isotherme de co-adsorption du métazachlor est influencée par la concentration initiale en molécules actives. Pour des concentrations plus fréquemment rencontrées dans l'environnement, Haist-Gulde et coll. (1993) ont observé une diminution de 70% de la capacité d'adsorption de l'atrazine quand sa concentration initiale passe de 3,1 à 0,4 µg.L⁻¹.

Certaines études concluent que l'élimination des micropolluants est indépendante de leur concentration initiale. Knappe et coll. (1998) le notent dans le cas de l'atrazine ou du 2-méthylisobornéol en présence de MON compétitive, quelle que soit la dose de CAP. Néanmoins, les auteurs soulignent que cela est vrai tant que l'on travaille à l'état de traces. De même, les travaux de Graham et coll. (2000) sur l'adsorption du 2-méthylisobornéol et du geosmin en présence dans une eau naturelle montrent que la concentration initiale en micropolluant n'a pas d'effet sur leur élimination. Cependant, les auteurs travaillent à des concentrations de l'ordre du ng.L⁻¹ et ne font varier les concentrations initiales que d'un facteur 3.

Il est difficile d'affirmer que la baisse des performances du charbon actif en présence de matière organique provient précisément de telles ou telles interactions. Plutôt qu'une unique cause, c'est probablement davantage la combinaison des différents phénomènes exposés qui conduit à cette compétition. La modélisation de l'impact de la MON s'avère par conséquent indispensable afin d'évaluer quantitativement son impact.

I.5.3.3. Modélisation de l'impact de la Matière Organique Naturelle.

Modéliser l'influence de la matrice hétérogène que constitue la M.O.N., afin de l'insérer ultérieurement dans une modélisation globale de l'adsorption, est une grande difficulté. Plusieurs approches ont été proposées.

La première méthode consiste à utiliser les caractérisations globales décrites au paragraphe précédent, notamment le Carbone Organique Total et le Carbone Organique dissous. Les isothermes sont donc effectuées en terme de COT et les cinétiques consistent en un suivi de ce paramètre (Randtke et Snoeyink, 1983). A ce sujet, Crittenden et coll. (1985a) ont étudié les isothermes de six composés organo-chlorés pour 3 charbons actifs différents. Puis, les auteurs ont modélisé le mélange de l'ensemble des composés à partir soit du COT, soit du XOT (organohalogénés totaux). Ils ont ainsi obtenu une représentation satisfaisante de l'équilibre du mélange des composés.

Très pratique, cette approche n'est néanmoins justifiable que si tous les composés de la MON ont le même type de comportement par rapport au charbon actif, ce qui est loin d'être le cas (Sheintuch et Rebhun, 1988).

Une méthode consiste à diviser la MON en 2 ou 3 groupes, chacun d'eux ayant des constantes d'adsorption différentes. Chaque groupe est alors traité comme un composé à part entière, appelé «composé fictif». Le nombre de ces composés dépend de l'allure de l'isotherme globale en eau naturelle. Un exemple est donné à la figure I.8. d'après les travaux de Smith (1994). Cette méthode s'applique donc aux isothermes dont les courbes ont des points d'inflexions ou des ruptures de pente très marqués (Sheintuch et Rebhun, 1988). Frick et Sontheimer (1983) ont élaboré cette méthode.

Crittenden et coll. (1985b) représentent la matière organique en 1 ou 2 composés fictifs. En comparant les isothermes du micropolluant en solution pure et en eau naturelle, les coefficients d'équilibre de ces composés fictifs sont obtenus. Les auteurs ont ensuite incorporé les paramètres d'équilibre en corps purs des composés fictifs à la théorie de la solution adsorbée idéale.

Smith (1994) a étudié l'équilibre d'adsorption de la MON d'une eau naturelle. L'isotherme obtenue expérimentalement est présentée à la figure I.8. A partir de l'allure de l'isotherme, l'auteur a obtenu 3 fractions : une non adsorbable, une faiblement adsorbable et une fortement adsorbable.

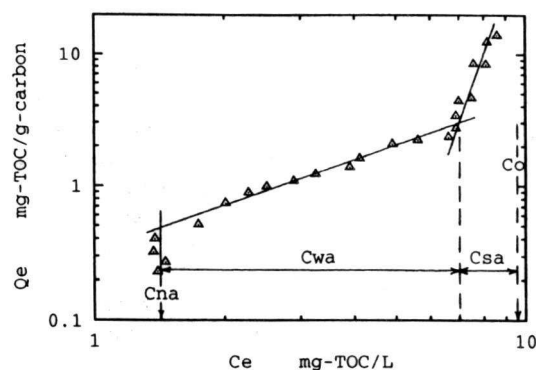


Figure I.8. Exemple de division de la MON en plusieurs composés à partir de l'isotherme. (Smith, 1994)

Smith (1994) a alors utilisé les deux dernières fractions en tant que composés fictifs et les a intégrées à l'IAST. L'étude a également été menée avec une eau contenant un extrait de

matière humique et une eau provenant d'un puits situé sur une décharge municipale. L'auteur a alors retenu respectivement 3 et 4 composés fictifs. Une difficulté notable de cette méthode est l'obtention des constantes d'équilibres pour tous les composés fictifs.

Enfin, la dernière approche est l'utilisation d'un composé fictif unique, généralement appelé EBC (pour Equivalent Background Compound). Cette méthode a été initialement présentée par Najm et coll. (1991). Le problème de l'adsorption compétitive entre le pesticide et la Matière Organique Naturelle est alors ramené à une coadsorption de 2 composés : le pesticide et l'EBC. Les caractéristiques de l'EBC (paramètres d'équilibre et concentration initiale) sont déterminées par l'ampleur de l'effet compétitif de la MON sur le polluant étudié. Pour cela, des isothermes en eau ultra-pure et en eau naturelle sont effectuées.

Najm et coll. (1991), en incorporant le principe de l'EBC à l'IAST, ont prédit avec succès l'équilibre d'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol en eau naturelle. Qi et coll. (1994) ont utilisé la même démarche pour la modélisation de l'équilibre de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence d'une eau naturelle. De même, Prados et coll. (1994) ont étudié l'adsorption de l'atrazine contenue dans l'eau de la Seine sur charbon actif.

Gicquel (1996) a étudié l'adsorption du même pesticide sur 5 eaux naturelles différentes et 4 charbons actifs couramment utilisés en usine de potabilisation. Afin de prédire les performances des charbons actifs, l'auteur a également incorporé le principe de l'EBC à l'IAST. En outre, un protocole expérimental simple et rapide a été mis au point. Celui-ci prévoit d'effectuer des isothermes du pesticide en eau ultra-pure, en eau naturelle et en eau naturelle diluée, au demi et au quart.

Knappe et coll. (1998) ont utilisé la même approche pour modéliser les équilibres de l'atrazine et du méthyl-2-isobornéol sur deux CAP Pica en eau naturelle tandis que Graham et coll. (2000) ont, de cette façon, étudié l'adsorption du méthyl-2-isobornéol et du geosmin en présence de MON. Notons que l'ensemble de ces auteurs a utilisé la représentation de Freundlich afin d'obtenir les paramètres d'équilibre en corps pur, avant de les incorporer à l'IAST.

I.6. LES REACTEURS D'ADSORPTION.

Après avoir fourni quelques précisions au sujet des cinétiques extra et intragranulaire, des équilibres d'adsorption et de la compétition due à la présence de matière organique naturelle, la dernière étape avant d'obtenir un modèle global d'adsorption est la caractérisation des écoulements au sein du réacteur d'adsorption. On distingue en général, 4 types d'adsorbants, à savoir le réacteur parfaitement agité (RPA) discontinu, le réacteur parfaitement agité continu, le lit fixe et le lit fluidisé.

I.6.1. Réacteur Parfaitement Agité discontinu.

L'exemple de ce type de réacteur est une cuve agitée dans laquelle on charge au départ une quantité donnée de matière et qu'on laisse ensuite évoluer en fonction du temps. Il n'y a donc ni de flux d'entrée, ni de flux de sortie. Par définition, la concentration est égale en tout point du réacteur. Ce réacteur est bien souvent connu sous le nom de réacteur «batch» ou réacteur fermé uniforme (Villiermaux, 1993). Son schéma de principe est illustré à la figure I.9.

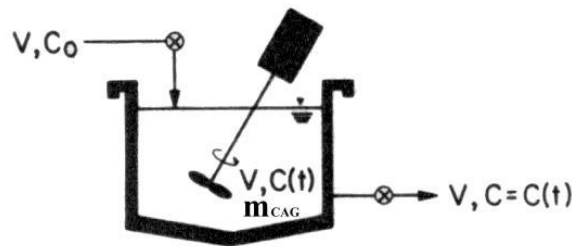


Figure I.9. Réacteur parfaitement agité discontinu (adapté de Weber, 1984).

Le bilan du réacteur se réduit à production = accumulation, ce qui se traduit dans le cas de l'adsorption

$$m_{CA}(q - q_0) = V (C_0 - C) \quad \text{Equation I.36.}$$

Avec m_{CA} , la masse de charbon actif
 V , le volume du réacteur
 C , la concentration en phase liquide
 C_0 , la concentration initiale en phase liquide
 q , la concentration en phase solide
 q_0 , la concentration initiale en phase solide.

Finalement, en supposant $q_0=0$ et utilisant la dose de charbon actif $w = m_{CA}/V$, on obtient le bilan classique d'un réacteur parfaitement agité discontinu d'adsorption :

$$C_0 - C(t) = w q(t) \quad \text{Equation I.37.}$$

Du fait de la simplicité de son bilan et de sa mise en œuvre, le RPA discontinu est généralement utilisé en recherche afin de déterminer de façon aisée les paramètres d'équilibre ou de cinétique.

I.6.2. Réacteur Parfaitement Agité continu.

Comme le RPA discontinu, ce réacteur se caractérise par une composition et un état instantanés parfaitement uniformes dans tout le volume. Par contre, il comporte un débit d'entrée et de sortie, noté F (Villiermaux, 1993). Ce réacteur est bien souvent connu sous le nom de CSTR (pour Continuous Stirred Tank Reactor) (Villiermaux, 1993). Son principe est donné à la figure I.10.

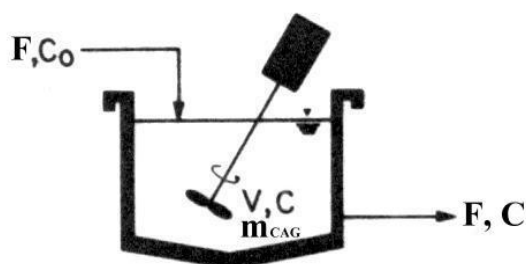


Figure I.10. Réacteur parfaitement agité continu phase liquide (adapté de Weber, 1984).

Le bilan général d'un tel réacteur est le suivant :

$$FC_0 = FC + m_{CAG} \frac{dq}{dt} + V \frac{dC}{dt} \quad \text{Equation I.38.}$$

Avec F , le débit de la phase liquide.

Cette équation a été obtenue en supposant qu'il n'y a pas d'alimentation de charbon actif. Si tel n'est pas le cas, il est nécessaire d'incorporer le bilan du charbon aux calculs. Dans ce cas, le réacteur se présente comme indiqué à la figure I.11.

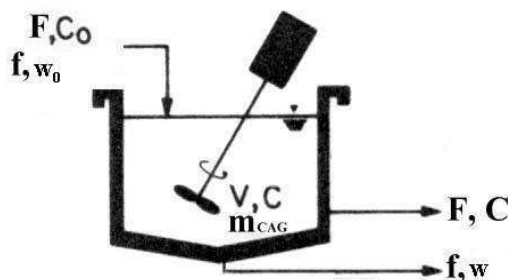


Figure I.11. RPA continu phase liquide et phase solide.

Les bilans s'écrivent alors ainsi en régime non stationnaire :

$$\begin{cases} \text{Pesticide} & FC_0 = (F + f) \cdot \bar{C} + f \cdot w \cdot \bar{q} + V \cdot w \cdot \left\langle \frac{d\bar{q}}{dt} \right\rangle + V \cdot \frac{dC}{dt} \\ \text{Charbon} & f \cdot w_0 = f \cdot w + V \cdot \frac{dw}{dt} \end{cases} \quad \text{Equation I.39.}$$

Avec f , le débit de charbon actif.

En régime permanent, on a $w = w_0$, donc $V \frac{dw}{dt} = 0$

\bar{q} correspond à la quantité moyenne de pesticide adsorbé par unité de masse de charbon actif. Traegner et coll. (1996) précisent dans leur étude que la distribution normalisée de l'âge du charbon au sein d'un RPA continu est de la forme :

$$E(\tau) = \frac{\exp(-\tau/\bar{\tau})}{\bar{\tau}} \text{ avec l'âge moyen des particules } \bar{\tau} = \frac{m_{\text{CAG}}}{f w_0}$$

I.6.3. Lit fixe.

Il s'agit du réacteur le plus fréquemment mis en place, notamment lors de l'étape d'affinage final en potabilisation. Ce réacteur est généralement modélisé par le principe du réacteur piston. Dans ce type de réacteur, le mélange réactionnel progresse dans le réacteur par tranches successives et parallèles, n'échangeant pas de matière, à la manière d'un piston dans un cylindre. Ce réacteur est souvent dénommé «plug flow reactor» (Villiermaux, 1993).

Néanmoins, dans un lit, la succession des séparations et des réunions des filets de fluides interstitiels produit une dispersion aléatoire, caractérisée par une dispersion axiale et une dispersion radiale. (Villiermaux, 1993). L'influence de la dispersion radiale étant moindre que celle de la dispersion axiale, seule la dispersion axiale est généralement prise en compte. Le modèle qui découle de cette dispersion est généralement connu sous le nom de réacteur piston à dispersion axiale.

La figure I.12. présente la progression du front d'adsorption au sein du réacteur en fonction du temps. On note la présence d'une zone de saturation (S), qui s'étend progressivement et d'une zone d'adsorption (A), active, dans laquelle le transfert de masse se déroule. Parallèlement, la courbe dite «courbe de percée», qui représente la concentration de pesticide en sortie du lit est tracée.

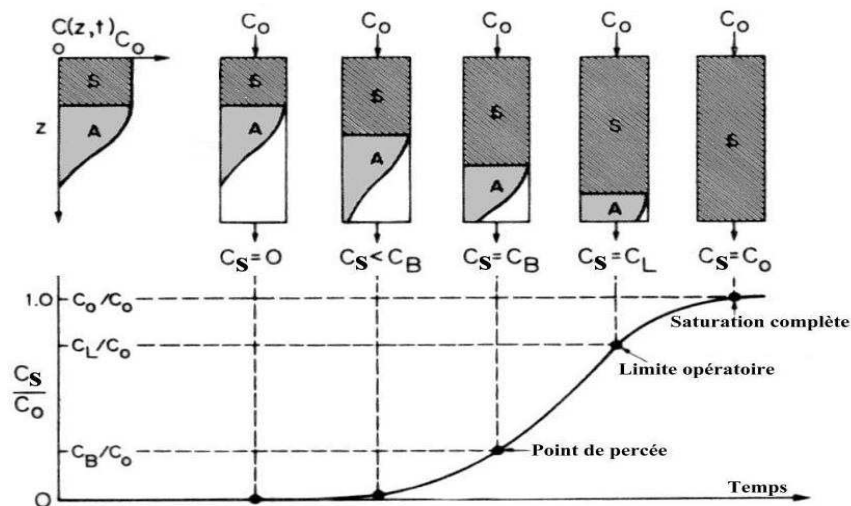


Figure I.12. Courbe de percée et évolution du front d'adsorption (adapté de Weber, 1984).

Dans le cas de la potabilisation, limite opératoire et point de percée sont confondus au niveau de la concentration maximale admissible de $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$.

La figure I.13. présente schématiquement une couche élémentaire d'un lit fixe, afin d'établir l'équation bilan du réacteur, ϵ_b étant l'indice de vide du lit.

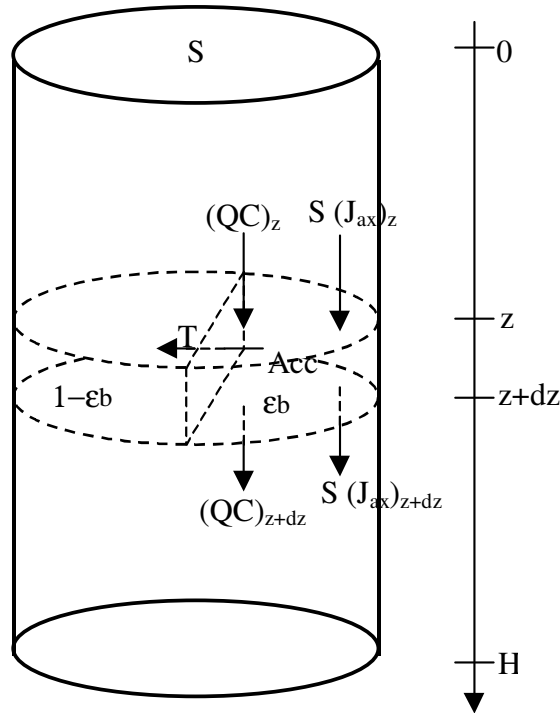


Figure I.13. Bilan sur une couche élémentaire d'un lit fixe d'adsorption.

Le bilan s'écrit de façon littérale de la façon suivante :

$$[\text{Accumulation}] = \left[\begin{array}{c} \text{Entrée par} \\ \text{convection} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Sortie par} \\ \text{convection} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Entrée par} \\ \text{diffusion} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Sortie par} \\ \text{diffusion} \end{array} \right] + [\text{Adsorption}].$$

On suppose que les particules de charbon actif sont sphériques, qu'il n'y a pas de variation du débit due aux particules et que la dispersion axiale suit une loi de Fick et est constante le long du lit (Tien, 1994).

En considérant les expressions suivantes :

- le flux d'entrée : $J_z = (vC)_z - \left(D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right)_z$,
- le flux de sortie : $J_{z+dz} = (vC)_{z+dz} - \left(D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+dz}$,
- l'accumulation : $A = \frac{\partial C}{\partial t}$,
- le transfert de phase liquide vers la phase solide T, qui dépend du choix de l'étape élémentaire limitante au niveau de la particule de charbon actif (cf. paragraphe I.4.3.)

on obtient l'équation bilan suivante :

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + T = 0} \quad \text{Equation I.40.}$$

Avec v , la vitesse intersticielle.
 D_L , le coefficient de diffusion axiale.

Avec	pour conditions initiales	à $t = 0$ et $z \in]0, H]$:	$C = 0$
		à $t = 0$ et $z \in [0, H]$:	$q = 0$
	pour conditions limites	à $t \geq 0$ et $z = H$:	$\frac{\partial C}{\partial z} = 0$
		à $t \geq 0$ et $z = 0$:	$C = C_0$

Dans notre cas, le réacteur est dit fermé-ouvert, étant donné qu'il n'y a pas de dispersion à l'entrée, mais que celle-ci est présente à la sortie du lit (Villiermaux, 1993).

Il existe quelques corrélations semi-empiriques permettant d'évaluer le coefficient de diffusion axiale. Wakao et coll. (1974) ont proposé l'expression suivante :

$$\frac{D_L}{2vR_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D_{mol}}{2vR_p} \right) + \frac{1}{2} = \frac{20}{Re \cdot Sc} + \frac{1}{2} .$$

Slaney et Bhamidimarri (1998) ont utilisé la formule proposée initialement par Fried (1975) :

$$D_L = D_{mol} \left[0,67 + 0,5(Re \cdot Sc)^{1,2} \right] .$$

I.6.4. Lit fluidisé.

Lorsqu'on augmente la vitesse d'un liquide circulant dans le sens ascendant à travers un lit de particules, on observe une mise en suspension des grains. C'est le phénomène de fluidisation. Dans ce cas, la dispersion ne peut être négligée (Villiermaux, 1993).

Le bilan d'un lit fluidisé est le suivant (Tien, 1996)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{3 \tilde{N}}{4\pi R_p^3} = 0 \quad \text{Equation I.41.}$$

La détermination de \tilde{N} , le flux moyen de transfert de la phase liquide à la phase solide, requiert la connaissance du mouvement de chaque grain dans le lit fluidisé (Tien, 1994).

Les deux réacteurs d'adsorption les plus fréquemment rencontrés sont le réacteur parfaitement agité discontinu et le lit fixe. Le premier type de réacteur a été retenu dans la suite de notre étude afin d'obtenir les coefficients d'équilibres et de cinétiques d'adsorption. Le second correspond à la modélisation finale de l'adsorption d'un pesticide en eau naturelle dans un lit filtrant granulaire, tel qu'il existe sur un site de potabilisation.

I.7.CONCLUSION : MODELES GLOBAUX D'ADSORPTION.

I.7.1. Modèles globaux d'adsorption.

Plusieurs modèles d'adsorption ont été utilisés dans la littérature. Les premiers modèles sont descriptifs tandis que les seconds, établis à partir des équations présentées dans les chapitres précédents, sont des modèles globaux. On entend par modèle global d'adsorption un modèle capable d'intégrer les différents aspects de l'adsorption présentés à la figure I.3. Il s'agit en effet de résoudre simultanément les équations décrivant les cinétiques extra et intragranulaire, les équilibres isothermes, la compétition éventuelle et le bilan du réacteur considéré.

I.7.1.1. Modèles d'Adams-Bohart et de Clark.

- Modèle d'Adams Bohart (1920).

Le modèle d'Adams Bohart a été un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grain (Sahel et Ferrandon-Dussart, 1993). Les bilans dans la phase liquide et dans la phase solide sont respectivement :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{k}{U_0} qC \quad \text{et} \quad \frac{\partial q}{\partial t} = -kqC \quad \text{Equation I.42.}$$

Avec k , la constante cinétique d'adsorption,
 U_0 , la vitesse en fût libre.

La combinaison et la résolution des 2 bilans conduisent à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_S} - 1\right) = \frac{k q_m H}{U_0} - k C_0 t \quad \text{Equation I.43.}$$

Avec q_m , la capacité d'adsorption,
 H , la hauteur du lit,
 C_0 , la concentration du soluté en entrée,
 C_S , la concentration du soluté en sortie.

A partir de cette équation, le temps de percée t_p est généralement obtenu sous la forme :

$$t_p = \frac{q_m}{C_0 U_0} (H - H_0) \quad \text{Equation I.44.}$$

Avec $H_0 = \frac{U_0}{k q_m} \ln\left(\frac{C_0}{C_S} - 1\right)$, l'épaisseur critique.

L'équation d'Adams Bohart est connue sous le nom d'équation logistique, qui s'écrit :

$$\frac{C_S}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k q_m H}{U_0} - k C_0 t\right]} \quad \text{Equation I.45.}$$

Cette fonction représente une courbe symétrique, de forme sigmoïdale. Les courbes de percée des filtres de CAG n'étant pas toujours parfaitement symétriques, Clark et coll. (1986) ont incorporé à la fonction logistique précédente les paramètres de l'isotherme, modélisée selon la représentation de Freundlich.

• Modèle de Clark (1986).

Le modèle de Clark a été élaboré à partir du bilan massique sur un élément de colonne et sur la totalité du réacteur. Les équations respectives sont :

$$J = U_0 \frac{dC}{dz} = K_T (C - C_e) \quad \text{et} \quad U_0 C_0 = U q_e \quad \text{Equation I.46.}$$

Avec J , vitesse de transfert par unité de volume du réacteur,
 U_0 , la vitesse en fût libre,
 U , la vitesse de transfert du soluté pour maintenir l'équilibre dans l'ensemble du lit,
 K_T , le coefficient de transfert de masse global,
 C_e , la concentration en phase liquide à l'équilibre,
 q_e , la concentration en phase solide à l'équilibre.

En outre, Clark fait intervenir la relation de Freundlich $q_e = K C_e^{1/n}$.

La combinaison de ces équations conduit à la relation caractéristique du modèle de Clark, également dénommée fonction logistique généralisée :

$$\frac{C_S}{C_0} = \left[\frac{1}{1 - A e^{-rt}} \right]^{1/n-1} \quad \text{Equation I.47.}$$

Avec $A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right) e^{r t_p}$ et $r = \frac{K_T}{U_0} \frac{dz}{dt} (n-1)$.

En connaissant les coefficients A et r et à partir de cette formule, il est également possible de calculer respectivement le temps de percée t_p , la capacité d'adsorption et la constante de transfert de masse.

$$t_p = \frac{\ln A - \ln \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_p^{n-1}} - 1 \right)}{r} \quad \text{Equation I.48.}$$

$$q_m = \frac{Q C_0}{m_{CAG}} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{1}{(1 + A e^{-rt})^{1/n-1}} \right) dt \quad \text{Equation I.49.}$$

$$K_T = \frac{r U_0}{(n-1)U} \quad \text{Equation I.50.}$$

Le modèle de Clark a été couramment utilisé pour la modélisation de l'adsorption sur un lit de charbon actif (Sahel, 1993 ; Sahel et Ferrandon-Dusart, 1993 ; Bendeddouche, 1994 ; Duran-Moreno, 1997).

Malgré leur simplicité, les deux modèles d'Adams Bohart et de Clark ne prennent pas en compte toutes les composantes de la théorie de l'adsorption, tant au niveau des équilibres que de la cinétique. Des modèles plus sophistiqués ont donc été élaborés afin de rendre compte de l'ensemble des phénomènes.

I.7.1.2. Modèle basé sur la théorie de l'adsorption : HSDM.

En théorie, ce type de modèle repose sur l'utilisation des équations cinétiques décrites au paragraphe I.4.3. Il tient compte :

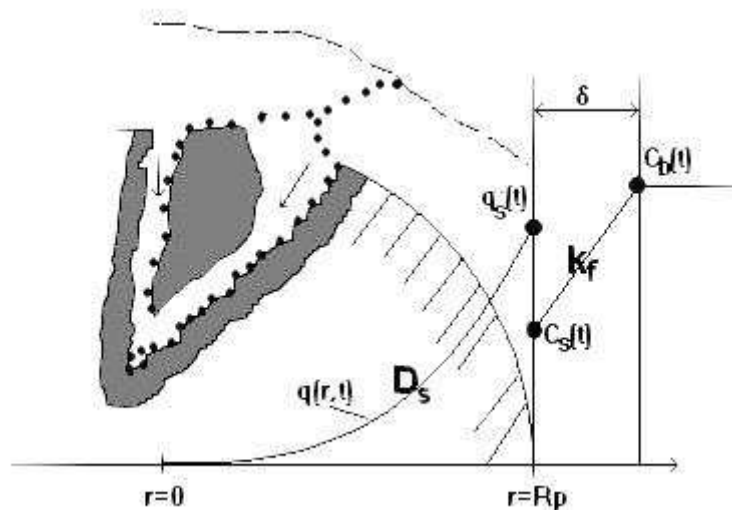
- de la cinétique d'adsorption, en faisant intervenir les coefficients k_f , D_s et D_p ,
- de l'équilibre d'adsorption isotherme,
- de la compétition,
- du bilan du réacteur considéré.

Cependant, pour la plupart des auteurs, l'effet de la diffusion superficielle est majoritaire par rapport à celui de la diffusion poreuse. Komiyama et Smith (1974) estiment que l'impact de la diffusion superficielle est 20 fois plus important que celui de la diffusion poreuse. De même, Moon et Lee (1983), en étudiant l'adsorption du phénol, du *p*-chlorophénol et du *p*-nitrophénol, estiment que la diffusion de surface contribue davantage au transfert de matière, et ce d'autant plus que la solution est faiblement concentrée.

C'est pour cela qu'un modèle ne prenant en compte que les paramètres k_f et D_s a été développé initialement par Rosen (1952), puis repris par Weber et Chakravorti (1974). Il s'agit du modèle de la diffusion de surface homogène ou HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model). Cette modélisation est basée sur :

- Le bilan massique dans le réacteur considéré.
- Le transfert extragranulaire, qui est assuré par le transfert de masse externe (k_f).
- Le transfert intragranulaire, qui est assuré par la diffusion superficielle (D_s).
- La continuité entre le flux "externe" et le flux "interne" au niveau de la surface du grain.
- L'équilibre entre quantité adsorbée et concentration liquide à l'interface solide/liquide.
- La sphéricité et l'homogénéité du grain d'adsorbant.

La figure I.14. résume les principales hypothèses du modèle HSDM.



ERROR: stackunderflow
OFFENDING COMMAND: ~

STACK:

REACTEUR PARFAITEMENT AGITE

REACTEUR PISTON DISPERSION

$$\frac{dC_{b,i}}{dt} = -w \frac{dq_{avg,i}}{dt} \text{ avec } q_{avg,i} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q_i(r,t) r^2 dr$$

**BILAN DU
REACTEUR**

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} + \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{3k_{f,i}}{R_p} (C_i - C_{s,i}) = 0$$

HSDM

(Cinétique)

$$\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right)$$

Diffusion
Superficielle

$$\frac{\partial q_i(z,r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i(z,r,t)}{\partial r} \right)$$

$$\rho_a D_{s,i} \frac{\partial q_i(r=R_p,t)}{\partial r} = k_{f,i} (C_{b,i} - C_{s,i})$$

Continuité du flux
à la surface du grain

$$\rho_a D_{s,i} \frac{\partial q_i(z,r=R_p,t)}{\partial r} = k_{f,i} (C_i - C_{s,i})$$

$$q_{s,i} = f(C_{s,j})$$

Equilibre à la
surface du grain

$$q_{s,i} = f(C_{s,j})$$

IAST + EBC

(Equilibre)

$$\pi_m = \pi_i(C_i^0) = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0$$

$$q_T = \sum_{i=1}^N q_i \quad z_i = \frac{q_i}{q_T}$$

$$q_i^0 = f(C_i^0) \quad C_i = z_i C_i^0(\pi) \quad \frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{q_i^0}$$

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

II.1. LES PRODUITS UTILISES.

II.1.1. Les charbons actifs.

Deux charbons actifs en grain commerciaux et d'un usage courant en potabilisation ont été utilisés lors des expérimentations. Il s'agit du Chemviron Filtrasorb 400 (généralement connu sous le nom de F400) et du Pica Picactif TE60 (couramment dénommé TE60). Pour ces deux charbons actifs, le tableau II.1. cite les principales caractéristiques, dont la plupart ont été fournies par le laboratoire Sciences de l'Eau et de l'Environnement de l'Université de Limoges.

Tableau II.1. Caractéristiques des charbons actifs étudiés.

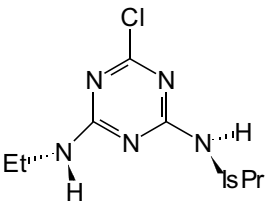
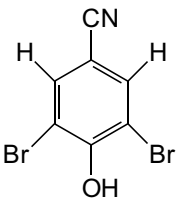
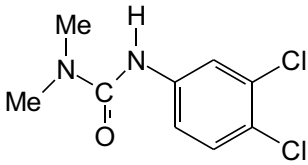
Caractéristiques	F400	TE60
Origine	Fossile	Noix de coco
Activation	Physique	Physique
Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)	750	730
Diamètre moyen (mm)	0,91	1,15
Coefficient d'uniformité	1,61	1,44
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	1200	1153
Volume moyen poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,58	0,46
Diamètre poreux (Å)	9,2	6,6
Potentiel zêta (mV) (pH=5,5)	-15	-32
Fonctions de surface acides (meq.g ⁻¹)	0,379	0,368
Fonctions de surface basiques (meq.g ⁻¹)	0,308	0,420
Adsorption du phénol K (mg.g ⁻¹).(mg.L ⁻¹) ^{-1/n}	40,4	60,9
n	2,94	3,33

Avant toute manipulation, les charbons actifs sont rincés plusieurs fois à l'eau ultra-pure, puis maintenus dans un bain d'eau ultra-pure pendant au minimum 4 heures. Ces opérations sont effectuées afin d'enlever les fines et de désorber certains composés, tels que les métaux ou les alcalins éventuellement présents. Les charbons sont alors séchés à l'étuve à 105°C pendant une nuit. Finalement, les charbons sont conservés dans un dessiccateur sous vide. Randtke et Snoeyink (1983) fournissent des précieux détails quant au choix et à la préparation du charbon actif.

II.1.2. Les pesticides.

Trois pesticides ont été impliqués dans les différentes expériences. Il s'agit de l'atrazine (ou 2-chloro-6-ethylamino-4-isopropylamino-1,3,5-s-triazine), du bromoxynil (ou 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile) et du diuron (ou 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthylurée). Le tableau II.2. présente les structures moléculaires de ces trois pesticides.

Tableau II.2. Structure moléculaire des pesticides étudiés.

Nom	Atrazine	Bromoxynil	Diuron
Famille	s-triazine	Benzonitrile	Urée substituée
Structure			

La raison du choix de ces molécules cibles est double. Tout d'abord, ces pesticides sont non seulement couramment utilisés, mais ils sont également fréquemment rencontrés dans les eaux naturelles. Ils sont par conséquent assez bien documentés, notamment en ce qui concerne l'atrazine et le diuron. D'autre part, leur appartenance à des familles différentes de pesticide est susceptible d'induire des comportements différents vis-à-vis des charbons.

Les solutions de pesticides sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 10 mg.L⁻¹. Pour obtenir cette solution mère, 10 mg environ de composé sont dissous dans l'eau ultra-pure, sous agitation magnétique à l'obscurité pendant 72 heures. Passé ce délai, la solution est filtrée (filtres Millipore[®] Millex HV25 0,45µm) afin d'éliminer toute particule non dissoute, puis titrée. La solution mère ainsi obtenue est conservée au frais.

II.1.3. Les eaux.

Deux eaux différentes sont utilisées lors des manipulations. La première est couramment nommée eau ultra-pure. Elle provient d'un purificateur Millipore[®] Elix[®] 5. L'eau brute subit successivement :

- un prétraitement afin de retenir les particules et éliminer le chlore éventuellement présent,
- une osmose inverse,
- une électrodéionisation.

L'eau ainsi obtenue a un COT mesuré de 0,10 mg.L⁻¹.

La deuxième eau est une eau naturelle souterraine, provenant de l'usine de potabilisation de la Groussinière (Le Theil de Bretagne - Ille et Vilaine). Cette eau est prélevée après un premier traitement de déferisation par oxydation à l'air comprimé. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont consignées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de la Groussinière

Caractéristique	Valeur
pH	6,4 - 7,8
TA (méq.L ⁻¹)	0
TAC (méq.L ⁻¹)	0,6
COT (mgC.L ⁻¹)	1,0 - 1,4
O ₂ dissous (mg.L ⁻¹)	5,2 - 7,8
[atrazine] (µg.L ⁻¹)	0,3 - 0,5
[diuron] (µg.L ⁻¹)	<0,05 - 0,1
[bromoxynil] (µg.L ⁻¹)	< L.D.

II.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

II.2.1. Equilibres isothermes d'adsorption en corps purs.

Les équilibres d'adsorption isothermes sont effectués avec du charbon actif en grain réduit en poudre. Le montage nécessaire à la conduite de ces isothermes est présenté figure II.1.

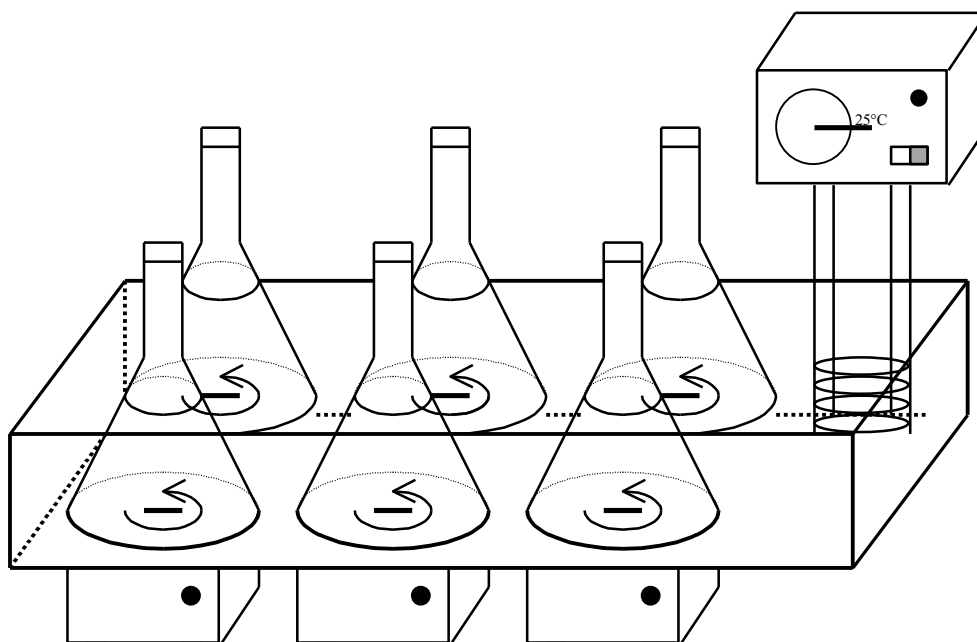


Figure II.1. Montage expérimental des équilibres isothermes d'adsorption.

Des quantités croissantes de charbon actif, pesées avec précision, sont introduites dans 4 erlenmeyers de 2,5 L. 2 L de solution de pesticide en eau ultra-pure, de concentration initiale connue, sont alors ajoutés dans chaque erlenmeyer. Ceux-ci sont bouchés, mis sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution et maintenus à une température de 25°C grâce à un bain thermostaté. Après 5 jours d'agitation, les concentrations résiduelles en phase liquide sont analysées et les concentrations en phase solide sont déduites du bilan massique. Randkte et Snoeyink (1983) fournissent de nombreuses informations relatives à la conduite des isothermes.

Pour chaque pesticide, deux séries de manipulations sont effectuées à partir de 2 concentrations initiales différentes (environ 300 et 600 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). En outre, pour chaque test, un erlenmeyer sans charbon actif est utilisé en tant que témoin.

II.2.2. Equilibres isothermes d'adsorption en compétition.

La méthodologie élaborée par Gicquel (1996) afin d'obtenir les coefficients du composé fictif a été suivie. Celle-ci repose sur les équations présentées par Crittenden et coll. (1985), Najm et coll. (1991) et Knappe et coll. (1998). Ce protocole consiste à effectuer :

- Une isotherme du pesticide en eau ultra-pure
- Une isotherme du pesticide en eau naturelle
- Une isotherme du pesticide en eau naturelle diluée au demi avec de l'eau ultra-pure.

Le même dispositif que celui décrit précédemment pour les composés en corps purs est utilisé. Néanmoins, les isothermes sont menées avec cinq points et un témoin, avec une seule concentration initiale.

II.2.3. Cinétiques d'adsorption en corps purs.

Pour être dans les conditions d'écriture de l'équation du bilan massique, le réacteur utilisé doit être parfaitement agité. Afin de s'approcher au maximum du concept du R.P.A., différents procédés sont utilisables (Hand et coll., 1983) : réacteur discontinu agité, réacteur Carberry, colonne différentielle d'adsorption (Noll et coll., 1992). Cette dernière technique a été retenue en tant que dispositif expérimental et son schéma de principe est présenté à la figure II.2.

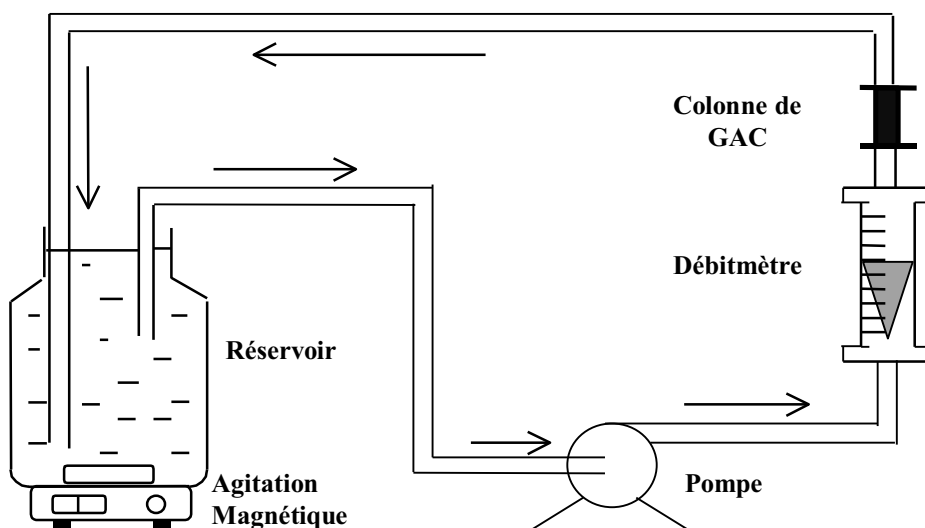


Figure II.2. Schéma de principe de la colonne différentielle d'adsorption (DCBR).

Une solution de pesticide contenue dans le réservoir est mise en contact, par l'intermédiaire d'une pompe, avec le charbon actif en grain qui se trouve dans une petite colonne. Après contact, la solution est alors renvoyée vers le réservoir. Des échantillons sont régulièrement prélevés au sein du réservoir, puis analysés afin de déterminer la concentration résiduelle en pesticide et obtenir ainsi la cinétique d'élimination du composé cible. La manipulation dure de 3 à 5 jours.

La concentration initiale en pesticide est d'environ $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le volume total de la solution est de 5 L et le débit est fixé à 100 L.h^{-1} pour la grande majorité des manipulations, ce qui est contrôlé grâce au débitmètre. Le circuit étant fermé, la solution contenue dans le réservoir est renouvelée 20 fois en une heure. La colonne, dont le diamètre interne est de 8 mm, est remplie de 100 mg de CAG. Le charbon actif en grain a fait l'objet d'une étude granulométrique. La fraction majoritaire, à savoir celle qui correspond à un diamètre compris entre 1,00 et 1,25 mm, a été retenue pour ce type de manipulation.

Le réservoir, la colonne et le débitmètre sont en verre. La pompe est une pompe à membrane, en acier inoxydable et PTFE, tandis que les tuyaux sont en polyamide. Ces

matériaux ont été choisis afin d'éviter toute adsorption interférente, susceptible d'altérer les résultats. L'ensemble de l'unité est maintenu à l'obscurité.

Pour chaque expérience, environ 20 échantillons, de 5 mL chacun, sont prélevés afin d'être analysés. Par conséquent, le volume total prélevé correspond à environ 2%, ce qui est négligeable et ne provoque pas d'enrichissement significatif en adsorbant.

Outre le fait précédemment souligné que ce dispositif s'approche au maximum du concept du réacteur parfaitement agité, il permet également un contrôle du transfert de masse externe. En effet, pour les dispositifs classiques d'adsorption, il est possible de déduire la valeur du coefficient de transfert de masse externe à partir des premières minutes d'adsorption (Zhou, 1992 ; Walker and Weatherley, 1999 ; Ganguly and Goswamy, 1996). Cependant, des difficultés, dues au choix du premier intervalle de temps ou aux erreurs expérimentales en début de manipulation, peuvent apparaître. Avec le système du DCBR, le CAG est disposé comme un lit, et, par conséquent, la valeur du k_f peut se déduire de façon plus fiable à partir des corrélations semi-empiriques classiques. Pour ce calcul, Hand et coll. (1983) préconisent l'usage de la corrélation de Wakao et Funazkri (1978).

De plus, l'influence du coefficient de transfert de masse externe peut être minimisée en augmentant le débit. Le nombre de Biot compare le transfert de masse externe initial pour un adsorbant non chargé à une estimation de la diffusion superficielle initiale pour un grain sans couche externe (Noll et coll., 1992 ; Roy et coll., 1993). En d'autres termes, la vitesse du transfert de masse externe la plus grande possible est comparée à la vitesse de diffusion superficielle la plus élevée concevable. Ce nombre sans dimension est le suivant :

$$\text{Biot} = \frac{k_f R_p C_0}{D_s \rho_a q_{e0}}$$

Traegner and Suidan (1989a et b) notent les trois cas fondamentaux suivants :

- Biot $\gg 100$: la diffusion de surface est toujours l'étape cinétique limitante et régit donc la cinétique d'adsorption. Les résultats de la simulation sont donc très sensibles aux variations de D_s et insensibles aux variations de k_f . Ces conditions ne sont pas acceptables pour déterminer le coefficient de transfert de masse externe à partir de données expérimentales.

- Biot $\ll 1$: le transfert de masse externe impose sa loi cinétique, les résultats sont donc sensibles à k_f et insensibles à D_s . De telles expériences ne contiennent aucune information relative au coefficient de diffusion superficielle.

- Biot $\in [1;100]$: les 2 mécanismes de transfert sont d'égale importance et le modèle est donc sensible aux variations des 2 coefficients.

Par conséquent, grâce à ce dispositif, il est possible de réduire l'influence du transfert de masse en augmentant le débit et de le contrôler en vérifiant que le nombre de Biot n'est pas inférieur à 1.

II.2.4. Cinétiques d'adsorption en compétition.

Les cinétiques d'adsorption en compétition sont effectuées de la même façon que les cinétiques d'adsorption en corps purs. La seule différence notable est que la solution mère de pesticide est diluée dans l'eau naturelle de la Groussinière et non dans l'eau ultra-pure.

Pour ces manipulations, nous nous sommes attachés à mesurer quotidiennement le C.O.T.

II.2.5. Dispositifs de filtration sur CAG en continu.

II.2.5.1 Microcolonne en continu.

Le premier type de dispositif de filtration sur charbon actif en grain est une microcolonne, alimentée en continu. Son schéma de principe est fourni à la figure II.3 et ses caractéristiques sont consignées au tableau II.4.

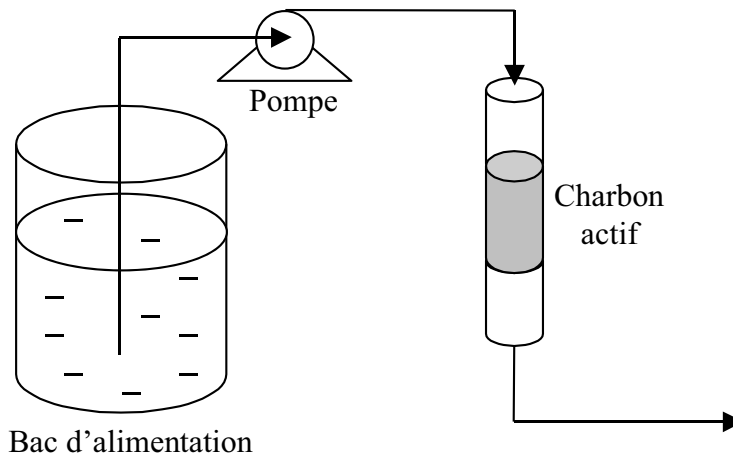


Figure II.3. Schéma de principe de la microcolonne de charbon actif en grain.

La microcolonne, remplie de charbon, est alimentée par un courant descendant par l'intermédiaire d'une pompe. Des échantillons sont prélevés à l'entrée et à la sortie de la microcolonne, puis analysés. La courbe de percée est alors tracée.

Tableau II.4. Paramètres de dimensionnement de la microcolonne.

Q (L.h ⁻¹)	D _{colonne} (m)	H (m)	D _{CAG} (m)
0,4	3.10 ⁻³	3.10 ⁻²	250-315.10 ⁻⁶

Il faut noter que cette colonne respecte les conditions classiques suivantes :

$$\frac{D_{\text{colonne}}}{D_{\text{CAG}}} \geq 10 \quad \text{et} \quad \frac{H}{D_{\text{colonne}}} \geq 10$$

Ce système de microcolonne a été utilisé afin de valider le logiciel de simulation d'adsorption d'un pesticide sur lit filtrant granulaire.

II.2.5.2. Pilote de la Groussinière

Le second système de filtration en continu correspond au pilote conçu et mis en place sur le site de la Groussinière par l'Institut d'Analyses et d'Essais du Centre-Ouest (IANESCO), dans le cadre de l'étude inter Agences de l'Eau. Entre autres, ce pilote comportait une colonne de charbon F400 et une colonne de charbon TE60.

La figure II.4. présente le schéma de principe du pilote, tandis que le tableau II.5. fournit les dimensions des colonnes.

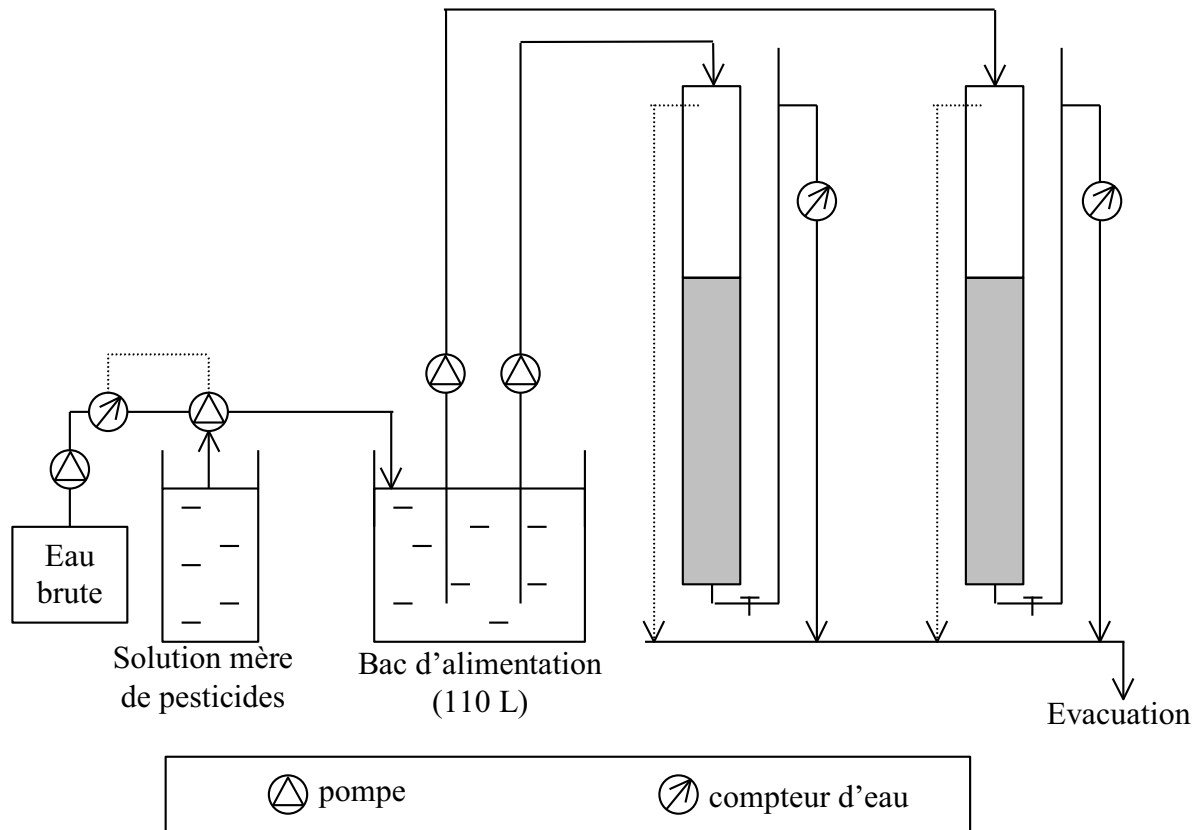


Figure II.4. Schéma de principe du pilote de la Groussinière.

L'eau brute est dopée par ajout d'une solution mère de pesticide. Cet ajout se fait par l'intermédiaire d'une pompe doseuse assujettie au débit de l'eau brute. L'eau brute dopée en pesticide est alors stockée dans le bac d'alimentation avant d'être mise en contact sur le charbon actif en grain contenu dans les colonnes. Ces colonnes sont en verre et mesurent 3 mètres de haut, afin d'effectuer les lavages et d'anticiper la perte de charge inhérente à la filtration.

Tableau II.5. Paramètres de dimensionnement des colonnes du pilote de la Groussinière.

Q (L.h ⁻¹)	D _{colonne} (m)	H (m)
20	5.10 ⁻²	0,88

Les résultats fournis par IANESCO seront utilisés afin de tester notre logiciel de simulation de l'adsorption d'un pesticide en présence de Matière Organique Naturelle sur lit de Charbon Actif en Grain.

II.3. METHODES ANALYTIQUES.

II.3.1. Dosage des pesticides.

Les concentrations des pesticides sont analysées par Chromatographie Liquide à Haute Performance (ou H.P.L.C.) couplée à un détecteur UV-visible à barrette de diodes. Tous les échantillons sont filtrés avant injection (filtres Millipore[®] Millex HV25 0,45µm).

La chaîne H.P.L.C. Waters[®] est composée des éléments suivants:

- Pompe et module de contrôle 600.
- Injecteur automatique 717 (boucle d'injection de 50µL).
- Colonne de garde.
- Colonne C18 Symmetry[®] (d.p. 5 µm ; longueur 250 mm ; d.i. 4.6 mm) pour l'atrazine et le diuron ou colonne CN Nucleosyl[®] (d.p. 10 µm ; longueur 250 mm ; d.i. 4.6 mm) pour le bromoxynil.
- Détecteur UV-visible à barrette de diodes 996.
- Logiciel Millenium[®] 2000.

Les analyses sont effectuées avec un solvant eau/acétonitrile de qualité analytique, dégazé grâce à un flux d'hélium (débit 20 mL.min⁻¹). Le tableau II.6. présente les principales conditions d'analyses.

Tableau II.6. Conditions d'analyses des pesticides.

Caractéristiques	Atrazine	Bromoxynil	Diuron
Longueur d'onde (nm)	220	288	245
Composition de l'éluant (% v/v)	55/45	70/30	55/45
Débit (ml.min ⁻¹)	0.8	0.7	0.8
Temps de rétention (min)	13.0	2.7	12.5
Limite de détection directe (µg.L ⁻¹)	5	7	5
Précision analytique (%)	± 2,6	± 2,9	± 3,1

L'étalonnage est assuré par une gamme étalon (5, 10, 25, 50, 100, 250 et 500 µg.L⁻¹). Cette gamme est préparée à partir d'une solution mère, obtenue par dissolution d'environ exactement 10 mg de pesticide dans 20 mL d'acétonitrile de qualité analytique, puis complétée à 1 L de solution par de l'eau ultra-pure.

II.3.2. Mesure du Carbone Organique Total.

La teneur en Carbone Organique Total est mesurée par à un COTmètre OI-Analytical[®] modèle 1010, muni d'un injecteur automatique modèle 1051 et du logiciel d'acquisition et de traitement des données WinTOC. Le principe repose sur une oxydation de la matière organique à chaud (80°C). Le dioxyde de carbone ainsi libéré est alors analysé par un détecteur infrarouge non dispersif.

La séquence d'analyse est la suivante :

- Injection de 200 μL d'acide orthophosphorique à 10% pour analyse du C.I.T.
Temps de réaction : 2 minutes. Temps de détection : 1 minute.
- Injection de 1000 μL de persulfate de sodium à 100g.L^{-1} pour analyse du C.O.T.
Temps de réaction : 2,5 minutes. Temps de détection : 1,5 minutes.

L'étalonnage du COTmètre se fait avec une solution d'hydrogénophthalate de potassium à 10 mg.L^{-1} de carbone. Cette solution est préparée pour chaque analyse par dilution dans l'eau ultra-pure d'une solution mère à 400 mg.L^{-1} conservée au frais (Norme AFNOR NF T90-102).

CHAPITRE 3

ELABORATION D'UNE SIMULATION DE L'ADSORPTION D'UN PESTICIDE EN EAU NATURELLE

La synthèse bibliographique effectuée au chapitre premier en vue de choisir les modèles permettant de prendre en compte simultanément la cinétique d'adsorption, les équilibres, la matière organique naturelle et l'hydrodynamique nous a conduit aux équations qui sont rappelées ci-contre. Le présent chapitre est consacré à la résolution simultanée de l'ensemble de ces équations. Ce système comprend des équations algébriques et des équations différentielles. Parmi ces dernières, on distingue les Equations Différentielles Ordinaires, notées EDO et les Equations Différentielles Partielles, notées EDP. La résolution de ces dernières est plus complexe et est présentée au paragraphe suivant.

III.1. RESOLUTION DES EQUATIONS DIFFERENTIELLES PARTIELLES PAR LES COLLOCATIONS ORTHOGONALES.

III.1.1. Présentation générale de la résolution par les collocations orthogonales.

Les équations correspondant au modèle de la diffusion de surface homogène sont des équations différentielles partielles (EDP). Il s'agit d'une part des équations traduisant le transfert intragranulaire par diffusion de surface, et d'autre part, des équations du bilan du réacteur dans le cadre de l'adsorption sur le lit filtrant granulaire de charbon actif.

Une technique classique de résolution de ce type d'équation est celle dite des éléments finis (Hossain et Yonge, 1992a, 1992b). Néanmoins, dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, la plupart des auteurs ont appliqué la méthode des collocations orthogonales avec succès et certains ont montré sa supériorité, que se soit au niveau des temps de calcul ou de la précision (Kim et coll., 1978). Depuis la publication de Villadsen et Stewart (1967) qui est à l'origine de cette méthode, celle-ci a été employée pour des domaines faisant intervenir des équations différentielles partielles, autres que l'adsorption : cristaux liquides (Tseng et coll., 1972), catalyse (Goyal et coll., 1987) ou électrochimie (Speiser, 1996).

La méthode des collocations orthogonales nécessite une fonction d'approximation qui réponde totalement aux conditions limites du système considéré. Dans notre cas, on procédera à l'approximation des concentrations par des polynômes orthogonaux, soit $q(r,t) = \sum a_j P(r)$. Rappelons que dans le cas du réacteur parfaitement agité, la fonction à résoudre est $q(r,t)$ et que dans le cas du réacteur piston les fonctions à résoudre sont $C(z,t)$ et $q(z,r,t)$.

Les coefficients a_j sont ajustés de telle sorte que, en certains points, la fonction d'approximation et les concentrations soient égales. Ces points, nommés pôles de collocations, sont les racines des polynômes orthogonaux.

En chaque point de collocation, il est alors possible de remplacer la dérivée première, le laplacien et l'intégrale de la fonction à résoudre (q et/ou C) par rapport aux variables de l'espace (r et/ou z) par des sommes discrètes. Ces sommes font intervenir l'ensemble des

pôles de collocations. Les collocations orthogonales permettent donc de substituer une équation différentielle partielle par des équations différentielles ordinaires.

L'application détaillée de cette méthode numérique au cas du RPA permettra de mieux comprendre ses objectifs et la façon de procéder.

III.1.2. Application au cas du réacteur parfaitement agité discontinu.

III.1.2.1. Rappel des équations.

Le système d'équations à résoudre dans le cas de l'adsorption compétitive au sein d'un réacteur parfaitement agité est consigné dans l'encart suivant.

$\forall i \in [1, nc]$

Bilan massique :

$$\frac{dC_{b,i}}{dt} = -\frac{m_{CAG}}{V} \cdot \frac{dq_{avg,i}}{dt} \quad \text{avec} \quad q_{avg,i} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q_i(r,t) r^2 dr$$

Diffusion superficielle :

$$\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right)$$

avec pour conditions limites : $\quad \quad \quad \text{à } r = 0 \quad \quad \quad \frac{\partial q_i(r=0,t)}{\partial r} = 0$

pour conditions initiales : $\quad \quad \quad \text{à } t = 0 \quad \quad \quad C_i = C_{0,i}, C_{s,i} = 0, q_i = 0$

Continuité du flux à la surface du grain

$$\rho_a D_{s,i} \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} = k_{f,i} (C_{b,i} - C_{s,i}) \quad \text{à } r = R_p$$

Equilibre à la surface du grain :

$$q_{s,i} = f(C_{s,j}) \quad \forall j \in [1, nc] \quad \text{selon l'IAST à } r = R_p$$

Il y a donc autant d'équations différentielles partielles que de composés en compétition. Afin de pouvoir travailler sur des variables sans dimension et appartenant à un intervalle borné [0;1], une étape d'adimensionnalisation des équations est indispensable. D'un point de vue informatique, cela permet de travailler dans un même intervalle quelles que soient les bornes des valeurs réelles.

III.1.2.2. Adimensionnalisation des équations.

Les grandeurs sans dimension nécessaires à cette étape, présentées dans l'encart suivant, sont inspirées des publications très complètes de Traegner et Suidan (1989a, b). La même adimensionnalisation a été utilisée par de nombreux auteurs. Parallèlement à cette phase d'adimensionnalisation, deux nombres sans dimension sont définis : le nombre de Biot, noté $Biot_i$, et le paramètre de distribution du soluté i , noté $D_{g,i}$.

$$\bar{C}_i = \frac{C_i}{C_{0,i}} \text{ et } \bar{q}_i = \frac{q_i}{q_{0,i}}, \text{ } C_{0,i} \text{ et } q_{0,i} \text{ étant en équilibre en corps pur.}$$

$$\bar{t} = \frac{D_{s\text{-}adim} \cdot t}{R_p^2} ; \quad R = \frac{r}{R_p} ; \quad D_{g,i} = \frac{m_{CAG}}{V} \cdot \frac{q_{0,i}}{C_{0,i}} ; \quad Biot_i = \frac{k_{f,i} R_p C_{0,i}}{D_{s,i} \rho_a q_{0,i}}$$

Dans cet encart, $C_{0,i}$ est la concentration initiale du soluté i . La concentration du soluté en phase solide $q_{0,i}$ est reliée à $C_{0,i}$ par une relation d'isotherme en corps pur.

$D_{s\text{-}adim}$ correspond au coefficient de diffusion superficielle qui est choisi pour effectuer l'adimensionnalisation du temps. Dans le cas de l'adsorption d'un composé unique (pesticide en eau ultra-pure dans notre cas), $D_{s\text{-}adim}$ est bien évidemment le coefficient de diffusion superficielle du soluté. Dans le cas de plusieurs composés en compétition, plusieurs choix de $D_{s\text{-}adim}$ sont possibles. Il peut s'agir du coefficient de diffusion superficielle d'un composé en particulier (le plus rapide, le plus lent) ou de la moyenne des coefficients.

Le système d'équations décrit au paragraphe III.1.2.1. est donc remplacé par le système adimensionnel présenté dans l'encart suivant. Dans ce dernier, deux conditions limites importantes sont notées CL1 et CL2. L'équation CL1 traduit la symétrie sphérique du grain de charbon actif tandis que la condition CL2 décrit la connexion des transferts de masse externe et interne à l'interface de la particule.

$\forall i \in [1, nc]$

Bilan massique :

$$\frac{d\bar{C}_{b,i}}{dt} = -D_{g,i} \cdot \frac{d\bar{q}_{avg,i}}{d\bar{t}} \text{ avec } \bar{q}_{avg,i} = 3 \int_0^1 \bar{q}_i R^2 dR$$

$$\Leftrightarrow \bar{C}_{b,i} + D_{g,i} \bar{q}_{avg,i} = 1$$

Diffusion superficielle :

$$\frac{\partial \bar{q}_i(R, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = \frac{1}{R^2} \frac{D_{s,i}}{D_{s\text{-}adim}} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \frac{\partial \bar{q}_i(R, \bar{t})}{\partial R} \right]$$

$$\text{avec pour conditions limites : } \quad \text{à } R = 0 \quad \frac{\partial \bar{q}_i(R=0, \bar{t})}{\partial R} = 0 \quad (\text{CL1})$$

$$\text{pour conditions initiales : } \quad \text{à } \bar{t} = 0 \quad \begin{aligned} &\bar{C}_{b,i} = 1, \bar{C}_{s,i} = 0 \\ &\text{et } \bar{q}_i(R, \bar{t} = 0) = 0 \end{aligned}$$

Continuité du flux à la surface du grain :

$$\text{Biot}_i (\bar{C}_{b,i} - \bar{C}_{s,i}) = \frac{\partial}{\partial R} [\bar{q}_i(R=1, \bar{t})] \quad \text{à } R = 1 \quad (\text{CL2})$$

Equilibre à la surface du grain :

$$q_{s,i} = f(C_{s,j}) \quad \begin{aligned} &\forall i \in [1, nc] \\ &\forall j \in [1, nc] \end{aligned} \quad \text{selon l'IAST à } r = R_p$$

III.1.2.3. Obtention des coefficients.

La méthode retenue nécessite une fonction d'approximation $q^{(n)}$ de la concentration en phase solide $q(r,t)$. Cette fonction d'approximation doit répondre totalement aux conditions limites du système. Cette fonction est ensuite ajustée pour satisfaire l'équation différentielle de diffusion superficielle en n points du domaine $[0;1]$, correspondant au domaine $[0;R_p]$. Dans les explications qui suivent, la variable y est assimilable à R .

La fonction d'approximation $q^{(n)}$ choisie est :

$$q^{(n)} = q_1(t) + (1 - y^2) \cdot \sum_{j=0}^{j=n-1} a_j^{(n)} P_j(y^2) = q_1(t) + (1 - Y) \cdot \sum_{j=0}^{j=n-1} a_j^{(n)} P_j(Y) \quad \text{avec } y^2 = Y$$

Les $P_j(y^2)$ étant des polynômes de degré j en y^2 .

$y=1$ est un pôle de collocation obligatoire du fait de la continuité des transferts de masse à la surface du grain de charbon actif. Par conséquent, la fonction d'approximation $q^{(n)}$ est décomposée en une fonction traduisant le problème de la surface (IAST et continuité des flux) et une autre fonction nulle en $y = 1$ et en $y = -1$. C'est pour cela que la somme des polynômes est pondérée par $(1-y^2)$.

A ce niveau, notons que le choix de la fonction d'approximation a été guidé par trois propriétés nécessaires:

① La fonction $q^{(n)}$ est symétrique par rapport à zéro, à l'instar de q , du fait de l'utilisation de y^2 comme variable.

② Les équations aux limites au centre du grain (CL1) doivent être satisfaites. En effet, la dérivation en $y = 0$ conduit à :

$$\left. \frac{\partial q^{(n)}}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial q^{(n)}}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 + \left[- \sum_{j=0}^{j=n-1} a_j^{(n)} P_j(Y) + (1 - Y) \frac{\partial}{\partial Y} \left(\sum_{j=0}^{j=n-1} a_j^{(n)} P_j(Y) \right) \right] \times (2 \times 0) = 0$$

③ Lorsque $y = 1$ (et $y = -1$ par symétrie), $q^{(n)}$ égale $q_1(t)$ qui est la fonction obtenue par résolution des équations aux limites en périphérie du grain (CL2). De plus, en $y = 1$, C et q sont liés par une relation d'équilibre. Par conséquent, (CL2) est réduit à une équation à une seule inconnue.

La fonction q peut être décomposée en la somme d'une fonction $q^{(n)}$ d'approximation et d'une fonction résiduelle. Cette fonction résiduelle est de la forme $R(y^2) = q(y^2) - q^{(n)}(y^2)$. Par l'ajustement des coefficients a_j , on sait que $R(y^2) = 0$, donc $q^{(n)} = q$, soit sur l'ensemble du domaine, soit en n points. Donc $R(y^2)$ est au plus un polynôme de degré n en y^2 . Afin de bien séparer les effets, il faut que $R(y^2)$ ne contienne aucune information en commun avec $q^{(n)}(y^2)$. Par conséquent, $q^{(n)}(y^2)$ et $R(y^2)$ doivent être orthogonaux sur tout le volume du grain, c'est-à-dire:

$$\oint_V (1 - y^2) P_j(y^2) R_n(y^2) dV = K \int_0^1 (1 - y^2) P_j(y^2) R_n(y^2) y^2 dy = 0 \quad \forall j \neq n$$

Les polynômes orthogonaux par rapport à la fonction de pondération $(1 - y^2)$ sont ceux de Jacobi (Villadsen et Stewart, 1967). Ces derniers s'écrivent ainsi :

$$PJ_i(y^2) = 1 + \sum_{k=1}^{k=i} \frac{\prod_{j=1}^{j=k} (-i + j + 1) \prod_{j=1}^{j=k} (i + j + 3/2)}{k! \prod_{j=1}^{j=k} (j + 1/2)} (y^2)^k$$

Les pôles de collocation sont donc les racines de $J_{n-1}(y_1, \dots, y_{n-1})$ et $y_n=1$. En ces points, on a

$$q(y_k) = q^{(n)}(y_k) = \sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j (y_k)^j.$$

Par conséquent,

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial q}{\partial y} \right|_{(y_i)} = \sum_{j=0}^{n-1} 2j \alpha_j y_i (y_i^2)^{j-1} = \sum_{j=0}^{n-1} 2j \alpha_j y_i^{2j-1} \\ \left. \frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} \left(y^2 \frac{\partial q}{\partial y} \right) \right|_{(y_i)} = \sum_{j=0}^{n-1} 2j(2j+1) \alpha_j y_i^{2j-2} \\ \int_0^1 q(y^2) y^2 dy = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\alpha_j}{(2j+3)} \end{cases}$$

Pour appliquer la méthode, nous allons exprimer ces trois termes (dérivée première, laplacien et intégrale) en fonction d'une somme pondérée des $q^{(n)}(y_k)$. Rappelons que les $q^{(n)}(y_k)$ sont les valeurs obtenues par $q^{(n)}$ aux points de collocation y_k , où $q^{(n)} = q$. L'objectif est donc de calculer les coefficients de pondération, notés respectivement A^j , B^j et W^j .

- Dans le cas de la dérivée première : $\left. \frac{\partial q}{\partial y} \right|_{(y_i)} = \sum_{k=1}^n A_{i,k}^J q^{(n)}(y_k^2)$.

L'objectif est dans ce cas de calculer les coefficients $A_{i,k}^J$.

$$\text{En développant, on a } \sum_{k=1}^n A_{i,k}^J q^{(n)}(y_k^2) = \sum_{k=1}^n \left(A_{i,k}^J \times \sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j (y_k^2)^j \right) = \sum_{j=0}^{n-1} \left(\alpha_j \times \sum_{k=1}^n A_{i,k}^J (y_k^2)^j \right).$$

$$\text{L'égalité des deux expressions des dérivées conduit à } \sum_{j=0}^{n-1} 2j \alpha_j y_i^{2j-1} = \sum_{j=0}^{n-1} \left(\alpha_j \times \sum_{k=1}^n A_{i,k}^J (y_k^2)^j \right).$$

$$\text{Soit : } 2j y_i^{2j-1} = \sum_{k=1}^n A_{i,k}^J (y_k^2)^j \quad \forall j \in [0, n-1]$$

Nous obtenons alors un système de n équations linéaires à n inconnues $A_{i,k}^J$. Sous forme matricielle, ce système est étendu au calcul des coefficients de l'ensemble des dérivées. Il s'écrira alors:

$$\begin{bmatrix} y_1^0 & \dots & y_k^0 & \dots & y_n^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{2j} & \dots & y_i^{2j} & \dots & y_n^{2j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{2n-2} & \dots & y_i^{2n-2} & \dots & y_n^{2n-2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{1,1}^J & \dots & A_{i,1}^J & \dots & A_{n,1}^J \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1,k}^J & \dots & A_{i,k}^J & \dots & A_{n,k}^J \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1,n}^J & \dots & A_{i,n}^J & \dots & A_{n,n}^J \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \cdot 0 \cdot y_1^{0-1} & \dots & 2 \cdot 0 \cdot y_i^{0-1} & \dots & 2 \cdot 0 \cdot y_n^{0-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 2 \cdot j \cdot y_1^{2j-1} & \dots & 2 \cdot j \cdot y_i^{2j-1} & \dots & 2 \cdot j \cdot y_n^{2j-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 2 \cdot (n-1) \cdot y_1^{2n-3} & \dots & 2 \cdot (n-1) \cdot y_i^{2n-3} & \dots & 2 \cdot (n-1) \cdot y_n^{2n-3} \end{bmatrix}$$

La résolution de ce système linéaire peut se faire par la méthode de Gauss-Jordan classique.

- Dans le cas du laplacien : $\frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} \left(y^2 \frac{\partial q}{\partial y} \right) \Big|_{(y_i)} = \frac{2}{y} \frac{\partial q}{\partial y} \Big|_{y_i} + \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} \Big|_{y_i} = \sum_{k=1}^n B_{i,k}^J q^{(n)}(y_k^2)$.

Pour obtenir les coefficients $B_{i,k}^J$, nous effectuons de même que pour la dérivée première. Nous obtenons :

$$\sum_{k=1}^{n-1} B_{k,j}^J y_k^{2j} = 2j(2j+1)y_k^{2j-2} \quad \forall j \in [1, n-1]$$

soit un système linéaire dont la résolution permet d'accéder aux coefficients $B_{i,k}^J$. Notons que seul le second membre du système est modifié par rapport au système relatif à la dérivée première. Cette similitude sera exploitée lors de la résolution.

- Dans le cas de l'intégration, $\int_0^{+1} q(y^2)y^2 dy = \sum_{k=1}^n W_k^J q^{(n)}(y_k^2)$.

En procédant de même que précédemment, nous obtenons le système suivant. Notons que dans ce cas, seuls les coefficients qui correspondent à la surface du grain, les $W_{n,i}^J$, sont nécessaires. Ces coefficients sont notés par la suite W_i^J .

$$\begin{bmatrix} y_1^0 & \dots & y_k^0 & \dots & y_n^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{2j} & \dots & y_i^{2j} & \dots & y_n^{2j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{2n-2} & \dots & y_i^{2n-2} & \dots & y_n^{2n-2} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} W_1^J \\ \dots \\ W_i^J \\ \dots \\ W_n^J \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/3 \\ \dots \\ 1/(2j+3) \\ \dots \\ 1/(2n+1) \end{bmatrix}$$

Ce système se résout comme dans le cas de la dérivée première ou du laplacien, par la méthode de Gauss-Jordan. On accède ainsi aux coefficients W_i^J .

Après le calcul des polynômes de Jacobi grâce à leur formule littérale, leurs racines sont d'abord repérées par dichotomie, puis calculées très précisément par la méthode de Newton. La résolution des trois systèmes par la méthode de Gauss-Jordan permet ensuite d'accéder aux coefficients A_{ij}^J , B_{ij}^J et W_i^J . Le tableau III.1. présente les valeurs que nous avons obtenues et qui sont totalement en accord (8^{ème} chiffre significatif) avec les résultats fournis par Villadsen et Stewart (1967) ou par Roy et coll. (1993), confirmant ainsi la validité de notre technique de détermination des coefficients de collocation.

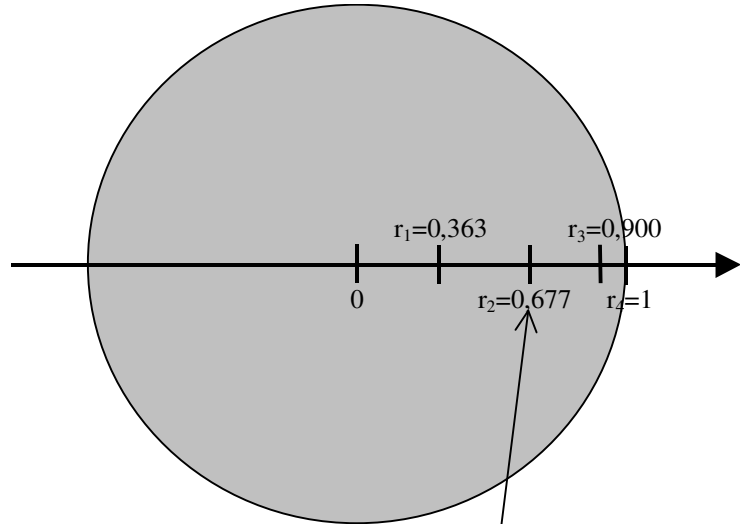
Tableau III.1. Constantes des collocations des polynômes de Jacobi $J_{n+1} = \sum_{i=1}^{n+1} \text{coef}_i y^{2(i-1)}$.

n+1	2	2	3	3	3	4	4	4	4
i	1	2	1	2	3	1	2	3	4
coef _i	1	-7/3	1	-6	6,6	1	-11	28,6	-143/7
r _i	0,654654	1	0,468849	0,830224	1	0,363117	0,677186	0,899758	1
A ₁₁ ^J	-2,29219	-3,50000	-3,19932	-1,40870	1,696773	-4,13089	-1,33886	0,625703	-1,07272
A ₁₂ ^J	2,29129	3,50000	5,015169	-1,80674	-10,6968	6,881913	-2,21505	-3,74062	5,325570
A ₁₃ ^J	---	---	-1,81584	3,21544	9,00000	-4,54753	5,28905	-1,66711	-20,7528
A ₁₄ ^J	---	---	---	---	---	1,796521	-1,73514	4,782028	16,50000
B ₁₁ ^J	-10,5000	-10,5000	-15,6699	9,965122	26,93286	-23,8531	11,09991	-3,32285	-33,6756
B ₁₂ ^J	10,5000	10,5000	20,03488	-44,3300	-86,9329	30,59365	-43,2377	38,35681	152,3752
B ₁₃ ^J	---	---	-4,36492	34,36492	60,00000	-9,74629	40,81877	-125,409	-311,199
B ₁₄ ^J	---	---	---	---	---	3,005707	-8,68101	90,37530	192,5000
W _i ^J	0,233333	0,100000	0,094906	0,190808	0,047619	0,045678	0,125898	0,133979	0,027778

III.1.2.4. Transformation des EDP en EDO.

L'exemple présenté au schéma suivant permet de mieux comprendre la substitution des termes des EDP par les sommes discrètes aux pôles de collocations. Les coefficients qui sont utilisés dans cet exemple sont en gras dans le tableau III.1. Notons que dans cette illustration, les valeurs sont arrondies pour des raisons pratiques de traitement de texte et de place disponible. Les valeurs ne sont en aucun cas arrondies lors de nos calculs numériques,

qui sont, par ailleurs, effectués en double précision. En effet, plus les valeurs des coefficients sont arrondies, plus la valeur de la fonction d'approximation $q^{(n)}$ aux pôles de collocation est éloignée de la fonction réelle q et plus les calculs sont imprécis.



$$\left. \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \bar{q}(R, \bar{t})}{\partial R} \right) \right|_{R=r_2} = 11,10\bar{q}(r_1) - 43,24\bar{q}(r_2) + 40,82\bar{q}(r_3) - 8,68\bar{q}(r_4)$$

Figure III.1. Exemple de l'utilisation des collocations orthogonales :
Calcul du laplacien de $q(r,t)$ en r_2 avec 4 pôles de collocation issus des polynômes de Jacobi.

Comme nous venons de le voir, les collocations orthogonales conduisent à remplacer la dérivée première, le laplacien et l'intégrale présents dans le système adimensionnalisé par des sommes. Ces remplacements ne sont valables qu'aux pôles de collocation. Cela est résumé dans l'encart suivant. Notez que dorénavant le nombre de pôles de collocations dans le grain est noté n_j (j pour Jacobi) au lieu de n .

$$\left. \frac{\partial q}{\partial y} \right|_{(y_i)} = \sum_{k=1}^{n_j} A_{i,k}^J q^{(n)}(y_k^2)$$

$$\left. \frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} \left(y^2 \frac{\partial q}{\partial y} \right) \right|_{(y_i)} = \frac{2}{y} \left. \frac{\partial q}{\partial y} \right|_{y_i} + \left. \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} \right|_{y_i} = \sum_{k=1}^{n_j} B_{i,k}^J q^{(n)}(y_k^2)$$

$$\int_0^{+1} q(y^2) y^2 dy = \sum_{k=1}^{n_j} W_k q^{(n)}(y_k^2)$$

En pratique, aux pôles de collocations intérieurs et uniquement en ces points, les équations aux dérivées partielles sont transformées en autant d'équations différentielles ordinaires (E.D.O.) qu'il y a de pôles de collocation intérieurs. En effet, en chaque position définie par les pôles de collocation intérieurs, seul le temps intervient. Le système adimensionnalisé obtenu au paragraphe III.1.2.2. a donc été transformé en un système comprenant des Equations Différentielles Ordinaires et des Equations Algébriques.

Ce système comprend :

nc*(nj-1) Equations Différentielles Ordinaires (diffusion superficielle).
 2*nc Equations Algébriques (bilan et continuité du flux à la surface).

De plus, on dénombre :

nc inconnues correspondant aux $C_{b,i}$.
 nc*nj inconnues relatives aux q_i placés en nj pôles de collocation.

Bilan massique :

$$\bar{C}_{b,i} + D_{g,i} \sum_{j=1}^{nj} W_j \bar{q}_i (y_j) = 1 \text{ et } \bar{q}_{avg,i} = 3 \sum_{j=1}^{nj} W_j^J \bar{q}_i (y_j) \quad \forall i \in [1, nc]$$

Diffusion superficielle :

$$\frac{d}{dt} [\bar{q}_i (R, \bar{t})]_{y=y_k} = \frac{D_{s,i}}{D_{s-adim}} \sum_{j=1}^{nj} B_{k,j}^J \bar{q}_i (y_j) \quad \forall i \in [1, nc] \& \forall k \in [1, nj - 1]$$

Conditions limites vérifiées par le choix des polynômes de Jacobi.

Continuité du flux à la surface du grain :

$$\text{Biot}_i [\bar{C}_{b,i} - \bar{C}_{s,i}] = \sum_{j=1}^{nj} A_{nj,j}^J \bar{q}_i (y_j) \quad \forall i \in [1, nc]$$

Equilibre à la surface du grain :

$$q_{s,i} = f(C_{s,j}) \quad \begin{matrix} \forall i \in [1, nc] \\ \forall j \in [1, nc] \end{matrix}, \text{ selon l'IAST à } r = R_p$$

III.1.3. Application au cas du réacteur piston dispersion.

III.1.3.1. Rappel des équations.

Par rapport à la simulation de l'adsorption au sein d'un réacteur parfaitement agité discontinu, la différence essentielle est le remplacement de l'équation bilan du réacteur parfaitement agité par l'équation qui traduit l'écoulement au sein du lit filtrant granulaire. Cette nouvelle équation, contenant des dérivées partielles, se superpose à l'équation de transfert de masse au sein du grain et à l'équation de continuité des flux à la surface du grain.

Le système d'équations décrivant l'adsorption au sein d'un réacteur piston avec dispersion axiale, présenté au paragraphe I.7.1.2., est rappelé dans l'encart suivant.

$$\forall i \in [1, nc]$$

Equation du lit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{3 k_{f,i}}{R_p} (C_i - C_{s,i}) - D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0$$

avec	pour conditions limites	à $z = 0$ et $t > 0$	$C_i = C_{i,0}, \frac{dC_i}{dt} = 0$
		à $z = H$ et $t > 0$	$\frac{dC_i}{dz} = 0$
	pour conditions initiales	à $t = 0$	$C_i = 0$

$$\forall z \in [0, H]$$

Equation du grain :

$$\frac{\partial q_i(z, r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i(z, r, t)}{\partial r} \right)$$

avec	pour conditions limites	à $r = 0$	$\frac{\partial q_i(z, r = 0, t)}{\partial r} = 0$
	pour conditions initiales	à $t = 0$	$q_i = 0$

Continuité du flux à la surface du grain :

$$\rho_a D_{s,i} \frac{\partial q_i(z, r = R_p, t)}{\partial r} = k_{f,i} (C_i - C_{s,i}) \quad \forall z$$

Equilibre à la surface du grain :

$$q_{s,i} = f(C_{s,j}) \quad \forall j \in [1, nc] \quad \text{selon l'IAST à } r = R_p$$

III.1.3.2. Adimensionnalisation des équations.

De même que dans le cadre de la simulation au sein d'un réacteur parfaitement agité, une étape d'adimensionnalisation des équations est indispensable à la résolution numérique de cet ensemble d'équations. Comme dans le cas du RPA, les variables appartiendront ainsi au domaine [0;1], sauf dans le cas de Z qui appartiendra à [-1;1]. Les encarts suivants regroupent d'une part les variables et les nombres sans dimension nécessaires à l'adimensionnalisation et d'autre part les équations obtenues après cette étape.

$$\bar{C}_i = \frac{C_i}{C_{0,i}} \quad \text{et} \quad \bar{q}_i = \frac{q_i}{q_{0,i}}, \quad C_{0,i} \text{ et } q_{0,i} \text{ étant en équilibre en corps pur.}$$

$$T = \frac{t U_0}{H} = \frac{t}{\tau} ; \quad R = \frac{r}{R_p} ; \quad Z = \frac{2z}{H} - 1 ; \quad Pe = \frac{H^2}{D_L \tau} = \frac{L v}{D_L} ; \quad St_i = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\tau k_{fi}}{R_p} ; \quad Ed_i = \frac{\tau D_{s,i}}{R_p^2}$$

$\forall i \in [1, nc]$

Equation du lit :

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial T} + 2 \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial Z} + 3 St_i (\bar{C}_i - \bar{C}_{s,i}) - \frac{4}{Pe} \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial Z^2} = 0$$

avec pour conditions limites

	à Z = -1 et T > 0	$\frac{d\bar{C}_i}{dT} = 0 \Leftrightarrow \bar{C}_i = 1$
	à Z = -1	$C_{0i}(t) = C_i(t) - \frac{4}{Pe} \frac{d\bar{C}_i}{dZ}$
	à Z = 1 et T > 0	$\frac{d\bar{C}_i}{dZ} = 0$
pour conditions initiales	à T = 0	$\bar{C}_i = 0$

$\forall Z \in [-1, 1]$

Equation du grain :

$$\frac{\partial \bar{q}_i(Z, R, T)}{\partial T} = \frac{Ed_i}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \bar{q}_i(Z, R, T)}{\partial R} \right)$$

avec pour conditions limites

	à R = 0	$\frac{\partial \bar{q}_i(Z, R = 0, T)}{\partial R} = 0$
pour conditions initiales	à T = 0	$\bar{q}_i = 0$

Continuité du flux à la surface du grain :

$$Biot_i (\bar{C}_i - \bar{C}_{s,i}) = \frac{\partial}{\partial R} [\bar{q}_i(Z, R = 1, T)]$$

Equilibre à la surface du grain :

$$q_{s,i} = f(C_{s,j}) \quad \forall j \in [1, nc] \quad \text{selon l'IAST à } r = R_p$$

Trois nombres sans dimension sont définis et utilisés pour effectuer cette étape d'adimensionnalisation : le nombre de Péclet (Pe), le nombre de Stanton de transfert de masse (St) et le module de diffusion superficielle (Ed). Le nombre de Péclet permet d'apprécier l'impact de la dispersion axiale. Le nombre de Stanton traduit la vitesse de transfert à travers le film externe par rapport à la vitesse du fluide dans le lit. Enfin, le module de diffusion superficielle Ed exprime la vitesse de pénétration dans le grain due à la diffusion superficielle par rapport à la vitesse de pénétration dans le lit de charbon actif.

III.1.3.3. Obtention des coefficients.

De même que pour la simulation de l'adsorption dans un réacteur parfaitement agité, il reste à résoudre le système d'équations adimensionnelles. La deuxième étape consiste donc à transformer les équations différentielles partielles (équations de la diffusion superficielle dans le grain de charbon actif et de l'écoulement dans le réacteur) en des équations différentielles ordinaires.

Pour ce faire, en plus des collocations dans le grain de charbon actif, il est nécessaire d'introduire des collocations le long du lit de charbon. On procède de même qu'au paragraphe III.2.3., en utilisant :

- Les pôles de collocation à travers le grain. Les polynômes de Jacobi permettent d'accéder à ces pôles qui sont au nombre de n_j ainsi qu'aux coefficients A^J et B^J
- Les pôles de collocation le long du lit de CAG. Les polynômes de Gegenbauer permettent d'accéder à ces pôles qui sont au nombre de n_g ainsi qu'aux coefficients A^G et B^G .

La fonction d'approximation $C^{(n)}$ de la concentration $C(z,t)$ choisie est la suivante :

$$C^{(n)} = C_0(t) + (1 - z^2)^{3/2} \cdot \sum_{j=0}^{j=n-3} a_j^{(n)} P_j(z^2)$$

En $z = -1$, on a :

- $C^{(n)} = C_0(t) + [1 - (-1)^2]^{3/2} \cdot \sum_{j=0}^{j=n-3} a_j^{(n)} P_j(z^2) = C_0(t)$
- $\left. \frac{\partial C^{(n)}}{\partial z} \right|_{z=-1} = \frac{3}{2} [-2(-1)] [1 - (-1)^2]^{1/2} \cdot \sum_{j=0}^{j=n-3} a_j^{(n)} P_j(z^2) + [1 - (-1)^2]^{3/2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{j=0}^{j=n-3} a_j^{(n)} P_j(z^2) \right) = 0$

d'où $C_0(t) = \left(C(t) - \frac{2}{Pe} \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=-1} = \left(C^{(n)}(t) - \frac{2}{Pe} \frac{\partial C^{(n)}}{\partial z} \right)_{z=-1} = C_0(t)$

Et pour $z = 1$, on a :

- $\left. \frac{\partial C^{(n)}}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{3}{2} [-2(1)] [1 - (1)^2]^{1/2} \cdot \sum_{j=0}^{j=n-3} a_j^{(n)} P_j(z^2) + [1 - (1)^2]^{3/2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{j=0}^{j=n-3} a_j^{(n)} P_j(z^2) \right) = 0$

d'où $\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=1} = \left(\frac{\partial C^{(n)}}{\partial z} \right)_{z=1} = 0$

Les polynômes de Gegenbauer d'ordre 2 ont donc été choisis parce qu'ils satisfont les conditions aux limites. Ils sont calculés à partir de la formule suivante (Angot, 1952) :

$$PG_{2,j}(x) = 1 + \sum_{k=1}^j \frac{\prod_{i=1}^{i=k} (i-j+1) \prod_{i=1}^{i=k} (i+j+3)}{k! \prod_{i=1}^{i=k} (i+3/2)} \left(\frac{1-x}{2}\right)^k$$

Les polynômes de Gegenbauer sont définis sur le domaine [-1;1] et sont symétriques par rapport à l'origine. Pour trouver leurs racines, ils seront donc étudiés dans un premier temps sur l'intervalle [0;1], puis les racines de l'intervalle [-1;0], seront obtenues en prenant les opposées des racines trouvées sur [0;1]. Après le calcul des polynômes de Gegenbauer d'ordre 2 et de leurs racines, on accède aux coefficients A_{ij}^G , et B_{ij}^G par l'intermédiaire des deux relations suivantes :

$$\sum_{k=1}^n A_{ik}^G (z_k)^j = j \cdot (z_k)^{j-1} \quad \text{et} \quad \sum_{k=1}^n B_{ik}^G (z_k)^j = j \cdot (j-1) \cdot (z_k)^{j-2}$$

Ces deux relations sont obtenues en effectuant le même raisonnement que pour acquérir les coefficients A_{ij}^J , B_{ij}^J et W_i^J dans le cas du RPA

Le tableau III.2. présente les valeurs que nous avons obtenues pour les différents paramètres des collocations

Tableau III.2. Constantes de collocation des polynômes de Gegenbauer $G_{ng} = \sum_{i=1}^{ng/2} \text{coef}_i y^{i-1}$.

ng	4	4	4	4	6	6	6	6	6	6
i	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
coef _i	-0.2	0	1,2	0	0,08571	0	-1,3714	0	2,28571	0
z _i	-1	-0,4082	0,40828	1	-1	-0,7274	-0,2662	0,26622	0,72741	1
A _{i1}	-2,9000	-0,6898	0,28989	-0,5000	-6,9	-1,3162	0,35308	-0,2046	0,20769	-0,5
A _{i2}	4,13938	-2,4494	-1,2247	1,73938	10,2253	-0,7724	-1,5658	0,72678	-0,6874	1,61357
A _{i3}	-1,7393	1,22474	0,24494	-4,1393	-5,2601	3,00252	-0,1433	-1,8782	1,39363	-3,0482
A _{i4}	0,50000	-0,2898	-4,1393	2,90000	3,04824	-1,3936	1,87817	0,14326	-3,0025	5,26005
A _{i5}	---	---	---	---	-1,6136	0,68737	-0,7268	1,56583	0,77241	-10,225
A _{i6}	---	---	---	---	0,5	-0,2077	0,20461	-0,3531	1,31616	6,9
B _{i1}	-10,6	-2,4697	0,46969	-3,4	-44,886	-11,135	0,98929	-0,3388	0,47385	-7,4
B _{i2}	18,2969	1,46969	-1,4697	11,0969	86,5365	12,5550	-5,0588	1,11956	-1,4598	23,6263
B _{i3}	-11,097	1,46969	-1,4697	-18,297	-68,772	-0,0923	2,82880	-2,0214	2,31282	-43,347
B _{i4}	3,4	-0,4697	2,46969	10,6	43,3475	-2,3128	2,02143	-2,8288	0,09229	68,7720
B _{i5}	---	---	---	---	-23,626	1,45978	-1,1196	-5,0587	-12,555	-86,536
B _{i6}	---	---	---	---	7,4	-0,4738	0,33879	-0,9893	11,1358	44,8857

III.1.3.4. Transformation des EDP en EDO.

Le schéma suivant montre le cas de 4 pôles de collocations le long du lit et de 4 pôles de collocations dans le grain. En ces points, les dérivées premières et secondes par rapport aux variables de l'espace sont substituées par les sommes faisant intervenir les coefficients A_{ij}^G et B_{ij}^G et A_{ij}^J et B_{ij}^J respectivement.

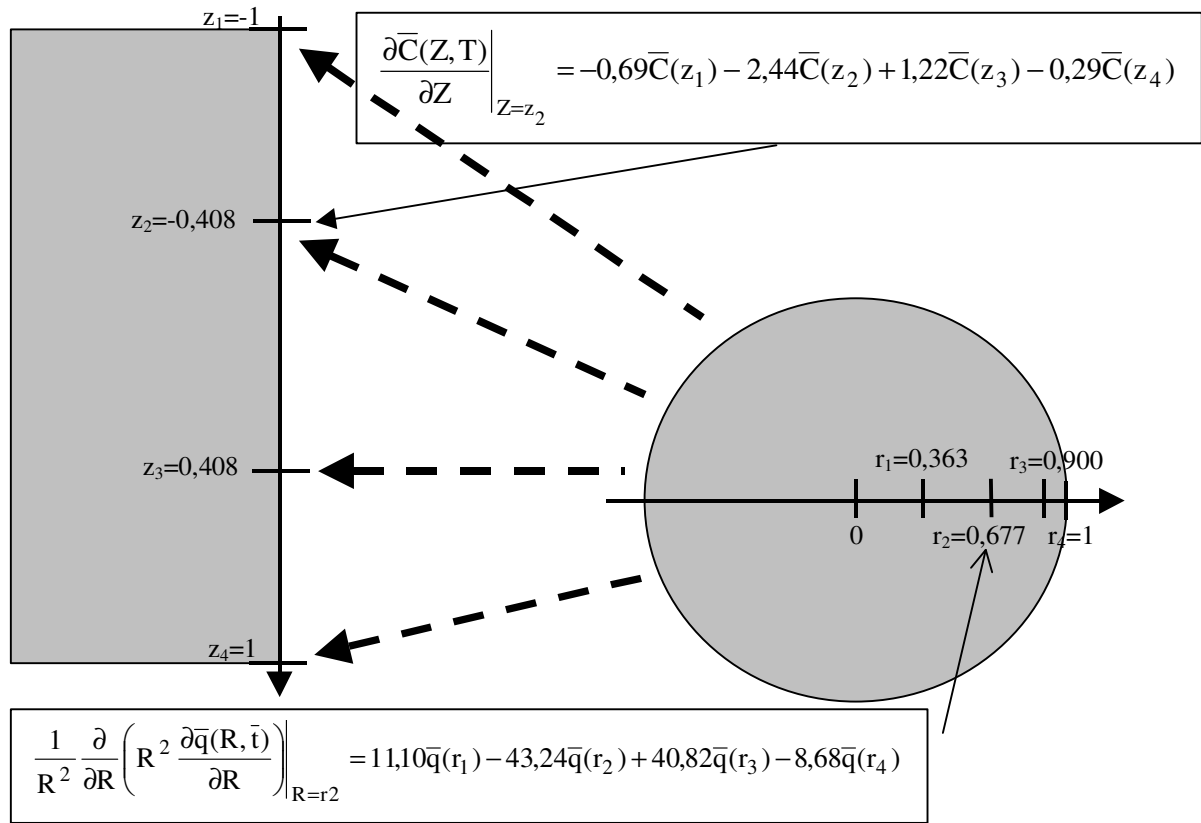


Figure III.2. Exemple de l'utilisation des collocations orthogonales :
Calcul du laplacien de $q(z,r,t)$ en r_2 avec 4 pôles provenant des polynômes de Jacobi et de la dérivée de $C(z,t)$ en z_2 avec 4 pôles provenant des polynômes de Gegenbauer.

Comme nous venons de le voir, les collocations orthogonales conduisent à remplacer la dérivée première, le laplacien et l'intégrale présents dans le système adimensionnalisé par des sommes. Ces remplacements ne sont valables qu'aux pôles de collocation. Cela est résumé dans l'encart suivant.

Aux n_j pôles de collocation du grain (notés R_j)

$$\left. \frac{\partial q_i}{\partial R} \right|_{R_j} = \sum_{k=0}^{n_j-1} A_{j,k}^J \bar{q}_i(R_k^2) \quad ; \quad \left. \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial q_i}{\partial R} \right) \right|_{R_j} = \sum_{k=1}^{n_j} B_{j,k}^J \bar{q}_i(R_k^2)$$

Aux n_g pôles de collocation du lit (notés Z_j)

$$\left. \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial Z} \right|_{Z_j} = \sum_{k=1}^{n_g} A_{j,k}^G \bar{C}_i(Z_k) \quad ; \quad \left. \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial Z^2} \right|_{Z_j} = \sum_{k=1}^{n_g} B_{j,k}^G \bar{C}_i(Z_k)$$

En pratique, aux pôles de collocations intérieurs et uniquement en ces points, les équations aux dérivées partielles sont transformées en autant d'équations différentielles ordinaires qu'il y a de pôles de collocation intérieurs. En effet, en chaque position définie par les pôles de collocation intérieurs, seul le temps intervient. Le système adimensionnalisé précédemment obtenu a donc été transformé en un système comprenant des Equations Différentielles Ordinaires et des Equations Algébriques.

$$\forall i \in [1, nc]$$

Equation du lit :

$$\left. \frac{d\bar{C}_i}{dT} \right|_{Z_j} + 2 \sum_{k=1}^{ng} A_{j,k}^G \bar{C}_i(Z_k) + 3 St_i (\bar{C}_i - \bar{C}_{s,i}) \Big|_{Z_j} - \frac{4}{Pe} \sum_{k=1}^{ng} B_{j,k}^G \bar{C}_i(Z_k) = 0 \quad \begin{array}{l} \forall i \in [1, nc] \\ \forall j \in [1, ng] \end{array}$$

Conditions limites vérifiées par le choix des polynômes de Gegenbauer

Equation du grain :

$$\left. \frac{\partial \bar{q}_i(R, T)}{\partial T} \right|_{R, Z_j} = Ed_i \sum_{k=1}^{nj} B_{j,k}^J \bar{q}_i(R_k^2) \Big|_{Z_j} \quad \begin{array}{l} \forall i \in [1, nc] \\ \forall l \in [1, nj-1] \\ \forall j \in [1, ng] \end{array}$$

Conditions limites vérifiées par le choix des polynômes de Jacobi

Continuité du flux à la surface du grain :

$$Biot_i (\bar{C}_i - \bar{C}_{s,i}) \Big|_{Z_j} = \sum_{k=1}^{nj} A_{nj,k}^J \bar{q}_i(R_k^2) \Big|_{Z_j} \quad \begin{array}{l} \forall i \in [1, nc] \\ \forall j \in [1, ng] \end{array} \quad \text{à } R = 1$$

Equilibre à la surface du grain :

$$q_{s,i} \Big|_{Z_j} = f(C_{s,i}) \Big|_{Z_j} \quad \begin{array}{l} \forall i \in [1, nc] \\ \forall l \in [1, nc] \\ \forall j \in [1, ng] \end{array} \quad \text{selon l'IAST à } R = 1$$

Ce système comprend :

- nc*ng Equations Différentielles Ordinaires (bilan du lit).
- nc*ng*(nj-1) Equations Différentielles Ordinaires (diffusion superficielle).
- nc*ng Equations Algébriques (continuité du flux à la surface).

De plus, on dénombre:

- nc*ng inconnues correspondant aux $C_i(z,t)$
- nc*ng*nj inconnues relatives aux nc $q_i(z,r,t)$ aux ng pôles de collocation z_j et aux nj pôles de collocation r_j .

III.2. RESOLUTION DU SYSTEME ALGEBRO-DIFFERENTIEL.

Une fois les équations différentielles partielles transformées en équations différentielles ordinaires, il reste à résoudre simultanément les équations du système algébro-différentiel.

Roy et coll. (1993) ont développé une technique de résolution basée sur les transformées de Laplace. Quoique simple à mettre en œuvre, cette méthode est limitée à l'adsorption en réacteur parfaitement agité et se révèle vite fastidieuse pour un grand nombre de pôles de collocations.

D'autres auteurs ont résolu ce système d'équations en utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Récemment, les travaux de Zhou (1992) et de Slaney et Bhamidimarri (1996) ont employé cette technique de résolution. Néanmoins, cette technique ne nous a pas paru particulièrement adaptée pour la résolution d'un système algébro-différentiel, mais plutôt pour un système différentiel pur.

La résolution du système algébro-différentiel peut également se faire grâce la méthode de Gear, c'est-à-dire une méthode à pas multiple de type prédicteur-correcteur. Le prédicteur est une formule explicite qui permet d'obtenir par extrapolation une estimation des nouvelles valeurs au temps t_i à partir des valeurs au temps t_{i-1} . Cependant, la qualité de cette prédiction est limitée. A partir de cette première estimation, le correcteur est une formule implicite qui permet de corriger l'estimation initiale par un processus itératif. Kim et coll. (1978) et Mollah et Robinson (1996) ont employé cette technique de résolution pour simuler l'adsorption sur une colonne de charbon actif. C'est cette méthode qui a été retenue dans notre cas.

Deux points de détails importants ont du être développés afin de résoudre le système algébro-différentiel. Le premier concerne l'équation limite qui correspond à l'égalité des flux interne et externe au niveau de l'interface solide-liquide, qui est rappelée ci-dessous dans le cas d'un réacteur batch et d'un lit respectivement.

$$\text{Biot}_i [\bar{C}_{b,i} - \bar{C}_{s,i}] = \sum_{j=1}^{nj} A_{nj,j}^J \bar{q}_i(R_j) \quad \forall i \in [1, nc]$$

$$\text{Biot}_i (\bar{C}_i - \bar{C}_{s,i}) \Big|_{Z=-1} = \sum_{k=1}^{nj} A_{nj,k}^J \bar{q}_i(R_k^2) \Big|_{Z=-1} \quad \forall i \in [1, nc]$$

Au temps $t = 0$, cette équation n'est pas valable puisque le terme de droite est nul (pas de pesticide adsorbé) alors que le terme de gauche n'est pas nul (pesticide en solution). Pour contourner cet obstacle, nous avons été amenés à introduire une variation progressive de la concentration d'entrée sur un temps très court d'amplitude $2\delta_t$ au voisinage de $t = 0$. D'un point de vue numérique, la concentration adimensionnalisée passe donc de la valeur 0 au temps $-\delta_t$ à la valeur +1 au temps $+\delta_t$, l'allure de cette variation étant une sigmoïde de la forme :

$$\bar{C} = \frac{1}{1 + \exp(-kt)}, \quad t \in [-\delta_t; \delta_t] \quad \text{et } k \text{ étant une constante positive.}$$

Le réglage de cette équation (détermination de δ_t et de k) est fixé par le programme de façon interne.

Le second point concerne la simulation du lit de charbon actif pour laquelle il peut être nécessaire de diviser le lit en plusieurs épaisseurs. En effet, nous nous sommes aperçus que l'ensemble des points de collocations doit être impliqué dans l'adsorption pour que la méthode numérique fonctionne correctement. Si la hauteur du lit est trop grande, les derniers pôles de collocations ne seront pas «actifs» au contraire des premiers. Pour compenser au niveau de l'équation du bilan du lit, des variations de concentrations sont créées en ces pôles de collocation où la concentration est nulle. L'exemple de la figure III.3. illustre ce fait : une concentration nulle en z_2, z_3 et z_4 induit une variation de concentration négative en z_2 . Cette incohérence physique peut être à l'origine de l'échec de la méthode numérique.

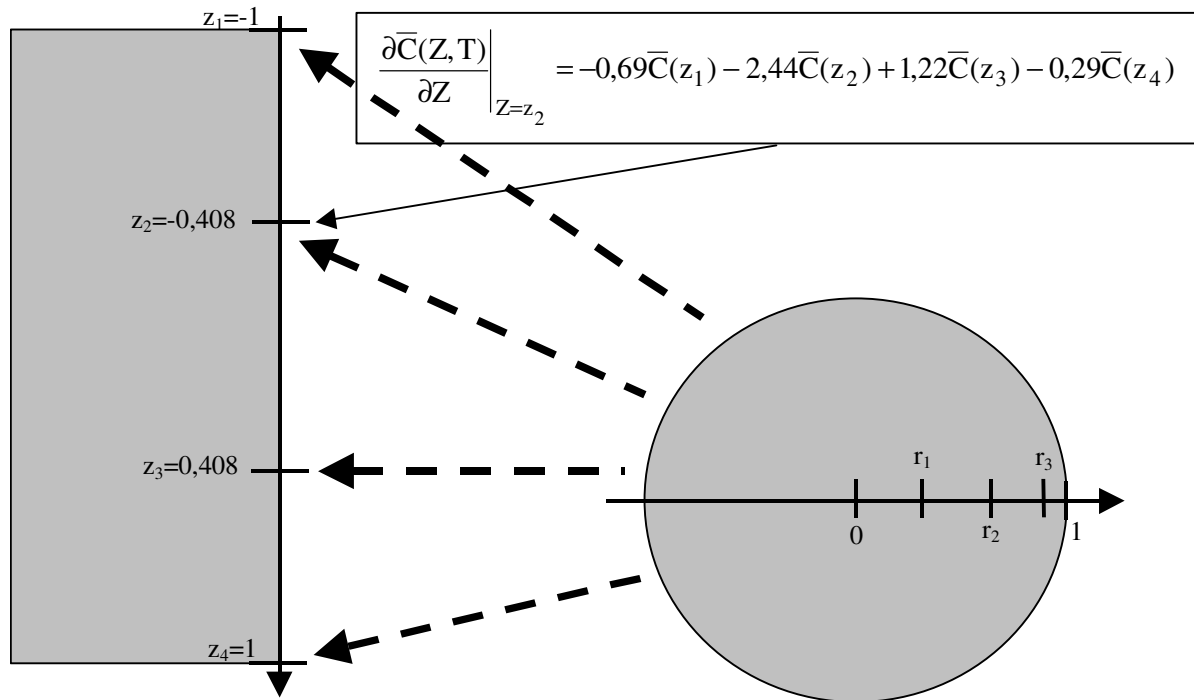


Figure III.3. Calcul de la dérivée de $C(z,t)$ en z_2 avec 4 de collocation le long du lit.

Par contre, si on tronçonne cette grande hauteur en plusieurs tranches, tous les points de la tranche participent à l'adsorption. L'entrée de l'épaisseur suivante correspond à la sortie de l'épaisseur précédente.

Enfin, dans le cas de l'adsorption dans un réacteur piston, deux versions du même programme ont été développées, qui se différencient par l'origine de leur méthode numérique. Le premier fait appel à un outil développé au laboratoire antérieurement, nous donnant ainsi la maîtrise complète de la méthode. Le deuxième programme, issu de la bibliothèque de méthodes numériques IMSL, est plus rapide, mais, précompilé et sous «copyright», limite les possibilités de réglage de la méthode.

III.3. RESOLUTION DE L'IAST.

La théorie de la solution adsorbée idéale, décrite lors de la synthèse bibliographique, repose sur le système d'équations rappelé dans l'encart suivant :

Idéalité de la solution :

$$C_{s,i} = z_i C_i^0 \quad \text{avec } z_i = \frac{q_i}{q_T} \quad \text{et } q_T = \sum_{i=1}^{nc} q_i$$

Homogénéité et invariance de la surface :

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{q_i}{q_i^0} = 1$$

Egalité des pressions d'étalement :

$$\pi_m = \pi_i(C_i^0) = \frac{R T}{\mathcal{A}} \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 = \frac{R T}{\mathcal{A}} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0$$

Relation d'équilibre :

$$q_i^0 = f(C_i^0)$$

L'obtention des valeurs d'équilibre se fait selon la démarche suivante :

- ① Supposons les nc valeurs de $q_{s,i}$ connues.
- ② Calcul des nc valeurs de q_i^0 par résolution du système suivant :

$$\begin{cases} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0 - \int_0^{q_{nc}^0} \frac{d \ln C_{nc}^0}{d \ln q_{nc}^0} dq_{nc}^0 = 0 & (nc - 1) \text{ équations} \\ \sum_{i=1}^{NC} \frac{q_i}{q_i^0} - 1 = 0 & 1 \text{ équation} \end{cases}$$

Le dernier constituant, d'indice nc, est pris comme référence. La méthode de Newton-Raphson est utilisée afin de résoudre ce système.

- ③ Calcul des nc valeurs de C_i^0 par les relations d'équilibre.
- ④ Calcul des nc valeurs de $C_{s,i}$ par pondération avec les fractions z_i .

Notons que le calcul de la pression d'étalement π_i est lié au choix de la relation d'équilibre. Considérons par exemple le cas de la modélisation de l'isotherme selon Freundlich. Nous avons :

$$q_i^0 = K_i (C_i^0)^{1/n_i} \Leftrightarrow C_i^0 = \left(\frac{q_i^0}{K_i} \right)^{n_i} \text{ donc } \pi_i = \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dC_i^0 = n_i q_i^0$$

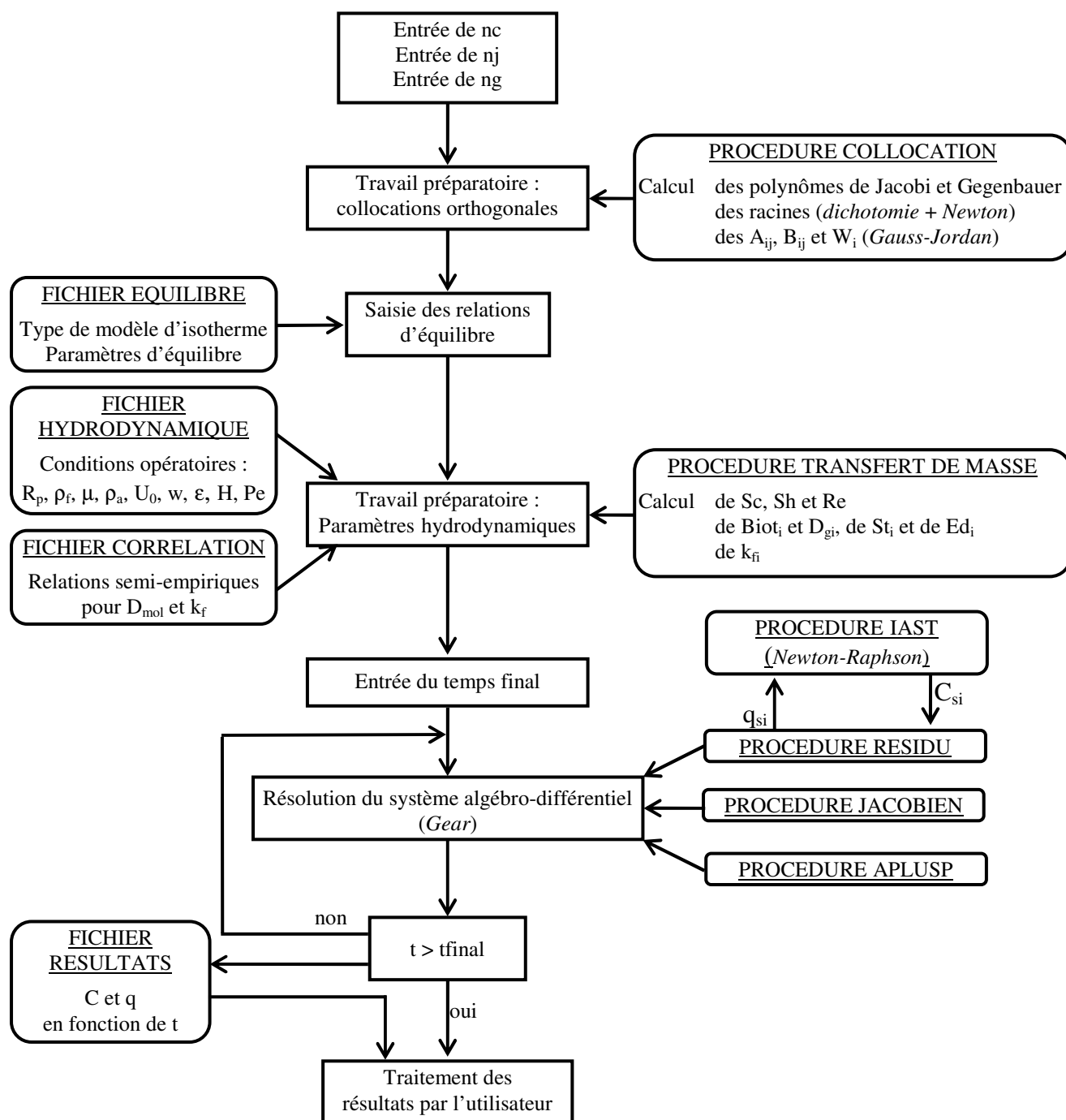
Enfin, il est impératif que les calculs soient les plus rapides possibles. En effet, le calcul des valeurs de l'équilibre, avec résolution du précédent système non linéaire, sera mis en œuvre en chaque point de collocation dans le grain, en chaque pôle de collocation le long du lit, à chaque instant et autant de fois qu'il sera nécessaire à la convergence du correcteur. Pour cette raison, il est évident que lors de la simulation de l'adsorption d'un seul composé, la résolution de l'IAST est court-circuitée et seul le calcul simple de l'isotherme monocomposé est effectué.

En outre, les calculs portant sur l'IAST sont effectués sur des valeurs qui ont une dimension. En effet, la théorie de la solution adsorbée idéale est basée sur des grandeurs exprimées en quantités de matière (en mole). C'est d'ailleurs pour cette raison que dans les encarts des paragraphes III.1.2.4. et III.1.3.4., les équations «équilibre à la surface du grain» sont exprimées en terme de q et de C , et non pas en terme de \bar{q} et de \bar{C} .

En conséquence, une étape de dimensionnalisation est nécessaire avant résolution de l'IAST et une étape d'adimensionnalisation est indispensable après ce calcul, pour revenir à la résolution du système algébro-différentiel.

III.4. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE SIMULATION.

Le schéma suivant présente l'organigramme récapitulatif de la structure des programmes développés et écrits en FORTRAN. Deux programmes ont été écrits, le premier pour l'adsorption en réacteur parfaitement agité discontinu (nommé ADSORPA) et le deuxième pour l'adsorption sur lit de charbon actif en grain (nommé ADSORBED). A la gauche de l'organigramme sont placés les fichiers d'entrée et de sortie alors qu'à la droite sont disposées les différentes procédures.



La méthode de Gear permet de résoudre un système algébro-différentiel du type $R(X) = A \frac{dX}{dt} - F(X) = 0$. R est appelé le résidu et doit être égal à zéro. Trois procédures distinctes sont nécessaires à la résolution.

La procédure «résidu» calcule de façon analytique le résidu du système.

La procédure «jacobien» calcule de façon analytique le jacobien du système, soit $J(X) = \nabla_X F$.

La procédure «aplus» calcule le jacobien du résidu, soit $\nabla_X R = A - J(X) \cdot \beta$, β étant un coefficient de pondération calculé au niveau du correcteur.

L'écriture de ces trois procédures est une phase essentielle de la résolution du système algébro-différentiel.

Trois fichiers de données sont nécessaires au logiciel : le fichier équilibre, le fichier hydrodynamique et le fichier corrélation.

① Le fichier d'équilibre (extension eql) indique par un code la relation d'équilibre en corps pur à utiliser et contient les paramètres d'équilibre nécessaires. Ces coefficients sont obligatoirement fournis dans une unité à base de $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour les concentrations en phase liquide et à base de $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour les concentrations en phase solide. Pour chaque composé, les coefficients sont donnés les uns à la suite des autres, séparés par un espace. La structure de ce fichier est la suivante :

```
( Code du modèle d'isotherme du composé n°1
| Valeurs des coefficients d'équilibre du composé n°1
} ...
| Code du modèle d'isotherme du composé n°nc
\ Valeurs des coefficients d'équilibre du composé n°nc
```

Le tableau III.3. regroupe les choix offerts à l'utilisateur ainsi que les codes correspondant.

Tableau III.3. Code du fichier équilibre.

	Freundlich	Langmuir	Jossens Meyers	Van Vliet
Relation	$q_e = KC_e^{1/n}$	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$	$C_e = \frac{1}{H} q_e \exp(F q_e^p)$	$C_e = a q_e^{(b q_e + c)}$
Code	1	2	3	4
Coefficients	K n	q_m b	p F H	a b c

② Le fichier corrélation (extension cor) regroupe les données relatives aux corrélations permettant d'accéder au coefficient de transfert de masse externe k_f et à la diffusivité moléculaire D_{mol} . Dans ce fichier, sont également fournies la concentration initiale C_0 de chaque soluté et leur diffusivité superficielle D_s . La structure de ce fichier est la suivante :

- (Coefficient de diffusion superficielle D_S du composé n°1
- | Concentration initiale C_0 du composé n°1
- | Code de la corrélation du coefficient de transfert de masse externe k_f du composé n°1
- | Code de la corrélation de la diffusivité moléculaire D_{mol} du composé n°1
- | Valeurs des données nécessaires à la corrélation de D_{mol} du composé n°1
- } ...
- | Coefficient de diffusion superficielle D_S du composé n°nc
- | Concentration initiale C_0 du composé n°nc
- | Code de la corrélation du coefficient de transfert de masse externe k_f du composé n°nc
- | Code de la corrélation de la diffusivité moléculaire D_{mol} du composé n°nc
- (Valeurs des données nécessaires à la corrélation de D_{mol} du composé n°nc

Le tableau III.4. précise les codes et les données nécessaires à l'obtention du coefficient de transfert de masse externe. Par le code 0, une possibilité est offerte à l'utilisateur de fournir directement la valeur de k_f .

Tableau III.4. Code des corrélations semi-empiriques afin d'obtenir k_f .

code	Nom	Relation
1	Wakao & Funazkri	$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3}$
2	Williamson & coll.	$k_f = 2,4 U_0 Re_p^{-0,66} Sc^{-0,58}$ si $0,08 \leq Re \leq 125$ $k_f = 0,44 U_0 Re_p^{-0,31} Sc^{-0,58}$ si $125 \leq Re \leq 5000$
0	Valeur de k_f fournie au clavier par l'utilisateur.	

Pour chaque composé, les données nécessaires à la corrélation de D_{mol} sont fournies les unes à la suite des autres, séparées par un espace. Le tableau III.3. précise les codes et les données nécessaires à l'obtention de la diffusivité moléculaire.

Tableau III.5. Code des corrélations semi-empiriques afin d'obtenir D_{mol} .

	Polson	Stockes Einstein	Hayduk-Laudie
Relation	$D_{mol} = 2,74 \cdot 10^{-5} M^{-1/3}$	$D_{mol} = \frac{1,3806 \cdot 10^{-23} T}{6 R_m \mu}$	$D_{mol} = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{\mu^{1,4} V_m^{0,589}}$
Code	1	2	3
Données	M	T R	V_m

Dans ce tableau, M correspond à la masse molaire du composé, T à la température, R_m au rayon de la molécule et V_m au volume molaire au point d'ébullition.

③ Le fichier hydrodynamique (extension hyd) regroupe les données nécessaires à la description du réacteur concerné. Au contraire des deux fichiers de données précédents, ce fichier diffère selon que l'adsorption se fait dans un réacteur batch ou dans un lit.

La structure du fichier est la suivante dans le cas du réacteur parfaitement agité discontinu (programme ADSORPA) :

- (Viscosité en poiseuille (Pour l'eau, on utilise généralement la valeur de 1.10^{-3})
- | Rayon moyen de l'adsorbant en mètre
- | Vitesse en fût vide en $m.s^{-1}$ (utilisé pour la DCBR, mais non utilisé pour un RPA classique)
- | Masse volumique du fluide en $kg.m^{-3}$
- | Masse volumique apparente de l'adsorbant en $kg.m^{-3}$
- | Masse de l'adsorbant en grammes
- (Volume du réacteur en litres

La structure du fichier est la suivante dans le cas du réacteur piston dispersion (programme ADSORBED) :

- (Viscosité en poiseuille
- | Rayon moyen de l'adsorbant en mètre
- | Vitesse en fût vide en m/s
- | Masse volumique du fluide en $kg.m^{-3}$
- | Masse volumique apparente de l'adsorbant en $kg.m^{-3}$
- | Indice de vide du lit
- | Hauteur du lit en mètre
- (Nombre de Péclet

L'écriture de ces programmes représente une part importante du travail réalisé. Destinés à répondre au problème que nous voulons résoudre (à savoir déterminer le coefficient de diffusion superficielle et simuler la courbe de percée d'un pesticide à partir d'une alimentation constante), ils ont été conçus pour pouvoir s'adapter à de multiples applications : cas des gaz, cas d'une alimentation variable, ... La validation et l'utilisation du programme ADSORPA (destiné à simuler l'adsorption au sein d'un réacteur parfaitement agité discontinu, colonne différentielle d'adsorption dans notre cas) afin d'acquérir les coefficients de diffusion superficielle a constitué la deuxième phase de notre travail.

CHAPITRE 4

ACQUISITION DES PARAMETRES DE SIMULATION

La simulation de l'adsorption d'un pesticide contenu dans une eau naturelle sur un lit filtrant granulaire nécessite d'une part de connaître les paramètres d'équilibre du micropolluant et de la matière organique naturelle, et d'autre part d'acquérir les paramètres cinétiques relatifs à ces deux co-adsorbats. L'objet de ce quatrième chapitre est donc de présenter l'obtention de ces paramètres. De plus, l'analyse de la fiabilité des valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion superficielle sera effectuée à partir d'un critère basé sur le nombre de Biot.

En outre, ce chapitre présente également la validation numérique du programme destiné à la simulation de l'adsorption au sein d'un réacteur parfaitement agité discontinu (ADSORPA). Cette validation a été effectuée en confrontant les résultats obtenus à ceux publiés dans de précédentes études.

IV.1. ACQUISITION DES PARAMETRES D'EQUILIBRE.

IV.1.1. Paramètres d'équilibre des pesticides en corps purs.

Les équilibres d'adsorption isothermes d'un composé pur dépendent de la quantité de sites d'adsorption et de leur accessibilité. Ainsi divers paramètres, tels que la distribution de la taille des pores, la tortuosité, les groupements fonctionnels du charbon actif et de l'adsorbant sont susceptibles d'affecter les résultats des isothermes.

Les isothermes sont mises en œuvre selon le protocole décrit au paragraphe II.2.1. pour les trois pesticides et les deux charbons actifs retenus. Le tableau IV.1. présente les deux concentrations initiales utilisées pour la conduite de chaque isotherme.

Tableau IV.1. Conditions expérimentales des isothermes en corps purs.

	Atrazine / F400	Bromoxynil / F400	Diuron / F400	Atrazine / TE60	Bromoxynil / TE60	Diuron / TE60
$C_{0,1}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	259,0	454,8	261,1	231,7	454,0	304,4
$C_{0,2}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	498,8	817,5	558,1	444,7	963,1	600,9

Les figures IV.1. et IV.2 présentent les résultats expérimentaux ainsi obtenus, respectivement sur le charbon F400 et sur le charbon TE60. Ces graphiques sont tracés afin de déterminer par la suite les constantes de Freundlich à partir des couples $\ln(C_e)$ et $\ln(q_e)$ et de la relation suivante :

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad \Leftrightarrow \quad \ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

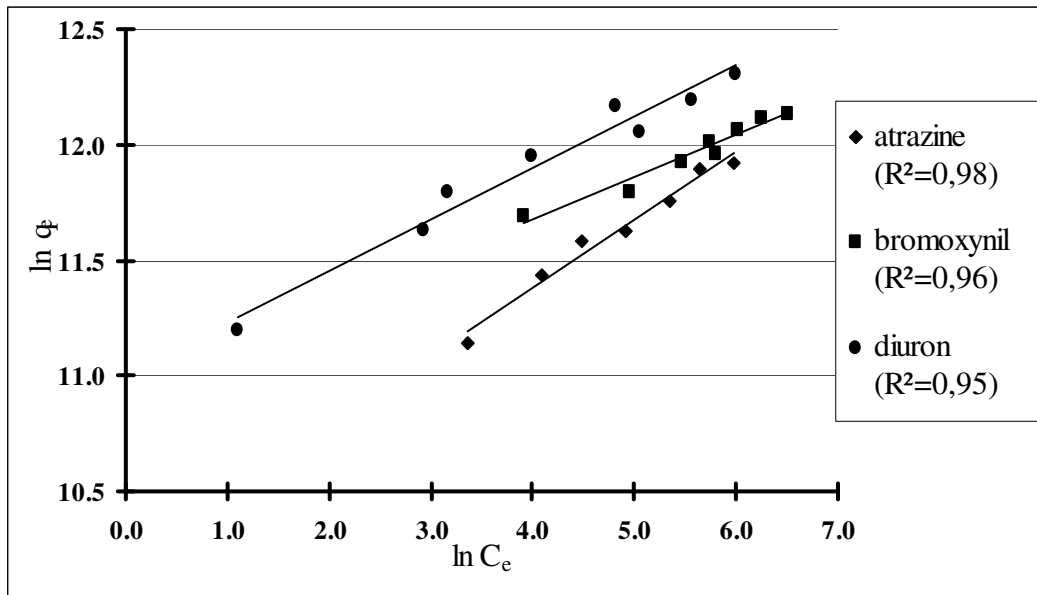


Figure IV.1. Equilibres d'adsorption isothermes des trois pesticides sur F400. (C_e en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et q_e en $\mu\text{g.g}^{-1}$)

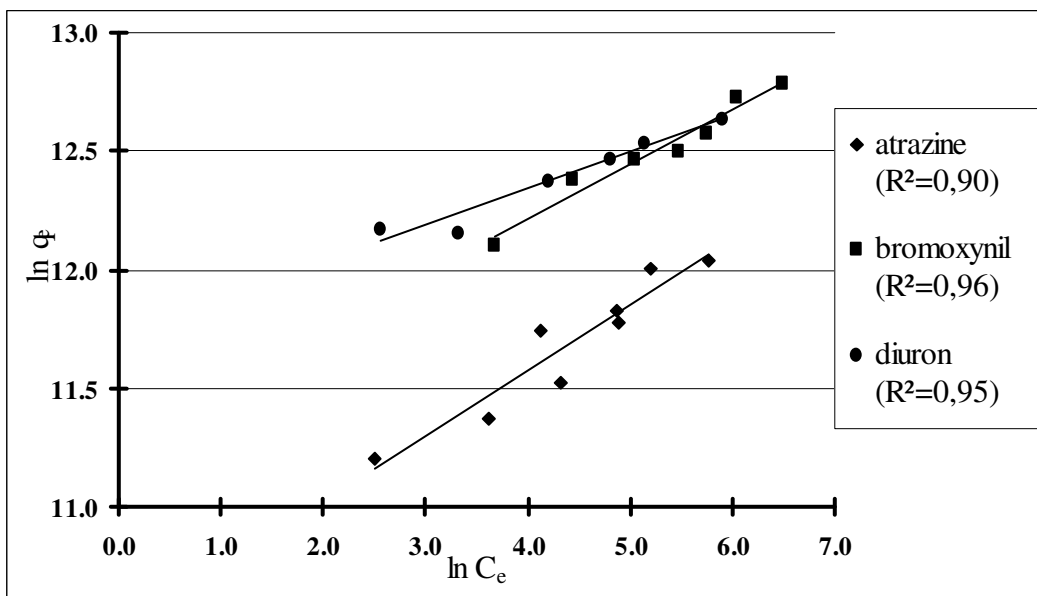


Figure IV.2. Equilibres d'adsorption isothermes des trois pesticides sur TE60. (C_e en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et q_e en $\mu\text{g.g}^{-1}$)

Pour les deux charbons actifs, le diuron est nettement plus adsorbé que l'atrazine. Cette meilleure adsorbabilité peut s'expliquer par la structure même des pesticides étudiés. Dans le cas du diuron, la molécule est plus linéaire et moins volumineuse que celle de l'atrazine. En effet, les conjugaisons électroniques rigidifient la partie urée de la molécule, qui se place de ce fait dans le plan du groupement phényle.

Par contre, les groupements éthyle et isopropyle reliés à la structure triazine de l'atrazine ne peuvent se placer dans le plan du cycle triazinique à cause de l'encombrement stérique et de la libre rotation autour de la liaison C-N. Ainsi, ces groupements confèrent à la molécule d'atrazine une structure tridimensionnelle beaucoup plus volumineuse que celle du diuron. Par conséquent, les sites d'adsorption situés dans la microporosité du charbon actif semblent plus accessibles à la molécule de diuron qu'à la molécule d'atrazine.

Quant au bromoxynil, la molécule est légèrement plus volumineuse que celle du diuron, mais possède une plus grande variabilité en terme de groupements fonctionnels que l'atrazine et, par conséquent, une gamme d'éventuels sites d'adsorption plus large. Ceci peut expliquer l'adsorbabilité du bromoxynil, intermédiaire entre celle du diuron et celle de l'atrazine.

Le tableau IV.2. regroupe les constantes de Freundlich des trois pesticides sur les deux charbons actifs, obtenus à partir de la forme linéarisée de l'équation. Les coefficients de régression linéaire sont supérieurs ou égaux à 0,95, sauf dans le cas de l'adsorption de l'atrazine sur le TE60.

Tableau IV.2. Coefficients de Freundlich des couples pesticide / charbons actifs
(K est exprimé en $(\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$).

	Atrazine			Bromoxynil			Diuron		
	K	n	R ²	K	n	R ²	K	n	R ²
F400	610	3,38	0,98	575	5,42	0,96	875	4,63	0,95
TE60	720	3,60	0,90	1060	4,29	0,96	1230	6,45	0,95

Les valeurs obtenues montrent une plus grande adsorption des micropolluants par le charbon actif TE60. Ceci est en accord avec les caractéristiques des charbons actifs fournies par le laboratoire Sciences de l'Eau et de l'Environnement de l'ENSI Limoges (tableau II.1.). En effet, la constante K relative à l'adsorption du phénol est de $40,4 (\text{mg.g}^{-1}).(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ dans le cas du F400 tandis qu'elle est de $60,9 (\text{mg.g}^{-1}).(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ dans le cas du TE60.

Les coefficients relatifs à l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif F400 ($K=610 (\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$ et $n=3,38$) sont proches des valeurs obtenues par Speth et Miltner (1990) et par Raveau et Baudu (1998). Ces auteurs ont respectivement obtenu les coefficients suivants :

$$K = 840 (\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n} \text{ et } n = 3,44.$$

$$K = 755 (\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n} \text{ et } n = 3,85.$$

La légère disparité de ces résultats provient vraisemblablement du fait que l'eau ultra-pure n'existe pas en tant que telle. En effet, à une eau ultra-pure ayant un COT de 0,1 à 0,15 mg.L^{-1} correspond une teneur en MON de 150 à 220 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est comparable aux concentrations en pesticide utilisées pour effectuer les isothermes.

Les résultats d'équilibre en corps purs des pesticides ainsi obtenus vont maintenant être utilisés dans la détermination des paramètres d'équilibre de la matière organique naturelle contenue dans l'eau naturelle de la Groussinière.

IV.1.2. Paramètres d'équilibre de la Matière Organique Naturelle.

Afin de déterminer les paramètres d'équilibre de la MON contenue dans l'eau de la Groussinière, le protocole déjà utilisé au laboratoire par Gicquel (1996) a été repris (cf. paragraphe II.2.2.). Les isothermes sont donc effectuées pour chaque pesticide en eau naturelle et en eau naturelle diluée au demi par de l'eau ultra-pure. Les figures IV.3.a. à IV.3.f. montrent les isothermes ainsi obtenues.

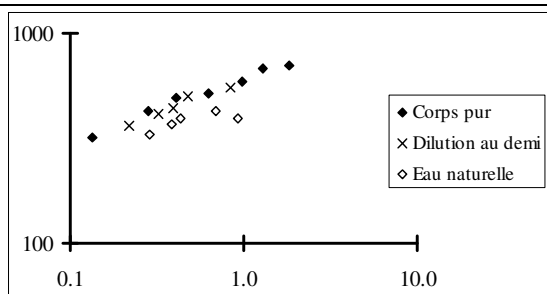


Figure IV.3.a.
Atrazine sur F400

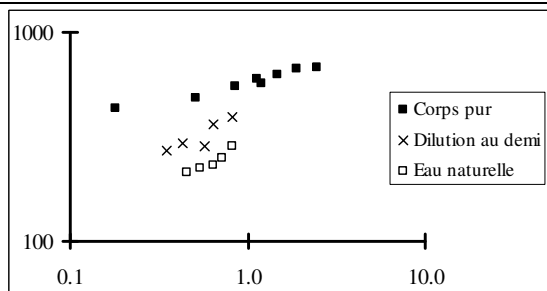


Figure IV.3.b.
Bromoxynil sur F400

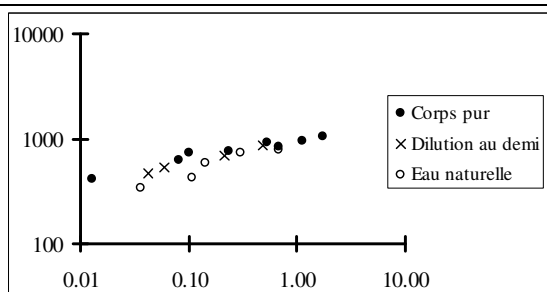


Figure IV.3.c.
Diuron sur F400

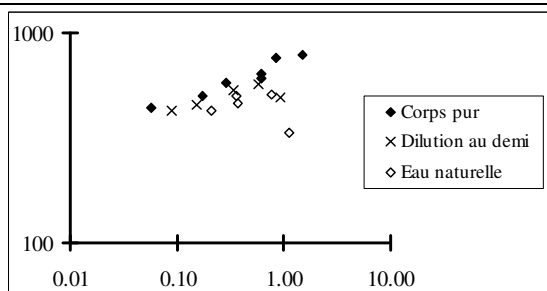


Figure IV.3.d.
Atrazine sur TE60

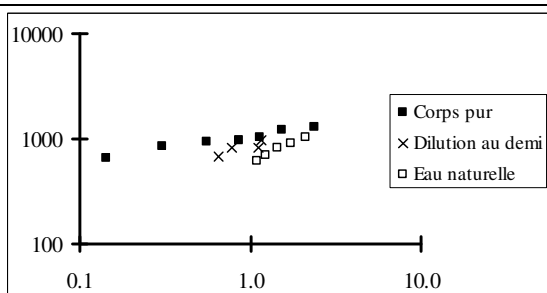


Figure IV.3.e.
Bromoxynil sur TE60

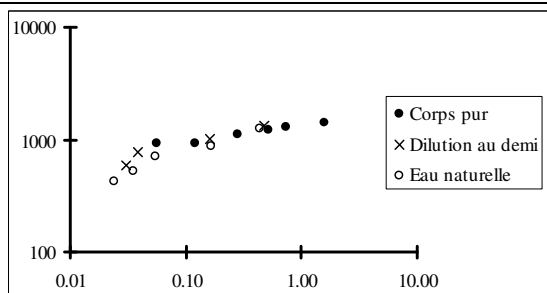


Figure IV.3.f.
Diuron sur TE60

Figure IV.3. Equilibres d'adsorption isothermes dans l'eau de la Groussinière.

L'outil informatique de modélisation conçu par Gicquel (1996) sous Microsoft Excel nous a permis, à partir des résultats expérimentaux des isothermes de chaque pesticide en eau naturelle, de déterminer les paramètres d'adsorption du composé fictif représentant la matière organique naturelle. Il permet également de simuler l'isotherme d'adsorption en eau naturelle. Un exemple en est donné à la figure IV.4.

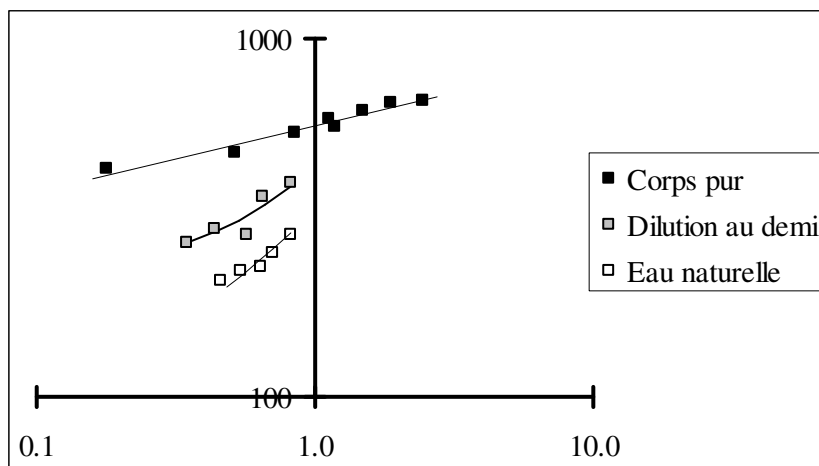


Figure IV.4. Exemple de modélisation selon l'IAST des équilibres d'adsorption isothermes en compétition : cas du bromoxynil sur le F400 dans l'eau de la Groussinière.

Le tableau IV.3. regroupe les paramètres de l'EBC (K , n et C_0). Les unités de ces paramètres sont basées sur la micromole, afin d'être utilisées ultérieurement dans la procédure IAST des programmes de simulation de l'adsorption (cf. paragraphe III.3.).

Tableau IV.3. Paramètres d'adsorption de l'EBC.

	EBC (avec Atrazine)			EBC (avec Bromoxynil)			EBC (avec Diuron)		
	K_{EBC}	n_{EBC}	$C_{EBC,0}$	K_{EBC}	n_{EBC}	$C_{EBC,0}$	K_{EBC}	n_{EBC}	$C_{EBC,0}$
F400	602,6	3,67	34,6	406,2	5,59	62,2	625,6	4,32	9,2
TE60	1029,2	3,74	19,5	1072,1	6,27	66,5	778,7	6,92	8,6

(K_{EBC} exprimé en $(\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$; $C_{EBC,0}$ exprimé en $(\mu\text{mol.L}^{-1})$).

Quel que soit le pesticide, les K_{EBC} obtenus pour le charbon TE60 sont plus élevés que ceux obtenus pour le charbon F400. Il y a donc une plus grande affinité du TE60 avec la matière organique naturelle. Cela peut être une conséquence des fonctions de surface basiques, qui sont plus nombreuses (de 33%) dans le cas du TE60. Ces fonctions basiques seraient des sites préférentiels pour les acides humiques et fulviques qui composent la MON.

Concernant les concentrations initiales du composé fictif, elles sont supérieures aux valeurs des concentrations initiales en pesticide. Cela est dû au fait que les micropolluants sont en quantité bien moindre que la MON. De plus, les $C_{EBC,0}$ varient. En effet, selon le charbon et le pesticide considérés, ce sont des fractions différentes de la MON qui entrent en compétition. De plus, la quantité de MON susceptible de s'adsorber dépend de l'affinité du pesticide vis-à-vis du charbon et de la nature des sites d'adsorption qu'il occupe.

IV.2. VALIDATION DE LA SIMULATION DE L'ADSORPTION DANS UN REACTEUR DISCONTINU PARFAITEMENT AGITE.

Afin de valider les calculs de notre programme de simulation de l'adsorption au sein d'un réacteur discontinu parfaitement agité (ADSORPA), nous nous sommes attachés à simuler des résultats expérimentaux issus de la littérature, à partir des conditions opératoires décrites. Puis, nous avons confronté les valeurs des coefficients de diffusion superficielle obtenues par l'intermédiaire du logiciel ADSORPA avec celles fournies par les auteurs de ces travaux. Nous avons effectué cette comparaison afin d'être sûr que les résultats fournis par notre logiciel n'étaient pas erronés.

Cette validation a été plus particulièrement basée sur les résultats publiés par Zhou (1992) et Zhou et Martin (1995), par Ganguly et Goswami (1996), par Traegner et Suidan (1989a, b) et par Larson et Tien (1984). L'ensemble de ces résultats permet de couvrir une large gamme de coefficients de diffusion superficielle, allant de 10^{-6} à 10^{-10} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Les publications de ces auteurs avaient l'avantage de fournir l'ensemble des données nécessaires à la simulation informatique.

IV.2.1. Travaux de Zhou (1992) et Zhou et Martin (1995).

IV.2.1.1. Méthodologie de Zhou (1992).

Zhou (1992) s'est intéressé à l'adsorption en solution pure de six composés aromatiques sur le charbon actif Pica NC60. Les composés étudiés sont le phénol, le *p*-nitrophénol, le *p*-crésol, l'aniline, le nitrobenzène et le benzaldéhyde. Ses expériences sont effectuées dans un réacteur discontinu parfaitement agité, constitué d'un simple erlenmeyer agité grâce à un barreau aimanté. Le tableau IV.4. présente les caractéristiques du réacteur batch ainsi que du charbon actif en grain, nécessaires pour effectuer les simulations.

Tableau IV.4. Caractéristiques du réacteur batch et du CAG utilisés par Zhou (1992).

R_p (m)	ρ_a ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)	V (L)	m_{CAG} (g)
$0.625.10^{-3}$	520	2	2

L'auteur a développé un programme de simulation basé sur le modèle HSDM, permettant d'obtenir simultanément le coefficient de transfert de masse externe et le coefficient de diffusion superficielle. Etant donné que ses manipulations sont effectuées dans un simple réacteur batch, l'obtention du coefficient k_f ne se fait pas par l'emploi d'une corrélation semi-empirique, mais directement à partir de son logiciel, en même temps que l'acquisition du coefficient de diffusion superficielle. Le coefficient de transfert de masse externe utilisé lors de nos simulations est celui qui est précisé dans les travaux de l'auteur, de même que les coefficients de Freundlich nécessaires à la description des isothermes.

Pour chacun des composés, nous avons retenu 3 manipulations parmi celles qui sont présentées par l'auteur, soit dix-huit simulations en tout. Dans cette partie, pour chaque composé, seule la courbe de la première expérience (désignée sous le terme d'expérience 1) est présentée, l'ensemble des résultats étant disponible en annexe 3.

IV.2.1.2. Simulations et comparaison des résultats.

Le tableau IV.5. indique la masse molaire et les coefficients d'équilibre, tandis que le tableau IV.6. résume les concentrations initiales et les coefficients de la cinétique obtenus par l'auteur.

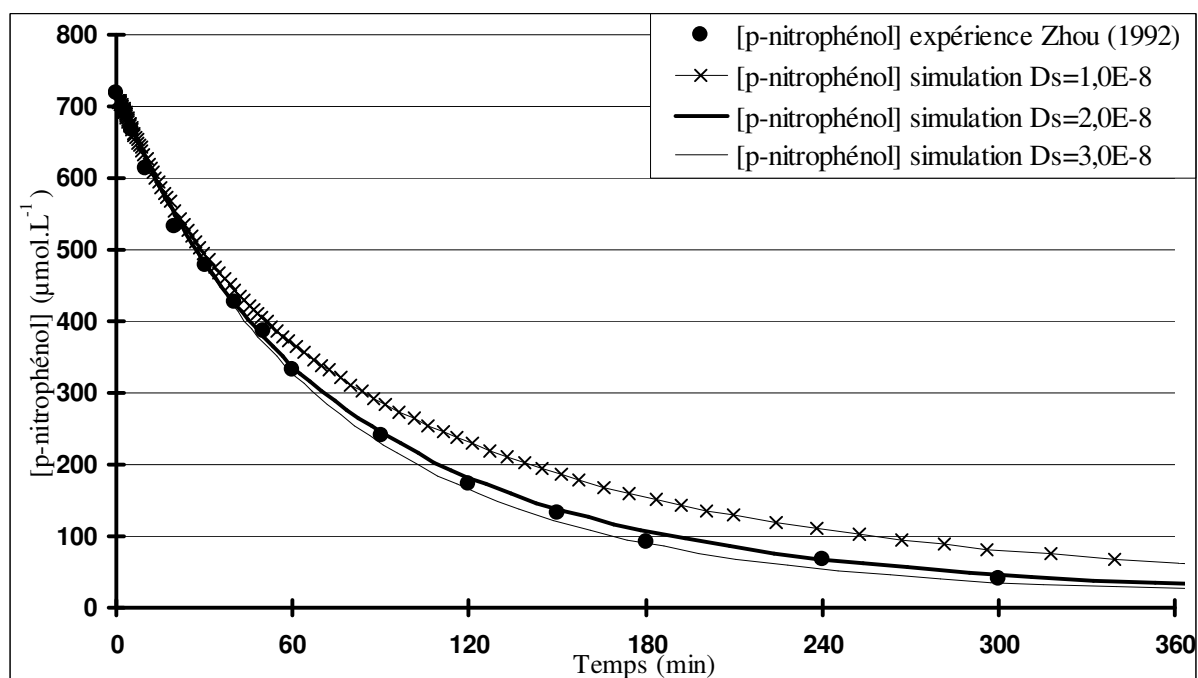
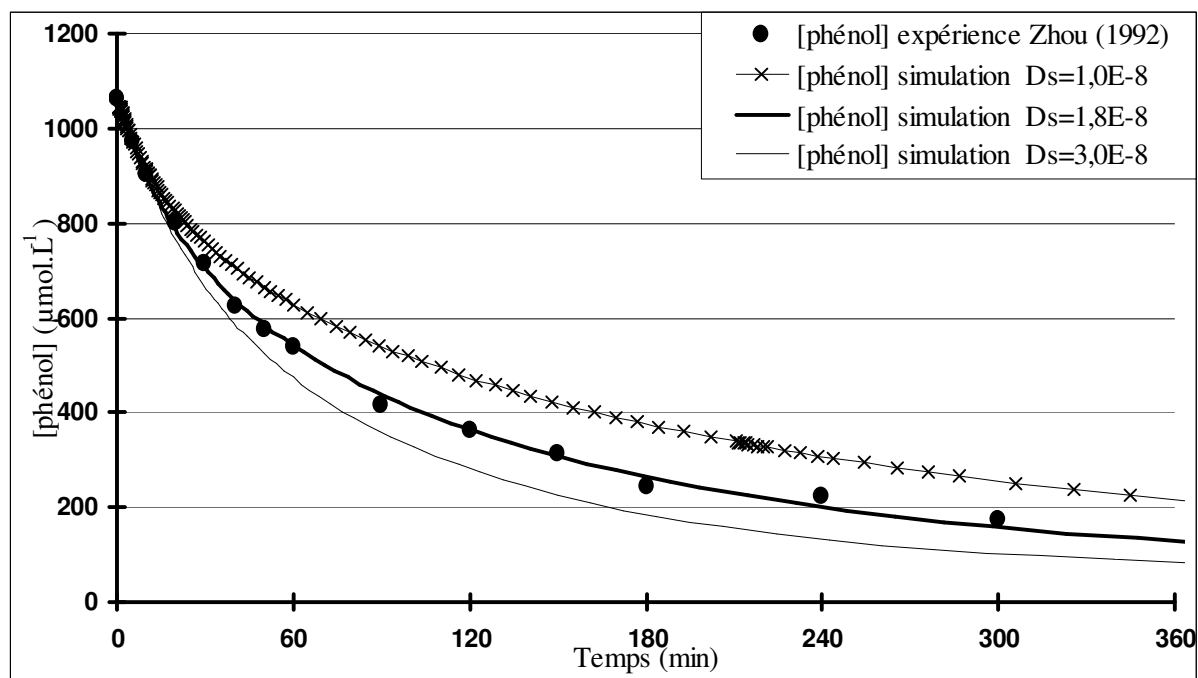
Tableau IV.5. Masse molaire et coefficients d'équilibre des 6 composés (Zhou, 1992).

	M (g.mol ⁻¹)	K (μmol.g ⁻¹).(μmol.L ⁻¹) ^{-1/n}	n
phénol	94	474,5	5,26
<i>p</i> -nitrophénol	139	342,0	3,70
<i>p</i> -crésol	108	320,8	3,84
aniline	93	190,4	3,30
nitrobenzène	123	367,4	2,94
benzaldéhyde	106	388,0	3,57

Tableau IV.6. Concentrations initiales et coefficients de la cinétique des 6 composés aromatiques selon les expériences retenues (Zhou, 1992).

		C ₀ (mg.L ⁻¹)	C ₀ (μmol.L ⁻¹)	k _f (cm.s ⁻¹)	D _s (cm.s ⁻²)
phénol	Expérience 1	100	1063,8	3,18.10 ⁻³	1,76.10 ⁻⁸
	Expérience 2	300	3191,5	3,24.10 ⁻³	3,65.10 ⁻⁸
	Expérience 3	500	5319,1	2,62.10 ⁻³	4,30.10 ⁻⁸
<i>p</i> -nitrophénol	Expérience 1	100	719,4	2,46.10 ⁻³	1,24.10 ⁻⁸
	Expérience 2	200	1438,8	2,43.10 ⁻³	1,86.10 ⁻⁸
	Expérience 3	300	2158,3	2,35.10 ⁻³	2,13.10 ⁻⁸
<i>p</i> -crésol	Expérience 1	100	924,9	2,23.10 ⁻³	1,37.10 ⁻⁸
	Expérience 2	300	2777,8	2,36.10 ⁻³	2,24.10 ⁻⁸
	Expérience 3	500	4629,6	2,73.10 ⁻³	3,42.10 ⁻⁸
aniline	Expérience 1	102	1096,8	2,50.10 ⁻³	3,11.10 ⁻⁸
	Expérience 2	204	2193,5	2,74.10 ⁻³	4,66.10 ⁻⁸
	Expérience 3	306	3290,3	2,52.10 ⁻³	10,96.10 ⁻⁸
nitrobenzène	Expérience 1	120	975,6	3,45.10 ⁻³	1,28.10 ⁻⁸
	Expérience 2	240	1951,2	3,14.10 ⁻³	2,78.10 ⁻⁸
	Expérience 3	360	2926,8	2,82.10 ⁻³	3,60.10 ⁻⁸
benzaldéhyde	Expérience 1	104,5	958,8	3,08.10 ⁻³	3,42.10 ⁻⁸
	Expérience 2	209	1971,7	3,24.10 ⁻³	4,35.10 ⁻⁸
	Expérience 3	313,5	2957,5	2,97.10 ⁻³	4,48.10 ⁻⁸

A partir de ces données, la simulation des expériences d'adsorption de chacun des six composés aromatiques sur NC60 a été effectuée. Les figures IV.5.a. à IV.5.f. présentent les modélisations obtenues par le biais du logiciel ADSORPA dans le cadre des expériences 1, les résultats des autres expériences étant consignés en annexe 3.



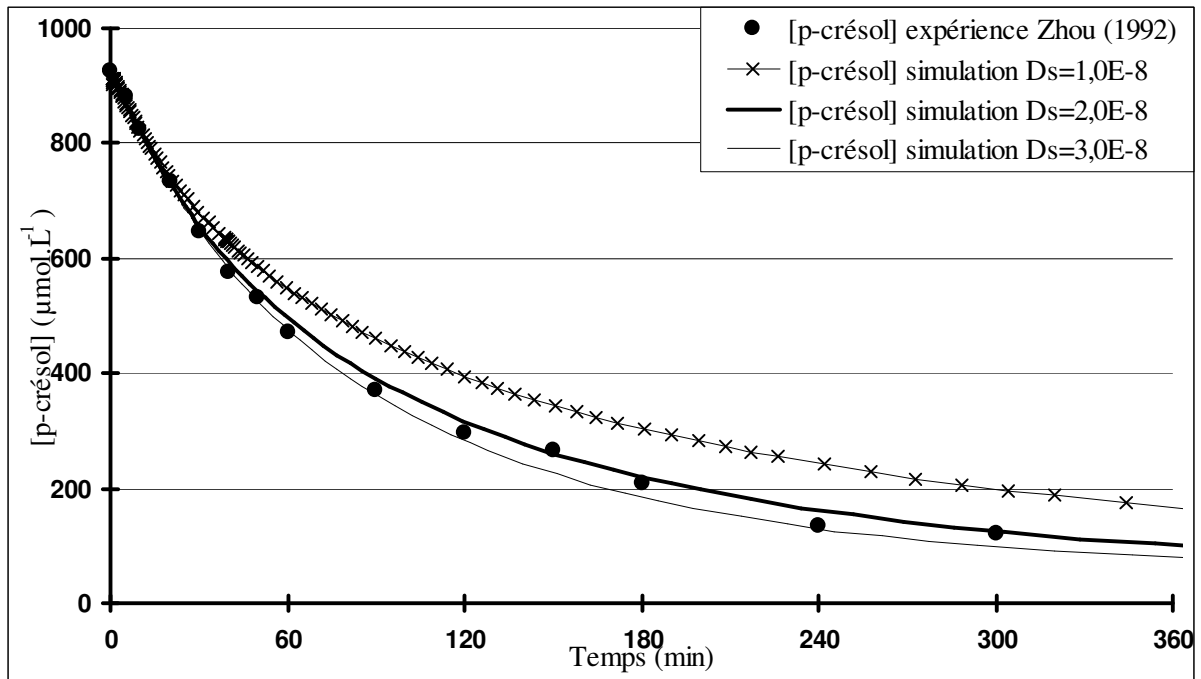


Figure IV.5.c. Simulation de l'adsorption du *p*-crésol dans le cas de l'expérience 1. (D_s est exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

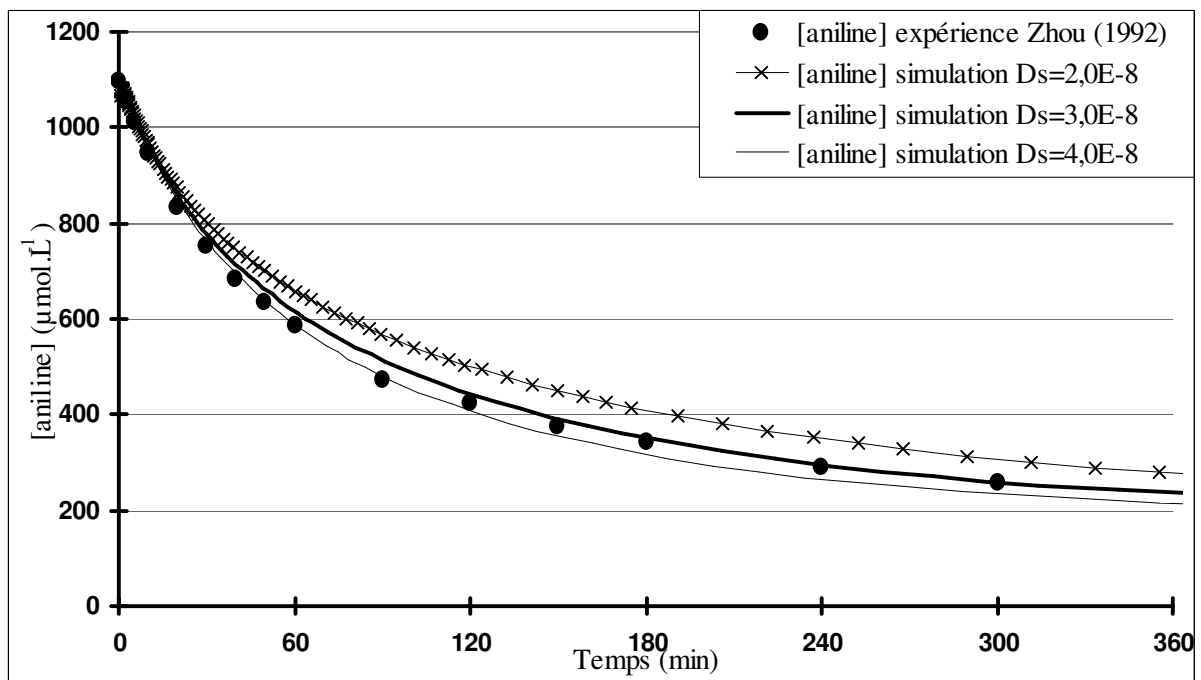
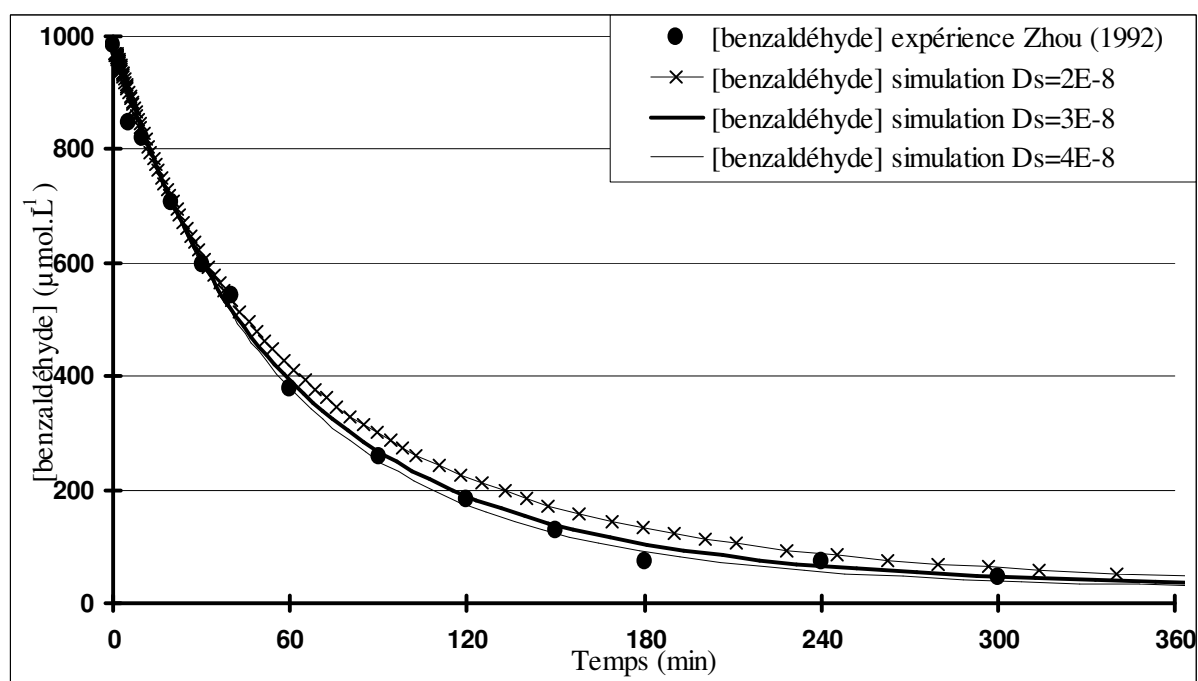
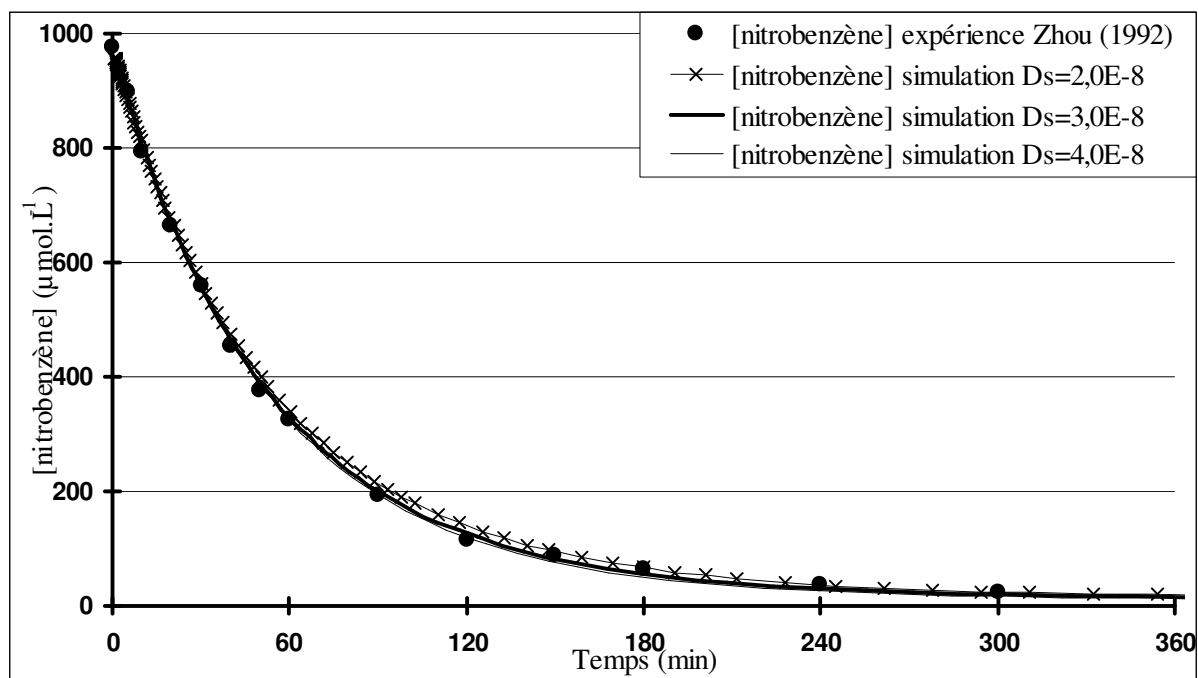


Figure IV.5.d. Simulation de l'adsorption de l'aniline dans le cas de l'expérience 1. (D_s est exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).



A partir des simulations exposées précédemment, le tableau IV.7. confronte les coefficients de diffusion superficielle obtenus à partir du logiciel ADSORPA avec ceux calculés par l'auteur.

Tableau IV.7. Confrontation des D_s ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) pour les 6 composés aromatiques.

		Zhou (1992)	logiciel ADSORPA
phénol	Expérience 1	$1,76.10^{-8}$	$1,8.10^{-8}$
	Expérience 2	$3,65.10^{-8}$	$4,0.10^{-8}$
	Expérience 3	$4,30.10^{-8}$	$5,0.10^{-8}$
<i>p</i> -nitrophénol	Expérience 1	$1,24.10^{-8}$	$2,0.10^{-8}$
	Expérience 2	$1,86.10^{-8}$	$2,5.10^{-8}$
	Expérience 3	$2,13.10^{-8}$	$2,0.10^{-8}$
<i>p</i> -crésol	Expérience 1	$1,37.10^{-8}$	$2,5.10^{-8}$
	Expérience 2	$2,24.10^{-8}$	$2,0.10^{-8}$
	Expérience 3	$3,42.10^{-8}$	$2,0.10^{-8}$
aniline	Expérience 1	$3,11.10^{-8}$	$3,5.10^{-8}$
	Expérience 2	$4,66.10^{-8}$	$3,5.10^{-8}$
	Expérience 3	$10,96.10^{-8}$	$11,0.10^{-8}$
nitrobenzène	Expérience 1	$1,28.10^{-8}$	$3,0.10^{-8}$
	Expérience 2	$2,78.10^{-8}$	$5,0.10^{-8}$
	Expérience 3	$3,60.10^{-8}$	$4,0.10^{-8}$
benzaldéhyde	Expérience 1	$3,42.10^{-8}$	$3,5.10^{-8}$
	Expérience 2	$4,35.10^{-8}$	$5,0.10^{-8}$
	Expérience 3	$4,48.10^{-8}$	non déterminé

Globalement, les coefficients de diffusion superficielle obtenus par notre logiciel sont en accord avec les valeurs fournies par Zhou (1992), ce qui va dans le sens d'une validation du programme ADSORPA.

Dans le cas du benzaldéhyde et, dans une moindre mesure, dans le cas du nitrobenzène, les simulations sont moins bonnes car elles se heurtent au problème de la limitation due au coefficient de transfert de masse externe. Par conséquent, les résultats sont moins sensibles à la variation du D_s , ce qui se traduit par des nombres de Biot un peu faibles. Ceci est plus particulièrement perceptible dans le cas de l'expérience 1 du benzaldéhyde ou de l'expérience 3 du nitrobenzène (nombre de Biot valant respectivement 3,9 et 4,9 dans ces deux manipulations).

Cela peut être imputable à la démarche expérimentale de Zhou (1992). En effet, l'auteur ne calcule pas le coefficient de transfert de masse externe à partir d'une corrélation semi-empirique, mais l'obtient simultanément au coefficient de diffusion superficielle, en retenant le meilleur couple (k_f , D_s) possible. Par conséquent, la démarche de l'auteur ne permet pas de se placer, a priori, dans des conditions telles que l'impact du coefficient de transfert de masse externe k_f soit négligeable.

IV.2.1.3. Détermination de la sensibilité de l'approche.

Comme cela a été précisé au paragraphe II.2.3., il existe un nombre de Biot minimal en dessous duquel il n'est pas possible de déterminer un coefficient de diffusion superficielle, la vitesse globale du transfert de masse étant alors régie essentiellement par le transfert de masse externe. Il en va de même pour les simulations auxquelles nous avons procédé. Afin d'estimer quel est le nombre de Biot minimal, des simulations ont été effectuées avec différents coefficients de diffusion superficielle. Une première simulation avec une valeur de D_s exceptionnellement élevée est réalisée, en tant qu'exemple d'une cinétique gouvernée uniquement par le transfert de masse externe. C'est cette simulation qui est alors utilisée comme référence.

Le critère de comparaison, basé sur la méthode des moindres carrés, est défini comme suit :

$$S(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(2 \frac{C_{\text{ref}}(t_i) - C(t_i)}{C_{\text{ref}}(t_i) + C(t_i)} \right)^2} \quad \text{Equation IV.1.}$$

S est alors l'écart relatif moyen entre deux cinétiques. Plus le D_s utilisé pour la simulation est éloigné du D_s de référence, plus les courbes de cinétique sont éloignées et, par conséquent, plus le critère de comparaison S sera élevé.

Pour l'expérience 1 relative à l'adsorption du phénol décrite par Zhou (1992), une simulation a été effectuée avec un coefficient de diffusion superficielle de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette simulation sert de référence, d'autres simulations basées sur des D_s plus grands ayant montré que $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est une valeur suffisamment élevée. La figure IV.6. présente l'évolution du critère S en fonction du nombre de Biot.

Si C_{ref} était une cinétique expérimentale, elle serait entachée d'une erreur de mesure. La véritable courbe se situerait quelque part dans une bande de 5%, par exemple, recouvrant C_{ref} . Ainsi, statistiquement, toutes les cinétiques calculées dont la courbe se situe dans cette bande sont susceptibles de correspondre à la vraie cinétique. Les nombres de Biot de ces cinétiques sont donc statistiquement non différents.

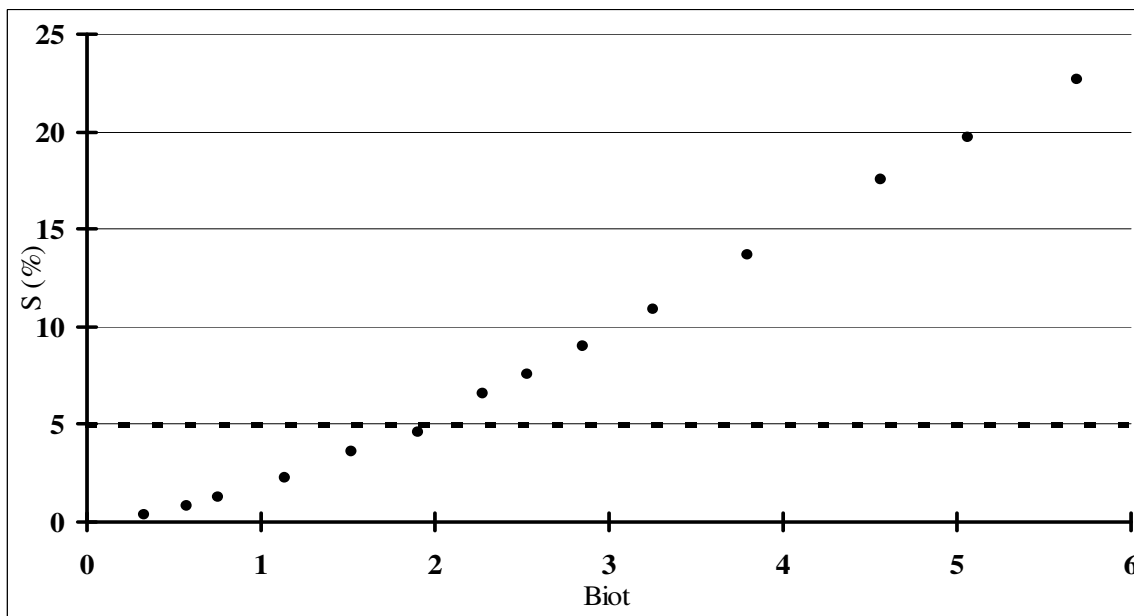


Figure IV.6. Critère de distinction entre une cinétique avec diffusion de surface et une cinétique sans diffusion de surface en fonction du nombre de Biot.

En évaluant l'erreur de mesure à 5%, la figure IV.6 montre qu'en dessous d'un certain nombre de Biot, les critères des cinétiques sont en dessous de cette limite de 5%. Il existe donc un nombre de Biot minimal, pour une erreur donnée, en dessous duquel les cinétiques ne sont pas statistiquement différenciables. Ce nombre de Biot minimal est de 1,98 dans l'exemple de la figure IV.6.

En terme de D_s , cela signifie également qu'il n'est pas possible d'obtenir un D_s au-delà d'une valeur maximale, pour une situation donnée (k_f , R_p , ρ_a , C_0 et q_0 constants). La figure IV.7. illustre l'évolution du critère de comparaison S en fonction du coefficient de diffusion superficielle, pour le même exemple que précédemment. La valeur maximale de D_s qui peut être calculée est de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ alors que la valeur de référence, qui correspond à la prédominance du transfert de masse externe, est de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

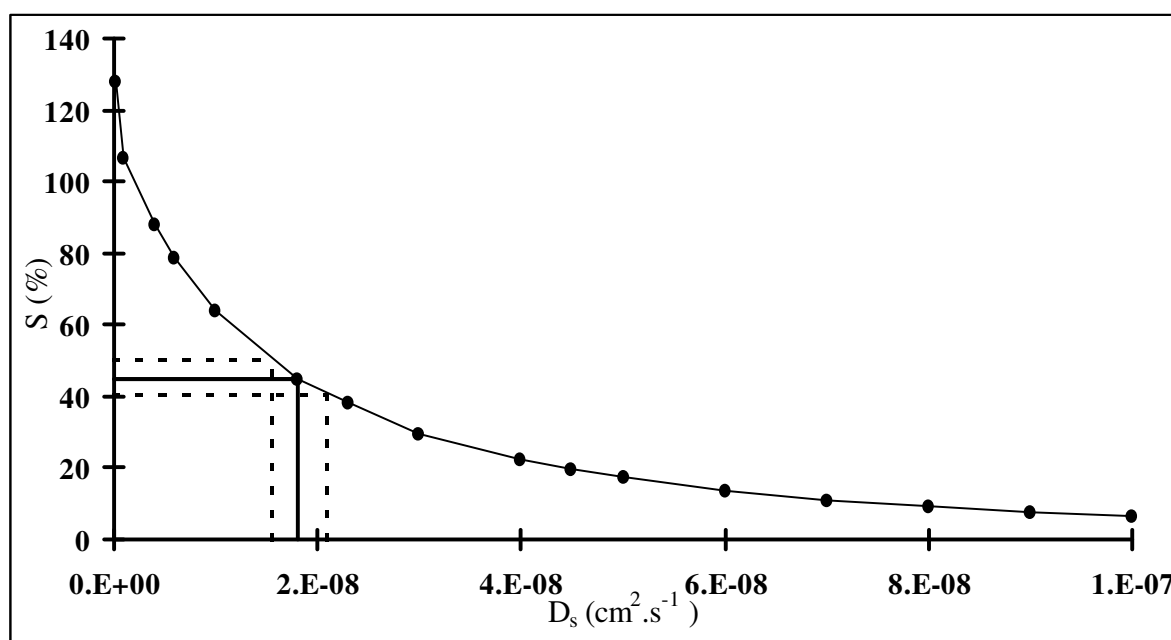


Figure IV.7. Critère de distinction entre une cinétique avec diffusion de surface et une cinétique sans diffusion de surface en fonction du coefficient de diffusion superficielle.

Le critère de comparaison S est d'autant plus sensible que le coefficient de diffusion superficielle diminue. Cela est logique puisque la référence est une cinétique gouvernée uniquement par le transfert de masse externe, sans intervention de la diffusion superficielle.

En outre, une estimation de l'incertitude sur la valeur de D_s peut se déduire en utilisant la courbe présentée à la figure IV.7. Le coefficient de diffusion du phénol sur le Pica NC60 dans le cas de l'expérience 1 (Zhou, 1992) est de $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à un critère de 45,1 % par rapport à une cinétique régie uniquement par le transfert de masse externe. En évaluant l'erreur expérimentale à 5%, la cinétique est susceptible d'être, en moyenne, 5% au-dessus ou 5% en dessous de la cinétique mesurée expérimentalement. Par conséquent, le critère de comparaison se trouverait compris entre 40,1 et 50,1 %. A l'aide de la figure IV.7., il est alors possible d'obtenir une gamme d'incertitude allant de $1,55$ à $2,10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La méthodologie présentée ici, en utilisant comme exemple l'expérience 1 de l'adsorption du phénol sur Pica NC60 (Zhou, 1992) sera reprise au paragraphe IV.3.2. L'objectif sera d'évaluer les nombres de Biot limites et les incertitudes sur le coefficient de diffusion superficielle des pesticides. Ces travaux ont d'ores et déjà fait l'objet d'une publication (Baup et coll., 2000).

IV.2.2. Travaux de Ganguly et Goswami (1996).

Ganguly et Goswami (1996) ont étudié l'adsorption de l'acide acétique sur charbon actif en grain. Les auteurs utilisent un réacteur muni d'une agitation mécanique et de déflecteurs. Ses caractéristiques sont résumées au tableau IV.8.

Tableau IV.8. Caractéristiques du réacteur et du CAG de Ganguly et Goswami (1996).

R_p (m)	ρ_a (kg.m ⁻³)	V (L)
$0,85 \cdot 10^{-3}$	730	1,1

Les auteurs ont effectué 5 manipulations différentes, faisant intervenir 3 concentrations initiales et 3 doses de CAG. Le tableau IV.9. indique les 5 conditions opératoires retenues.

Tableau IV.9. Conditions expérimentales de Ganguly et Goswami (1996).

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4	Expérience 5
C_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	33200	33200	33300	49000	16900
m_{CAG} (g)	25	16	32	16	16

Le coefficient de transfert de masse externe utilisé lors de nos simulations est celui qui est fourni par les auteurs. Il est obtenu à partir des premières minutes de la cinétique et sa valeur est de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. L'isotherme peut être représentée par la relation de Freundlich et les coefficients d'équilibre sont les suivants :

$$K = 90,43 (\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$$

$$n = 3,94$$

Les figures IV.8.a. et IV.8.b. montrent deux exemples de la simulation de l'adsorption de l'acide acétique dans le cas de l'expérience 1 et 2 respectivement, les autres courbes étant consignées dans l'annexe 3.

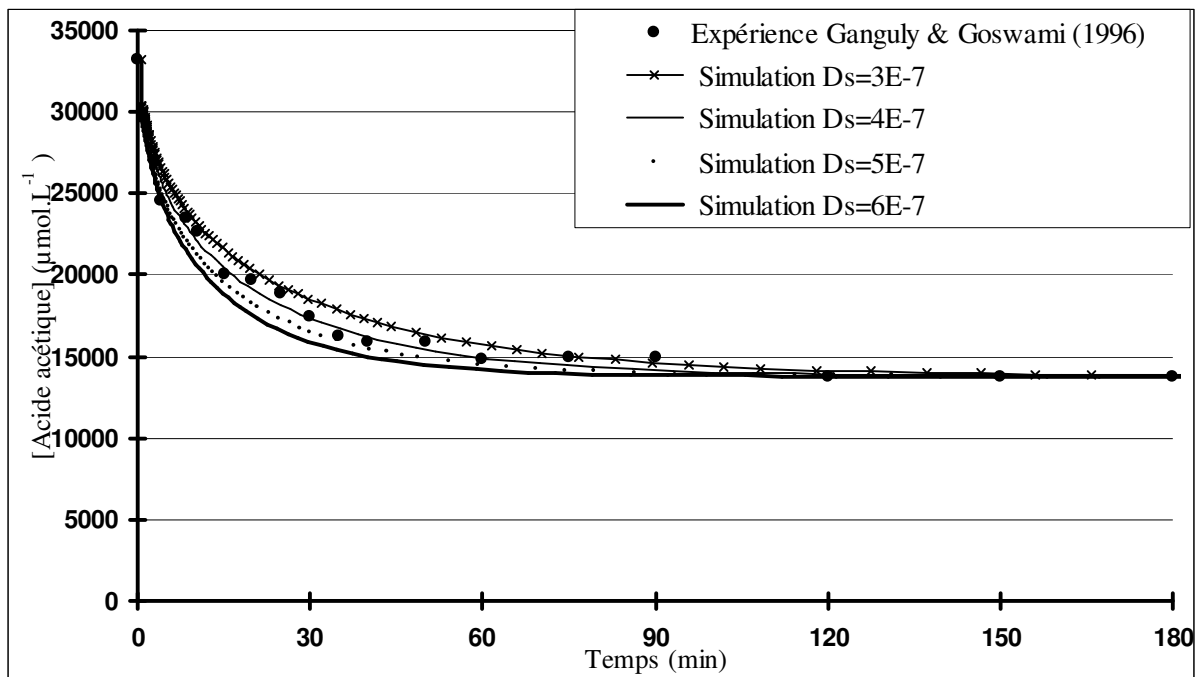


Figure IV.8.a. Simulation de l'adsorption de l'acide acétique (cas de l'expérience 1).

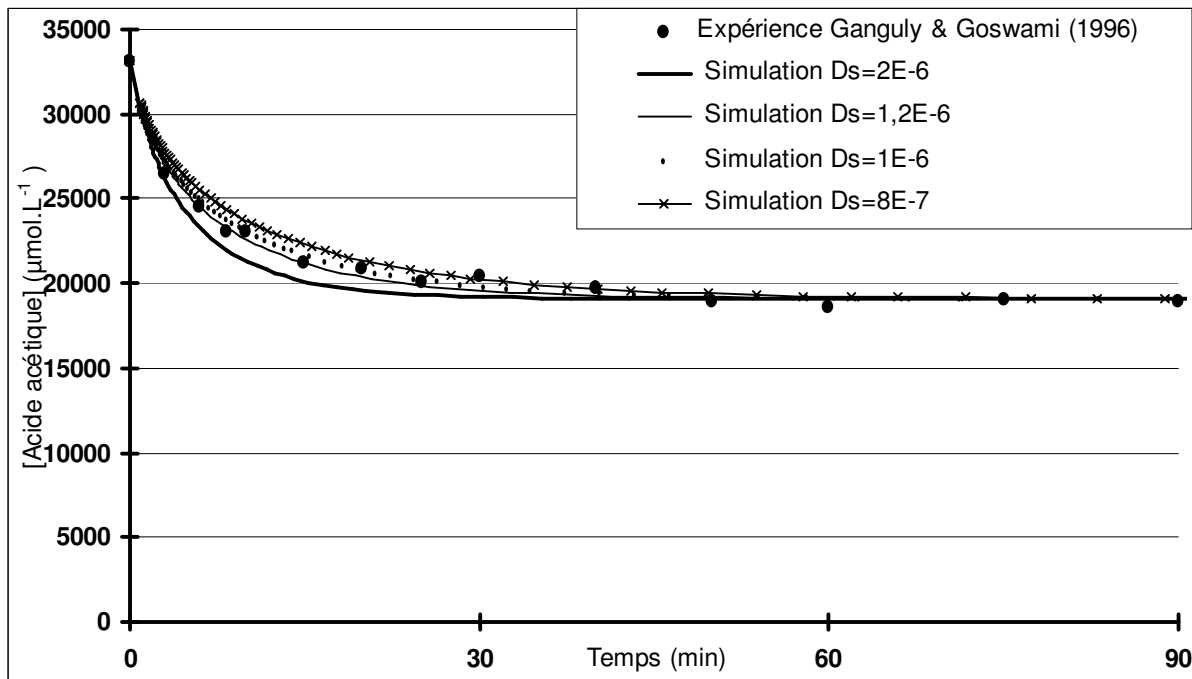


Figure IV.8.b. Simulation de l'adsorption de l'acide acétique (cas de l'expérience 2).

Le tableau IV.10. confronte les coefficients de diffusion superficielle fournis par les auteurs avec ceux obtenus à partir du logiciel ADSORPA.

Tableau IV.10. Confrontation des D_s ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) pour les 5 expériences.

	Ganguly et Goswami (1996)	logiciel ADSORPA
Expérience 1	$6,0.10^{-7}$	$4,0.10^{-7}$
Expérience 2	$8,1.10^{-7}$	$12,0.10^{-7}$
Expérience 3	$7,0.10^{-7}$	$5,0.10^{-7}$
Expérience 4	$8,5.10^{-7}$	$5,5.10^{-7}$
Expérience 5	$7,3.10^{-7}$	$5,3.10^{-7}$

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles acquises par les auteurs. Les travaux de Zhou (1992) et de Ganguly et Goswami (1996) portent sur des coefficients de diffusion superficielle de l'ordre de 10^{-7} et $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. D'autres validations sont nécessaires pour tester le logiciel sur des valeurs plus faibles de D_s .

IV.2.3. Travaux de Traegner et Suidan (1989a, b).

Les travaux publiés par Traegner et Suidan (1989a, b) portent sur l'adsorption d'un colorant (désigné par la suite sous le terme de R6G) sur le charbon actif en grain Carborundum et du *p*-nitrophénol (désigné par la suite sous le terme de PNP) sur le charbon actif en grain F400. Le tableau IV.11. fournit les principales caractéristiques nécessaires pour effectuer les simulations de ces deux systèmes d'adsorption.

Tableau IV.11. Caractéristiques des deux systèmes d'adsorption (Traegner et Suidan, 1989).

	R_p (m)	ρ_a (kg.m^{-3})	w (g.L^{-1})	C_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	K ($\mu\text{mol.g}^{-1} \cdot (\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$)	n	k_f (cm.s^{-1})
R6G	$0,25 \cdot 10^{-3}$	740	0,293	101	284,3	28,5	$1,02 \cdot 10^{-3}$
PNP	$0,165 \cdot 10^{-3}$	740	0,5	934,3 2735,0	897,5	6,94	$6,56 \cdot 10^{-3}$

Les figures IV.9.a. et IV.9.b. présentent les résultats expérimentaux fournis par Traegner et Suidan (1989a, b) ainsi que les simulations correspondantes, effectuées à l'aide du logiciel ADSORPA. Seules deux manipulations sont présentées, l'ensemble des modélisations se trouvant dans l'annexe 3.

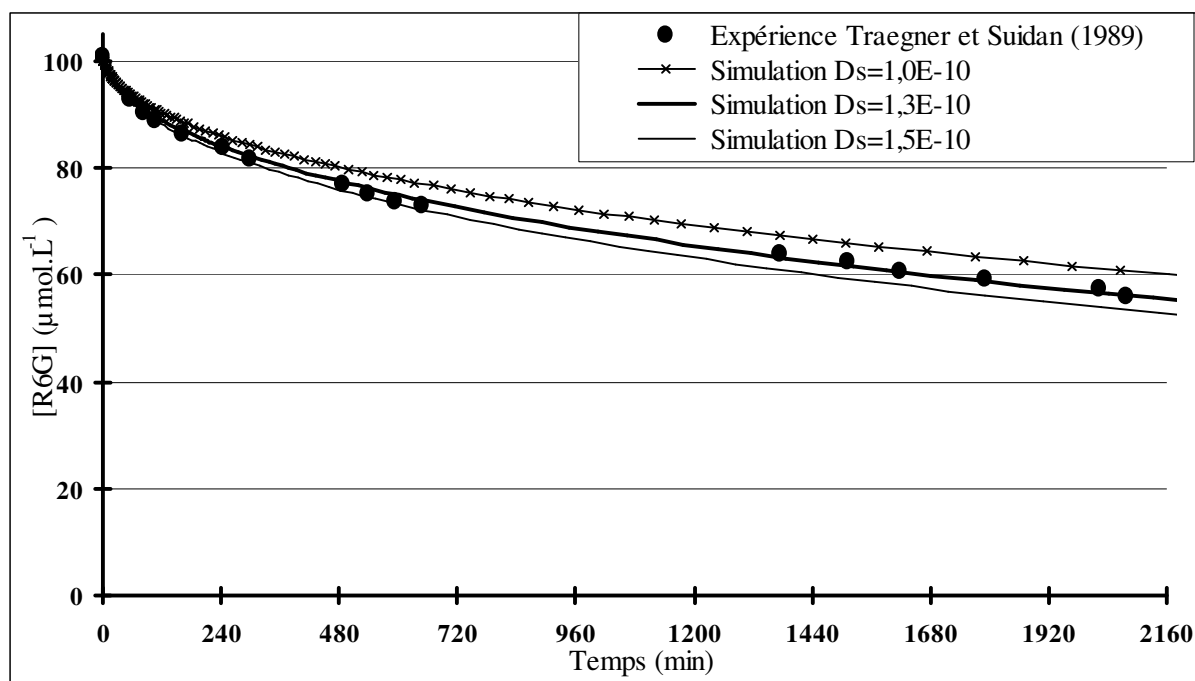


Figure IV.9.a. Simulation de l'adsorption du colorant R6G.
(D_s est exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

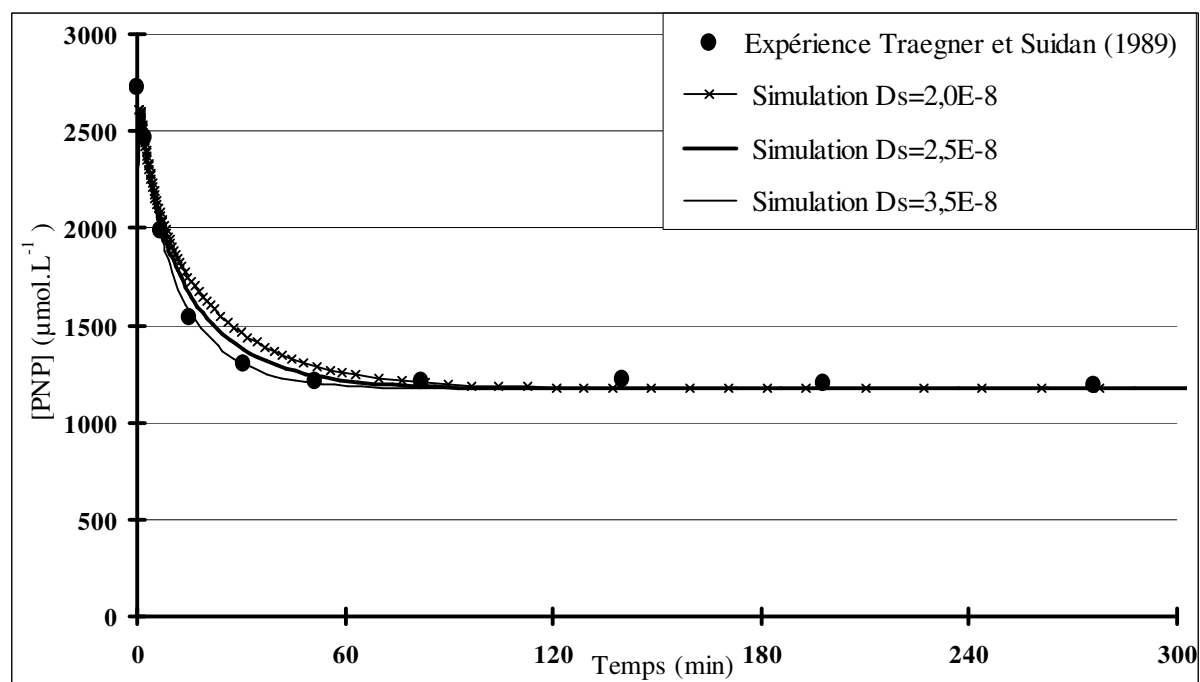


Figure IV.9.b. Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophénol.
(D_s est exprimé en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

Le tableau IV.12. permet de comparer les coefficients de diffusion superficielle présentés par Traegner et Suidan (1989a, b) avec ceux obtenus par l'intermédiaire du logiciel ADSORPA.

Tableau IV.12. Confrontation des D_s ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) pour les 3 expériences.

	Traegner et Suidan (1989)	logiciel ADSORPA
R6G	$1,28.10^{-10}$	$1,3.10^{-10}$
PNP 1	$1,92.10^{-8}$	$1,9.10^{-8}$
PNP 2	$1,92.10^{-8}$	$3,5.10^{-8}$

De même que précédemment, les valeurs acquises grâce au logiciel ADSORPA correspondent à celles obtenues par Traegner et Suidan (1989a, b). Cela permet d'accorder un crédit supplémentaire au logiciel ADSORPA.

Une dernière validation a été effectuée sur l'adsorption de solutés en compétition. En effet, il était nécessaire de vérifier le comportement du logiciel de simulation dans de telles conditions vu que notre étude inclue la compétition.

IV.2.4. Travaux de Larson et Tien (1984).

Larson et Tien (1984) ont étudié l'adsorption du phénol, de l'*o*-crésol et du 2,4-dichlorophénol (désigné par la suite sous le terme de DCP) sur le charbon actif en grain Darco dans un réacteur batch. Le tableau IV.13. indique les principales caractéristiques du charbon.

Tableau IV.13. Caractéristiques du charbon employé par Larson et Tien (1984).

R_p (m)	ρ_a (kg.m ⁻³)
$0.35 \cdot 10^{-3}$	670

La publication des auteurs fournit successivement les résultats expérimentaux :

- du phénol en solution pure,
- des trois systèmes binaires possibles,
- du système ternaire.

Pour chaque système étudié, les auteurs ont également fait varier la dose de charbon actif et les concentrations initiales des solutés. Le tableau IV.14. procure ces différents paramètres tandis que le tableau IV.15. présente les coefficients d'équilibre et de cinétique de chaque composé obtenus par les auteurs. Ces valeurs sont nécessaires à nos simulations.

Tableau IV.14. Concentrations initiales et doses de charbon selon les systèmes étudiés (Larson et Tien, 1984).

	C_0 (μmol.L ⁻¹)	w (g.L ⁻¹)
Phénol pur	757	1,422
	776	1,200
<i>o</i> -crésol / DCP	822 / 522	0,358
	728 / 430	0,463
Phénol / DCP	934 / 558	0,355
	785 / 522	1,524
	787 / 438	0,505
Phénol / <i>o</i> -crésol	956 / 822	0,699
	496 / 496	1,923
Phénol / <i>o</i> -crésol / DCP	934 / 988 / 645	0,637
	1063 / 1002 / 587	0,746

Tableau IV.15. Coefficients d'équilibre et de cinétique des solutés (Larson et Tien, 1984).

	K (μmol.g ⁻¹). (μmol.L ⁻¹) ^{-1/n}	n	k_f (cm.s ⁻¹)	D_s (cm ² .s ⁻¹)
phénol	95,6	2,77	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-9}$
<i>o</i> -crésol	335,4	4,41	$4,97 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$
DCP	461,1	4,02	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$

IV.2.4.1. Phénol en solution pure.

La figure IV.10. illustre la simulation de l'adsorption du phénol à partir des données de Larson et Tien (1984), dans le cas où $C_0 = 757 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 1,422 \text{ g.L}^{-1}$. La seconde modélisation effectuée sur le phénol se trouve en annexe 3.

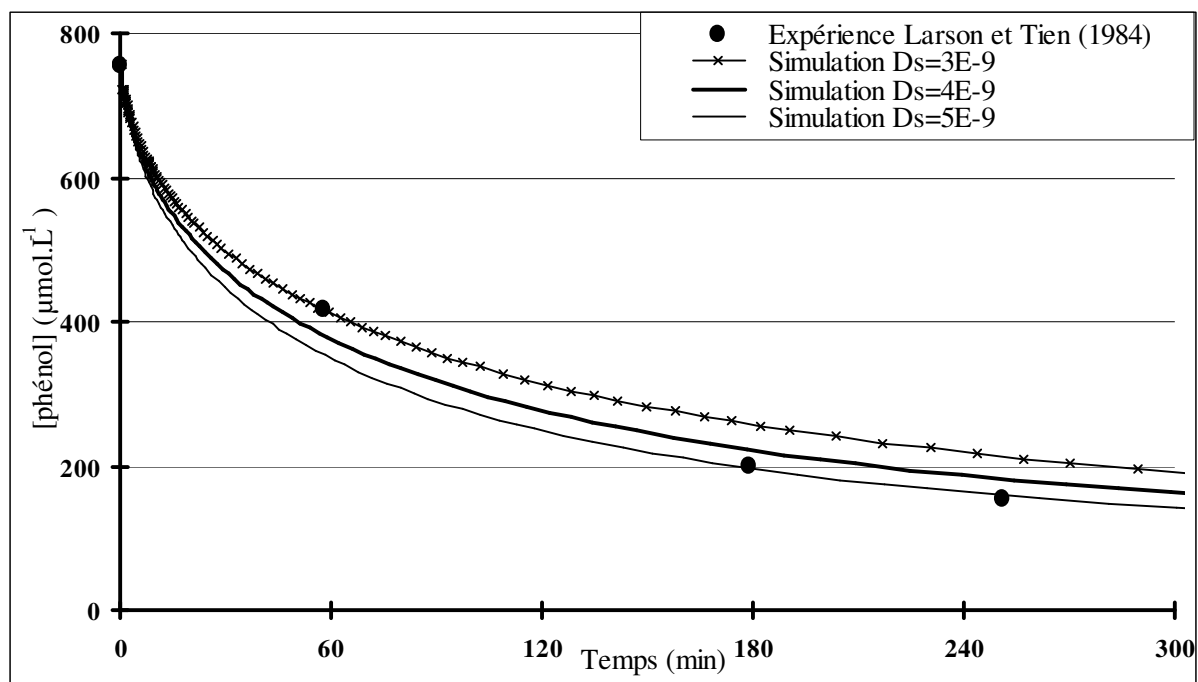


Figure IV.10. Simulation de l'adsorption du phénol ($C_0 = 757 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 1,422 \text{ g.L}^{-1}$).

Nous obtenons exactement le même faisceau de simulation que les auteurs, même si son adéquation avec les trois points expérimentaux est assez peu satisfaisante. Larson et Tien (1984) ont retenu la valeur de $4,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion superficiale du phénol. Cette valeur est une moyenne, calculée à partir des D_s correspondant aux simulations passant exactement par chacun des trois points expérimentaux.

IV.2.4.2. Systèmes binaires et ternaire.

Dans le cas des systèmes binaires et ternaires, nous n'avons pas effectué de recherche de coefficient de diffusion superficiale comme cela avait été fait pour les confrontations précédentes. En effet, l'acquisition des coefficients de diffusion se fait sur des solutions de solutés purs, ce qui permet d'avoir des résultats plus fiables. Seules les simulations à partir des coefficients de diffusion, préalablement acquis en solution pure par les auteurs, ont été exécutées.

Les figures IV.11. à IV.14. présentent une simulation de chaque système, l'ensemble des résultats se trouvant dans l'annexe 3.

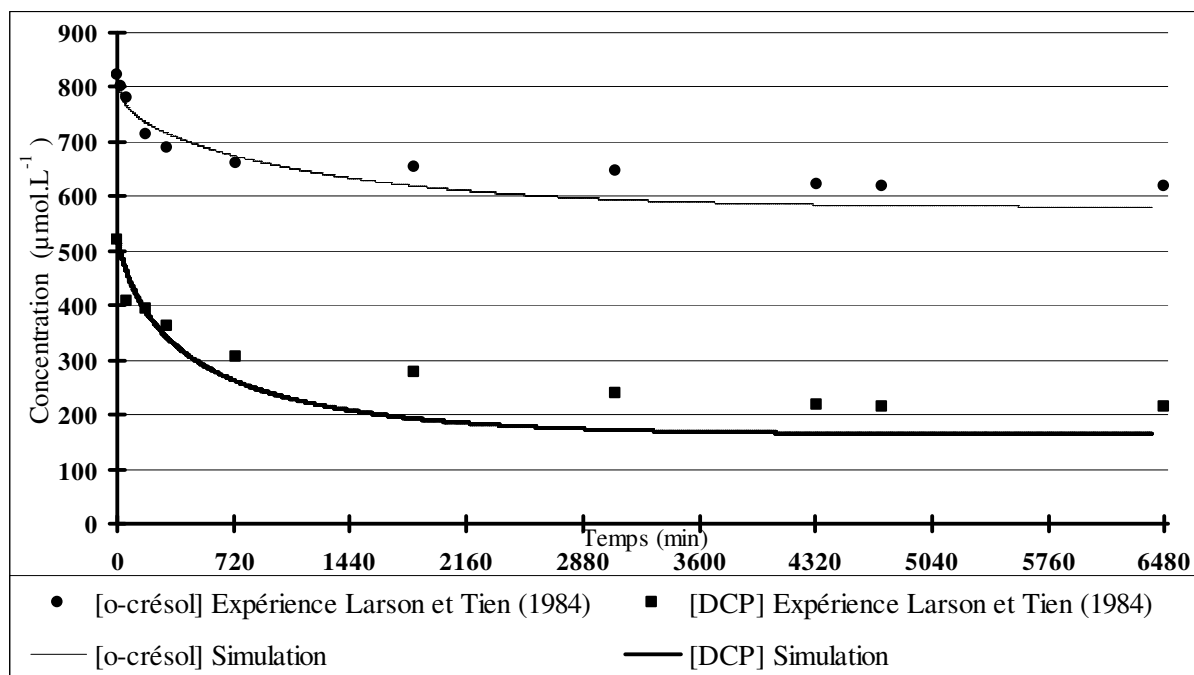


Figure IV.11. Simulation de l'adsorption du système binaire *o*-crésol / DCP
 ($C_0 = 822 / 522 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,358 \text{ g.L}^{-1}$).

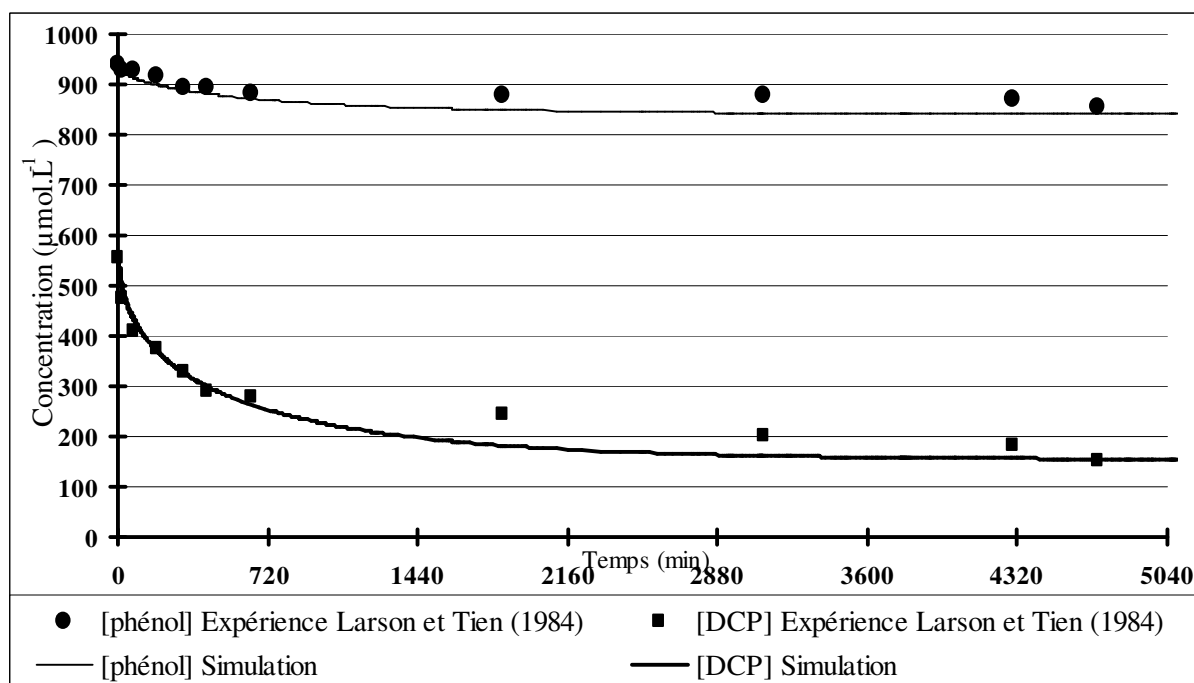


Figure IV.12. Simulation de l'adsorption du système binaire phénol / DCP
 ($C_0 = 943 / 558 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,335 \text{ g.L}^{-1}$).

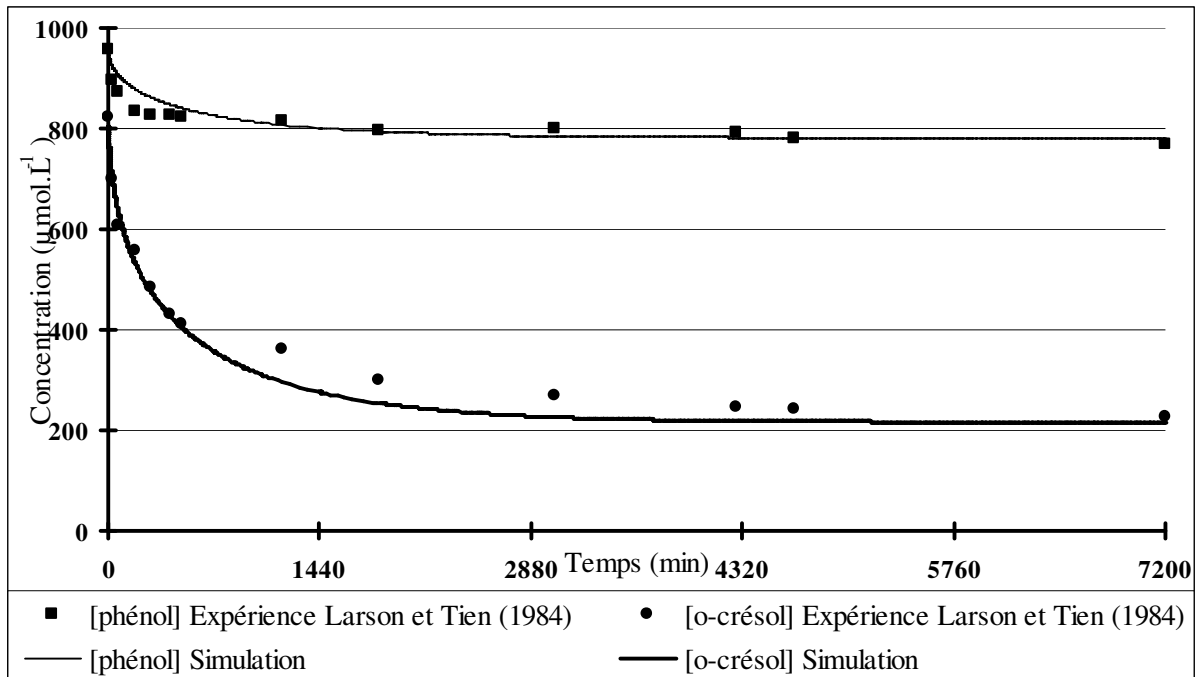


Figure IV.13. Simulation de l'adsorption du système binaire phénol / *o*-crésol ($C_0 = 956 / 822 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,699 \text{ g.L}^{-1}$).

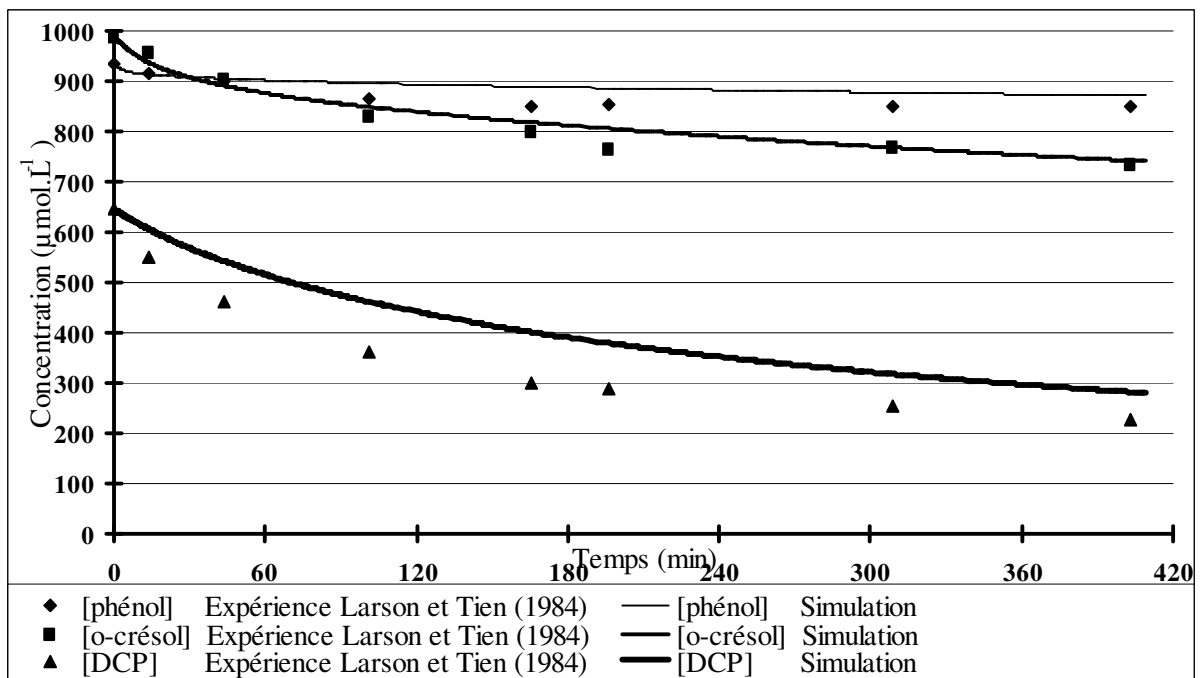


Figure IV.14. Simulation de l'adsorption du système ternaire phénol / *o*-crésol / DCP ($C_0 = 934 / 988 / 645 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,637 \text{ g.L}^{-1}$).

Les sept simulations des systèmes binaires et les deux simulations du système ternaire sont en accord avec celles présentées dans la publication de Larson et Tien (1984). Sur les figures précédentes, il existe néanmoins des écarts au niveau de l'asymptote des équilibres. Ces différences ne sont pas dues à la résolution des équations de l'IAST, mais plutôt au fait que cette théorie ne s'applique pas parfaitement dans ce cas précis.

IV.2.5. Conclusions sur la validation du logiciel ADSORPA.

Quatre publications différentes ont été utilisées afin de valider notre programme de simulation de l'adsorption dans un réacteur parfaitement agité discontinu. Cette validation a été effectuée sur des composés très différents (colorant, composés aromatiques, acide acétique). Ces composés ont été étudiés en solution pure, mais également en systèmes binaires et ternaires. En outre, la gamme des valeurs des coefficients de diffusion superficielle étudiés est large (de 10^{-6} à 10^{-10} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le bon accord entre les valeurs présentées par les différents auteurs et celles obtenues par l'intermédiaire du programme ADSORPA nous permet de dire que le programme numérique développé donne des résultats non erronés et que notre programmation informatique est correcte. Ce bon accord a été établi dans une large gamme de valeurs de D_s , avec l'utilisation d'équations d'équilibres et de coefficients de transfert de masse externe souvent fort différents.

En outre, une méthodologie de calcul de la limite de précision qu'il est possible d'atteindre avec ce type de méthode, a été présentée, en se basant sur un exemple concret (adsorption du phénol sur le charbon Pica NC60, Zhou, 1992). Cette démarche permet également d'évaluer le nombre de Biot minimal, permettant ainsi de préciser au cas par cas le moment où l'influence du coefficient de diffusion superficielle n'est plus prépondérante.

IV.3. ACQUISITION DES PARAMETRES CINETIQUES : PESTICIDE ET MATIERE ORGANIQUE NATURELLE.

Les coefficients d'équilibre (des 3 pesticides et des composés fictifs) étant acquis et le programme de simulation de l'adsorption en réacteur parfaitement agité discontinu étant validé, les coefficients de diffusion superficielle restent les derniers paramètres à déterminer. Pour ce faire, des cinétiques d'adsorption ont été effectuées sur la colonne différentielle d'adsorption (ou DCBR) dont le principe a été présenté au paragraphe II.2.3.

Le présent paragraphe présente tout d'abord la mise au point des conditions opératoires des cinétiques expérimentales et le choix des corrélations semi-empiriques nécessaires aux simulations. Puis, il décrit l'acquisition des coefficients de diffusion superficielle des trois pesticides (atrazine, bromoxynil et diuron) et du composé fictif (matière organique naturelle contenue dans l'eau de la Groussinière) sur les deux charbons actifs.

IV.3.1. Choix des conditions.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire, plusieurs corrélations semi-empiriques sont à notre disposition (cf. paragraphe I.4.2.1.). Il s'agit des relations de Stokes-Einstein, de Polson (1950), d'Othmer et Thakar (1953), de Wilke et Chang (1955) et de Hayduk et Laudie (1974). La figure IV.13. présente l'influence du coefficient de diffusion moléculaire en prenant l'exemple de la simulation de l'adsorption de l'atrazine ($C_0 = 1 \mu\text{mol.L}^{-1}$) sur le F400. Le tableau IV.16. résume les différentes valeurs des coefficients de diffusion moléculaire selon les corrélations.

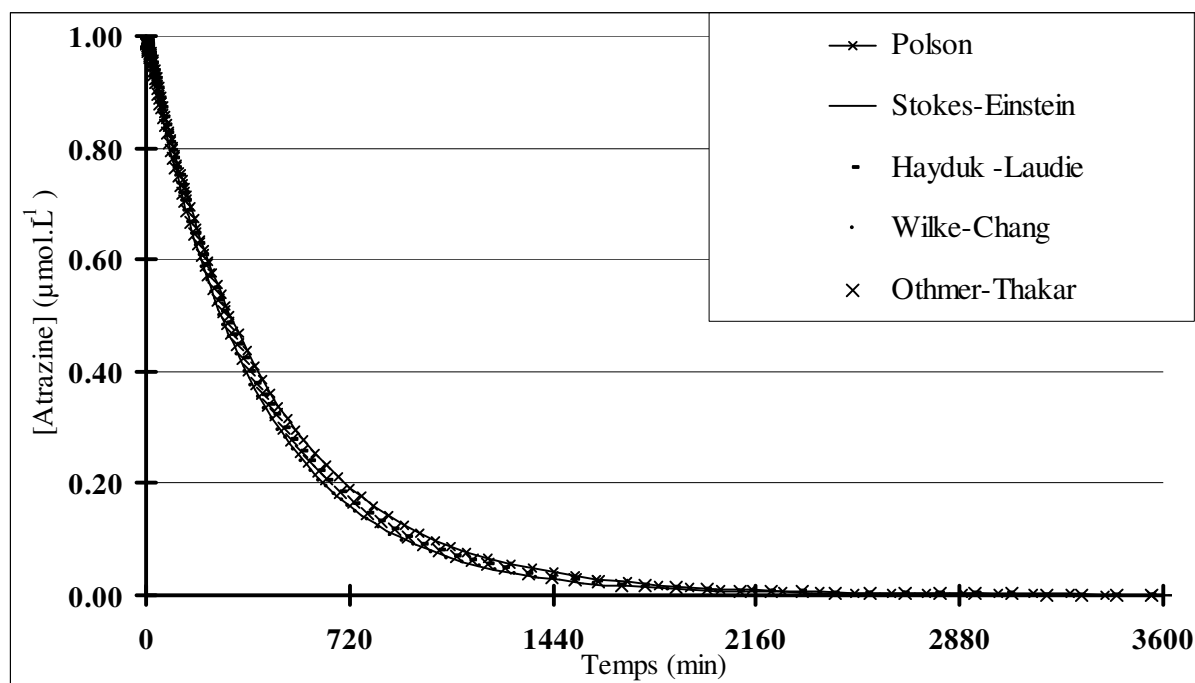


Figure IV.15. Influence des corrélations semi-empiriques permettant de calculer D_{mol} .

Tableau IV.16. D_{mol} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) selon les corrélations semi-empiriques.

	Stokes-Einstein	Polson	Othmer-Thakar	Wilke-Chang	Hayduk-Laudie
Atrazine	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$5,13 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-6}$	$5,16 \cdot 10^{-6}$
Bromoxynil	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$6,26 \cdot 10^{-6}$	$6,75 \cdot 10^{-6}$	$6,28 \cdot 10^{-6}$
Diuron	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$5,39 \cdot 10^{-6}$

A la vue des courbes précédentes et du tableau de valeur, nous nous rendons compte que les différences entre les simulations sont faibles. Outre l'écriture de programmes de simulation, notre second objectif est de mettre au point un protocole permettant à un utilisateur quelconque de simuler l'adsorption d'un pesticide. Nous avons donc, par souci de simplicité, retenu la corrélation de Polson pour effectuer les simulations des 3 pesticides sur les 2 charbons actifs en grain. En effet, seule la masse molaire, donnée très facile à obtenir, est requise par cette corrélation. Au contraire, les autres corrélations nécessitent la connaissance du volume molaire au point normal d'ébullition ou du rayon moyen des molécules, données beaucoup plus difficiles à obtenir pour un utilisateur quelconque.

D'autre part, plusieurs corrélations semi-empiriques existent pour calculer le coefficient de transfert de masse externe (cf. paragraphe I.4.2.1.). Comme cela a été préconisé dans les travaux de Hand et coll. (1983) lorsqu'une colonne différentielle d'adsorption est utilisée en tant que réacteur, nous avons retenu la corrélation semi-empirique de Wakao et Funazkri (1978). C'est donc cette corrélation qui sera utilisé par la suite.

Enfin, afin de guider les choix des conditions expérimentales qui seront utilisées par la suite pour l'ensemble des acquisitions des coefficients de diffusion superficielle, l'impact du débit (et donc du coefficient de transfert de masse externe) est également évalué. La figure IV.14. présente les cinétiques expérimentales d'adsorption du diuron sur F400 pour les différentes conditions suivantes :

- Colonne différentielle avec trois débits (50, 100 et 180 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$).
- Récipient bouché, avec agitation magnétique faible et non contrôlée.

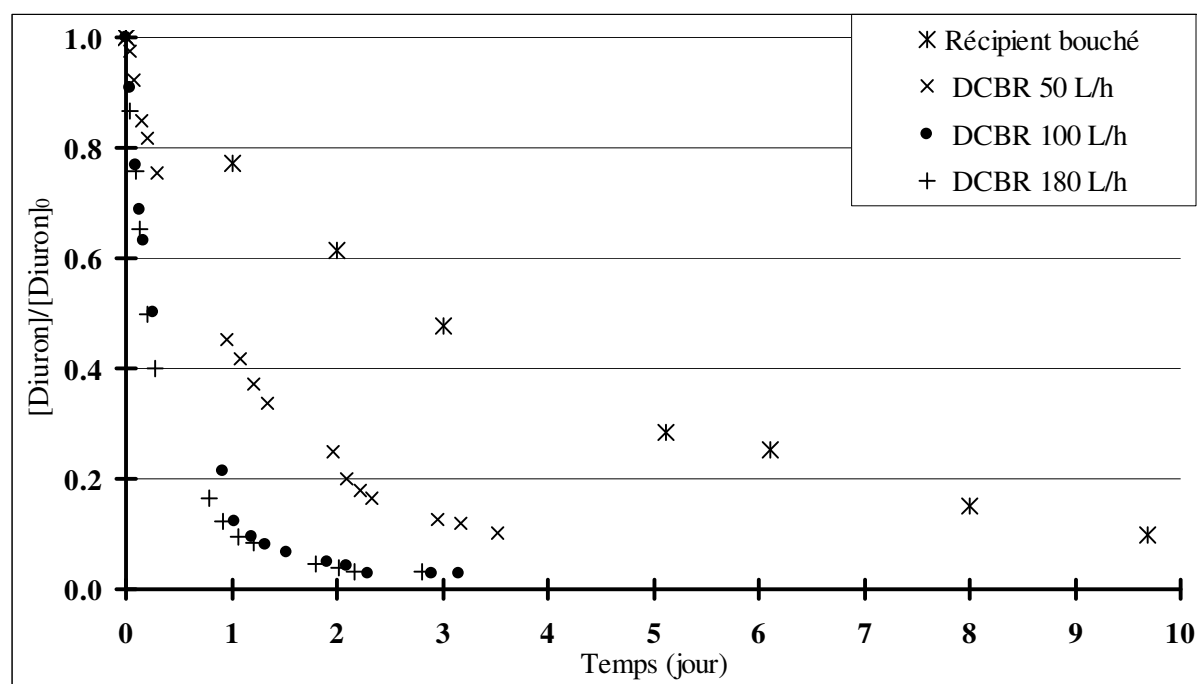


Figure IV.16. Influence du débit sur l'adsorption du diuron sur F400.

Le tableau IV.17. présente les correspondances entre débit, vitesse en fût libre et nombre de Reynolds. Pour rappel, une vitesse classique de filtration sur lit de charbon actif en grain dans une station de potabilisation est de 10 m.h^{-1} , soit $3.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

Tableau IV.17. Correspondance entre débit, vitesse et nombre de Reynolds.

Débit (L.h^{-1})	Vitesse (m.s^{-1})	Nombre de Reynolds
50	0,28	310
100	0,55	620
180	0,99	1120

Ces cinétiques expérimentales permettent tout d'abord de noter la supériorité du système de la colonne différentielle d'adsorption par rapport à un réacteur d'adsorption constitué d'un simple erlenmeyer. Outre la facilité du calcul du coefficient du transfert de masse externe du fait de l'utilisation d'une corrélation semi-empirique (celle de Wakao et Funazkri (1978) en l'occurrence), le système de la colonne différentielle permet une bonne gestion du coefficient du transfert de masse externe grâce à la maîtrise du débit.

De plus, les trois cinétiques effectuées sur DCBR nous ont permis de retenir le débit de 100 L.h^{-1} , suffisant pour minimiser l'impact du transfert de masse externe sur l'adsorption. En effet, un débit nettement supérieur (180 L.h^{-1}) n'entraîne pas d'augmentation significative de la cinétique d'adsorption par rapport à un débit de 100 L.h^{-1} (cf. figure IV.14), mais accroît les pertes de charge et les risques de dommages au niveau du circuit et de la pompe.

Le programme ADSORPA étant validé et le choix des principales conditions opératoires étant effectué, l'acquisition des coefficients de diffusion superficielle des trois pesticides (atrazine, bromoxynil et diuron) sur les deux charbons actifs en grain (F400 et TE60) a été l'étape suivante de notre étude.

IV.3.2. Coefficient de diffusion superficielle des pesticides.

IV.3.2.1. Résultats et discussion

Les cinétiques d'adsorption de chaque pesticide sur colonne différentielle d'adsorption ont été effectuées. Les masses de charbons actifs en grain et les concentrations initiales sont rapportées par le tableau IV.18. Rappelons que le débit imposé par la pompe est fixé à 100 L.h^{-1} et que le volume de solution est de 5 L.

Les figures IV.17.a, b et c présentent les résultats expérimentaux de ces cinétiques.

Tableau IV.18. Concentrations initiales et masses de CAG des cinétiques d'adsorption.

	F400		TE60	
	C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	m_{CAG} (mg)	C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	m_{CAG} (mg)
Atrazine	481,1	100,2	554,6	100,6
Bromoxynil	715,6	100,0	902,0	100,6
Diuron	471,1	100,7	468,6	100,1

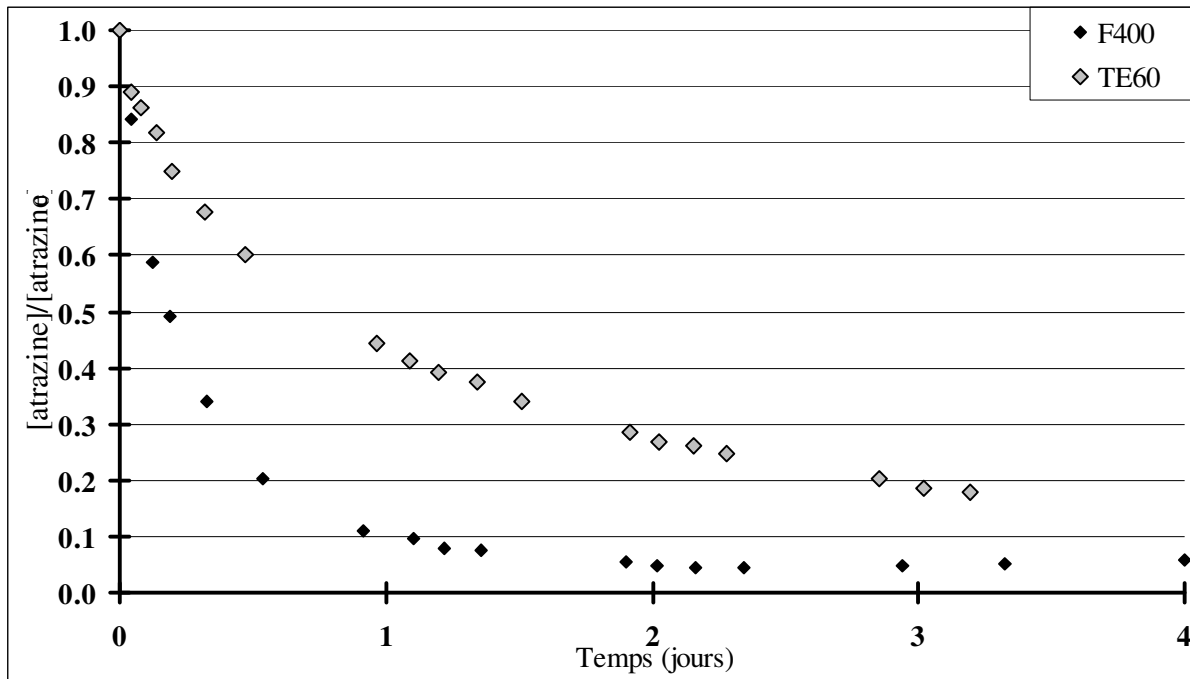


Figure IV.17.a. Cinétiques d'adsorption de l'atrazine sur colonne différentielle d'adsorption.

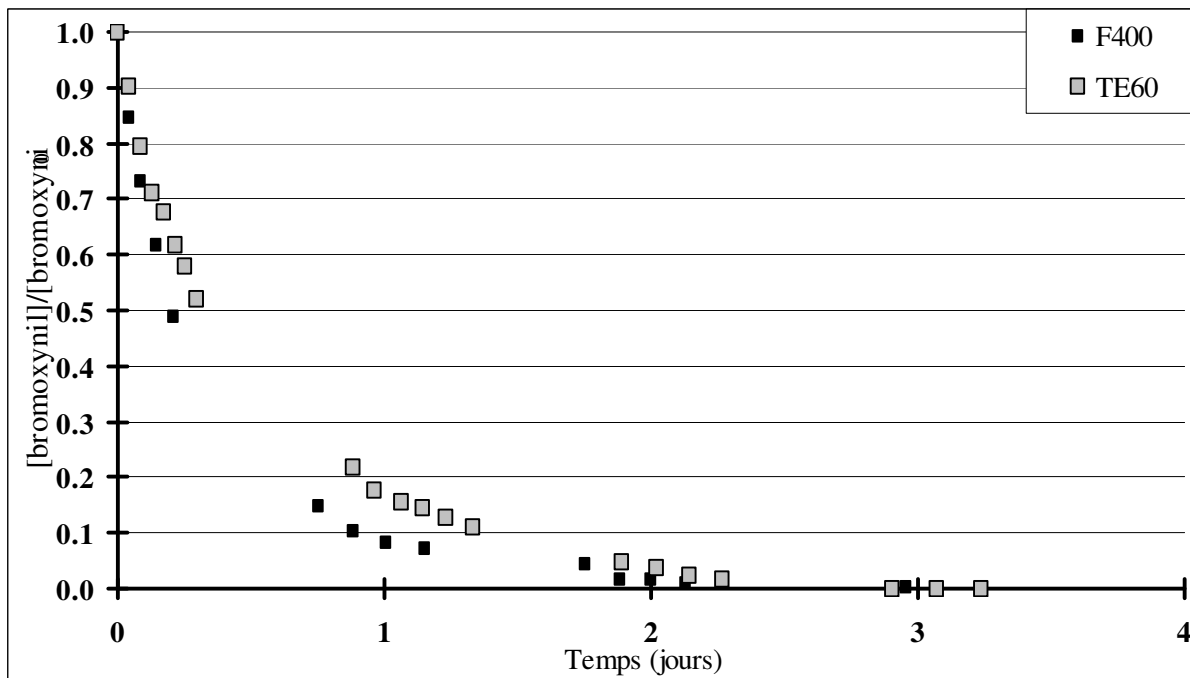


Figure IV.17.b. Cinétiques d'adsorption du bromoxynil sur colonne différentielle d'adsorption.

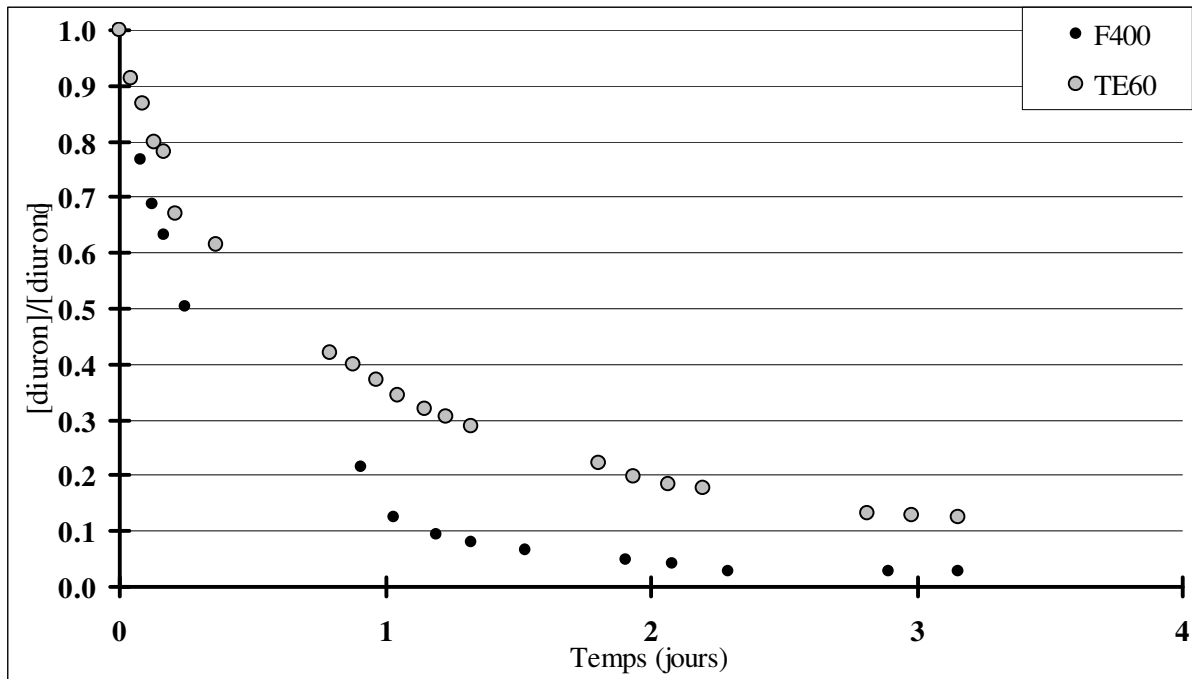


Figure IV.17.c. Cinétiques d'adsorption du diuron sur colonne différentielle d'adsorption

Globalement, les cinétiques menées sur DCBR présentent une allure classique, l'adsorption des trois pesticides étant plus rapide sur le charbon actif F400 que sur le TE60.

Outre les coefficients d'équilibre (tableau IV.2.), les concentrations initiales et les masses de charbon actif (tableau IV.18.), les autres données nécessaires à nos simulations sont disponibles dans le tableau IV.19.

Tableau IV.19. Caractéristiques de la colonne différentielle d'adsorption.

	U_0 (m.s ⁻¹)	R_p (m)	ρ_a (kg.m ⁻³)
F400	0,55	$0,5625 \cdot 10^{-3}$	750
TE60			730

Les six simulations relatives à ces expériences ont alors été effectuées, dans le but de déterminer les D_s pour chaque couple pesticide / CAG. La figure IV.18. illustre notre démarche à partir de l'exemple de l'acquisition du D_s de l'atrazine sur le charbon actif en grain TE60. L'ensemble des courbes de simulation se trouve dans l'annexe 4.

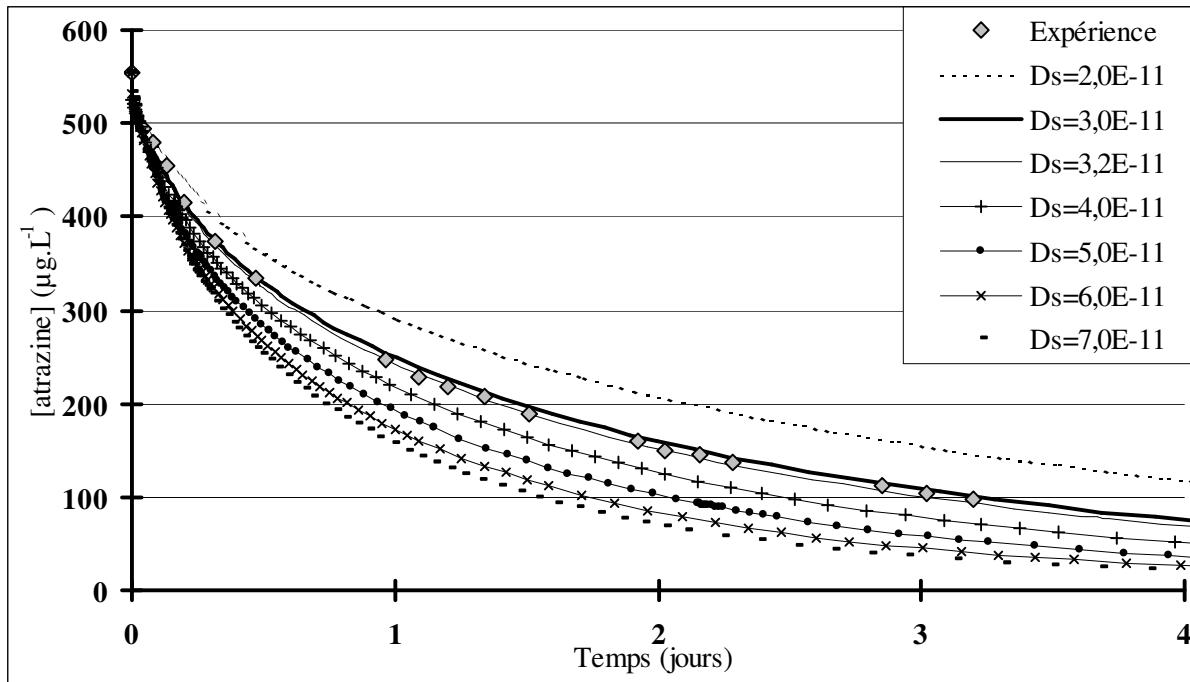


Figure IV.18. Simulation de l'adsorption de l'atrazine sur TE60.

La meilleure adéquation entre résultats expérimentaux et simulations informatiques procure le coefficient de diffusion superficielle de chaque pesticide. Dans l'exemple de la figure IV.18., la valeur de $3,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est retenue. Le tableau IV.20. résume les coefficients cinétiques et fournit les nombres de Biot.

Tableau IV.20. Coefficients cinétiques des pesticides.

	F400			TE60		
	$D_s (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$k_f (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	Biot	$D_s (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$k_f (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	Biot
Atrazine	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	12,0	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	182,2
Bromoxynil	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	18,9	$8,0 \cdot 10^{-11}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	58,5
Diuron	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	61,9	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	133,8

Les nombres de Biot sont bien supérieurs à 1 pour toutes les manipulations (12,0 pour la valeur la plus basse et 182,2 pour la valeur la plus élevée). Cela permet de confirmer que nos expériences sont effectuées dans des conditions permettant d'acquérir un coefficient de diffusion superficielle, le coefficient de transfert de masse externe ayant un impact limité et connu sur l'adsorption.

Pour les deux charbons actifs étudiés, la molécule dont l'adsorption est la plus lente est le diuron. Dans le cas du F400, son coefficient de diffusion est même 8 fois plus faible que ceux de l'atrazine et du bromoxynil. A la vue de ces résultats et de ceux des équilibres d'adsorption isothermes, cela confirme que des études de cinétiques d'adsorption sont essentielles au dimensionnement d'un traitement par charbon actif. En effet, en ne considérant que les coefficients d'équilibre du diuron, supérieurs à ceux des autres pesticides, ce pesticide apparaissait comme la molécule la plus aisée à adsorber. Cela reste vrai pour une pollution chronique relativement modérée. Néanmoins, dans le cas d'un pic de pollution, son coefficient de diffusion plus faible impliquera une adsorption plus lente, défavorisée par rapport à celle des autres pesticides.

En outre, à la vue des D_s , il est possible de confirmer, compte tenu des coefficients de diffusion supérieurs, que l'adsorption sur le F400 est plus rapide que sur le TE60. Cela peut éventuellement s'expliquer par un diamètre poreux et un volume poreux légèrement plus élevés dans le cas de ce charbon. Néanmoins, les caractéristiques des charbons étant proches, des manipulations sur d'autres matériaux ayant des différences physico-chimiques plus marquées seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

De même que dans le cas des pesticides, la question du compromis équilibre/cinétique abordée précédemment en se basant sur l'exemple du diuron, se pose également dans le cas du choix du charbon actif. En effet, les coefficients de diffusion sur le charbon TE60 sont inférieurs à ceux obtenus pour le F400, tandis que les coefficients d'équilibre acquis sur le TE60 sont supérieurs. Si l'objectif est de traiter à la fois une pollution chronique et d'éventuels pics de pollution, une solution envisageable serait de coupler ces 2 charbons actifs en installant des filtres bi-couches.

Les figures IV.19.a. à IV.19.c. présentent l'ensemble des résultats expérimentaux, accompagné des simulations qui ont permis d'acquérir les six coefficients de diffusion superficielle.

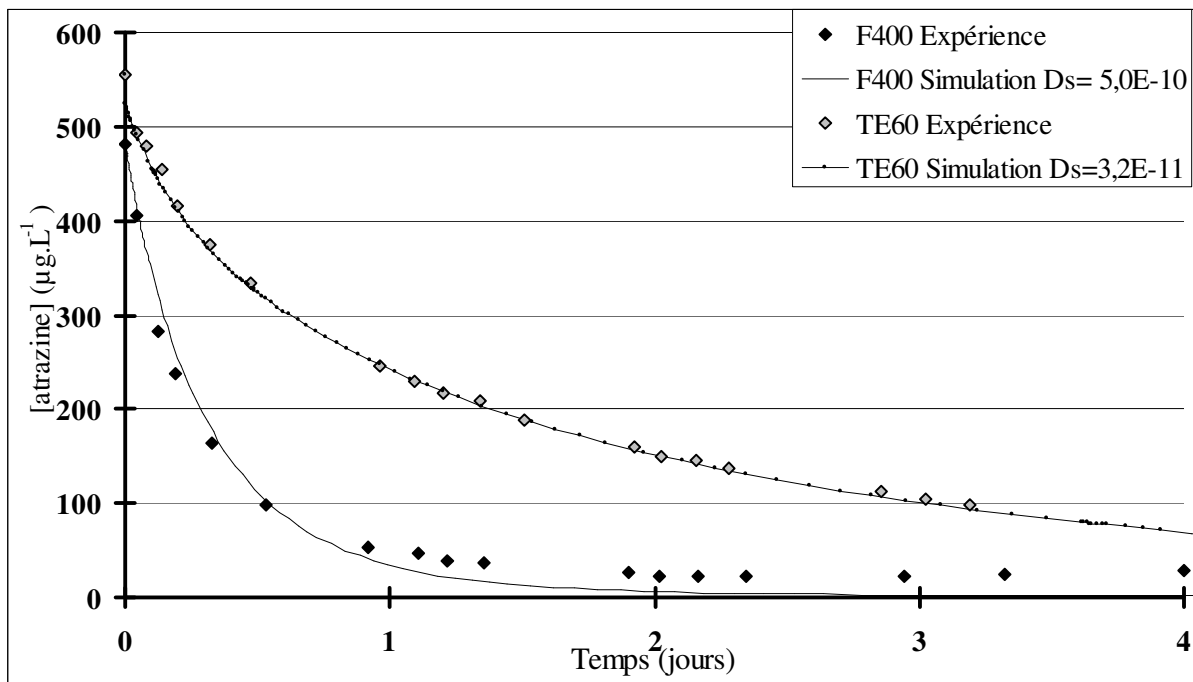


Figure IV.19.a. Cinétiques expérimentales et simulées de l'adsorption de l'atrazine. (D_s exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

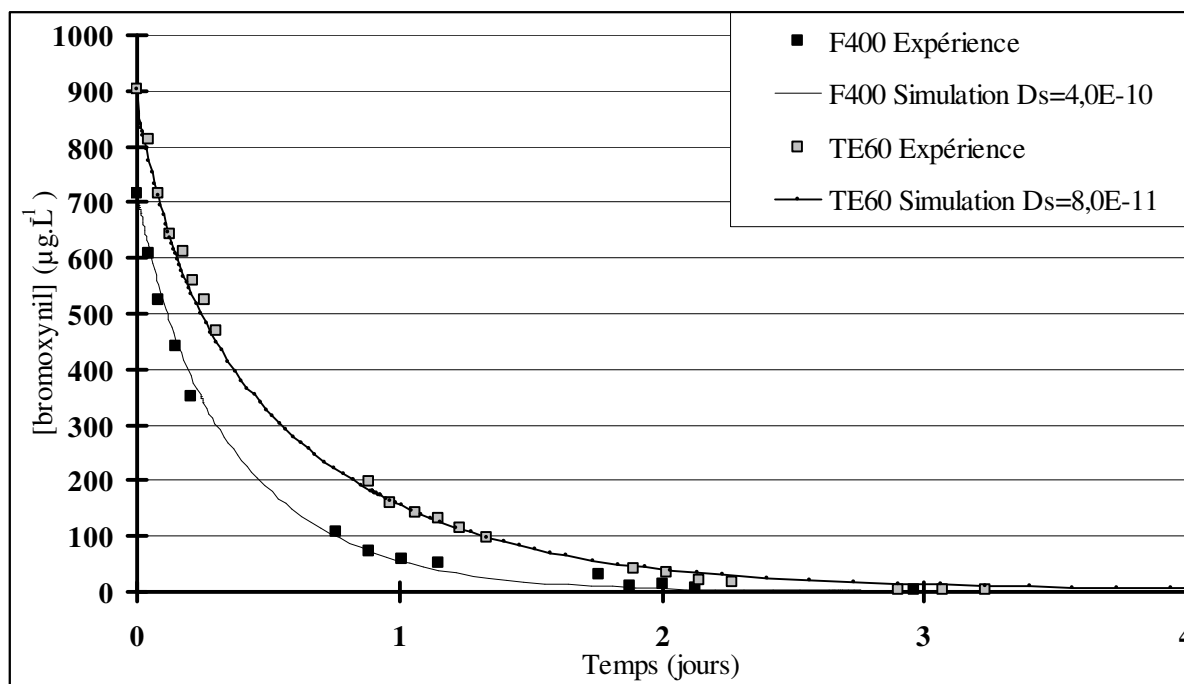


Figure IV.19.b. Cinétiques expérimentales et simulées de l'adsorption du bromoxynil. (D_s exprimé en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

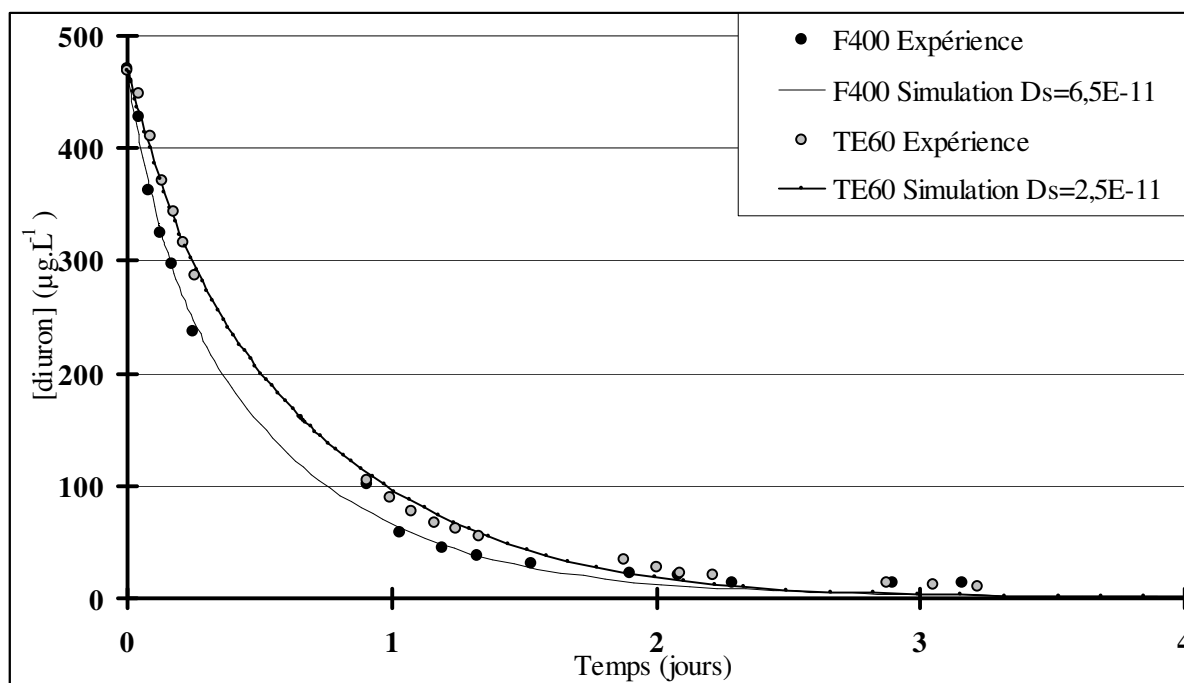


Figure IV.19.c. Cinétiques expérimentales et simulées de l'adsorption du diuron. (D_s exprimé en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

IV.3.2.2. Calculs des nombres de Biot limites et des incertitudes. Discussion.

La méthodologie, présentée à partir de l'exemple du paragraphe IV.2.1.3., a été utilisée afin de déterminer les nombres de Biot limites et les incertitudes sur les coefficients de diffusion superficielle des pesticides.

Une simulation est tout d'abord effectuée pour chaque couple pesticide / charbon à partir d'un coefficient de diffusion superficielle élevé. Cette cinétique, régie uniquement par le transfert de masse externe, sert de référence. Dans tous les cas, une valeur de D_s de $1.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été utilisée, des simulations avec des D_s supérieurs n'ayant pas entraîné de différence significative. A partir de cette simulation de référence, le critère S permet de mesurer l'écart entre une cinétique dans laquelle la diffusion superficielle n'a pas d'influence et une cinétique avec diffusion superficielle. Le critère S est défini au paragraphe IV.2.1.3. (équation IV.1).

Les figures IV.20.a. et IV.20.b. présentent l'évolution du critère de comparaison pour les trois pesticides, respectivement sur les charbons actifs F400 et TE60.

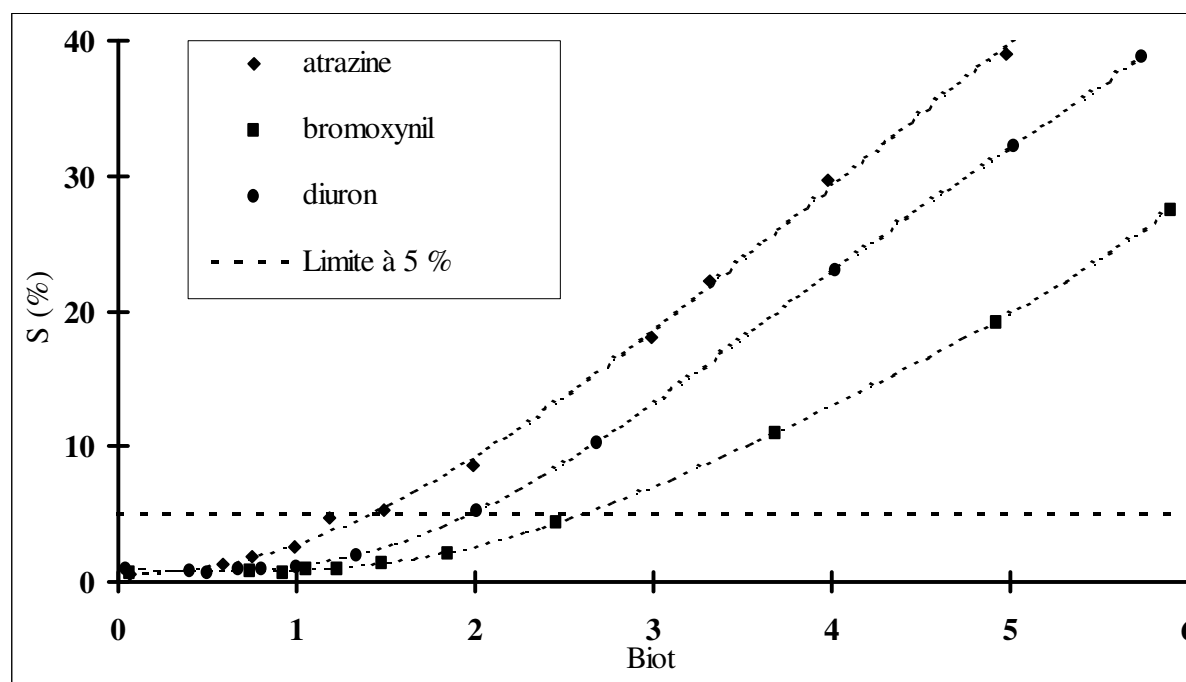


Figure IV.20.a. Critère de distinction entre une cinétique avec diffusion de surface et une cinétique sans diffusion de surface en fonction du nombre de Biot.
Cas de l'atrazine, du bromoxynil et du diuron sur F400.

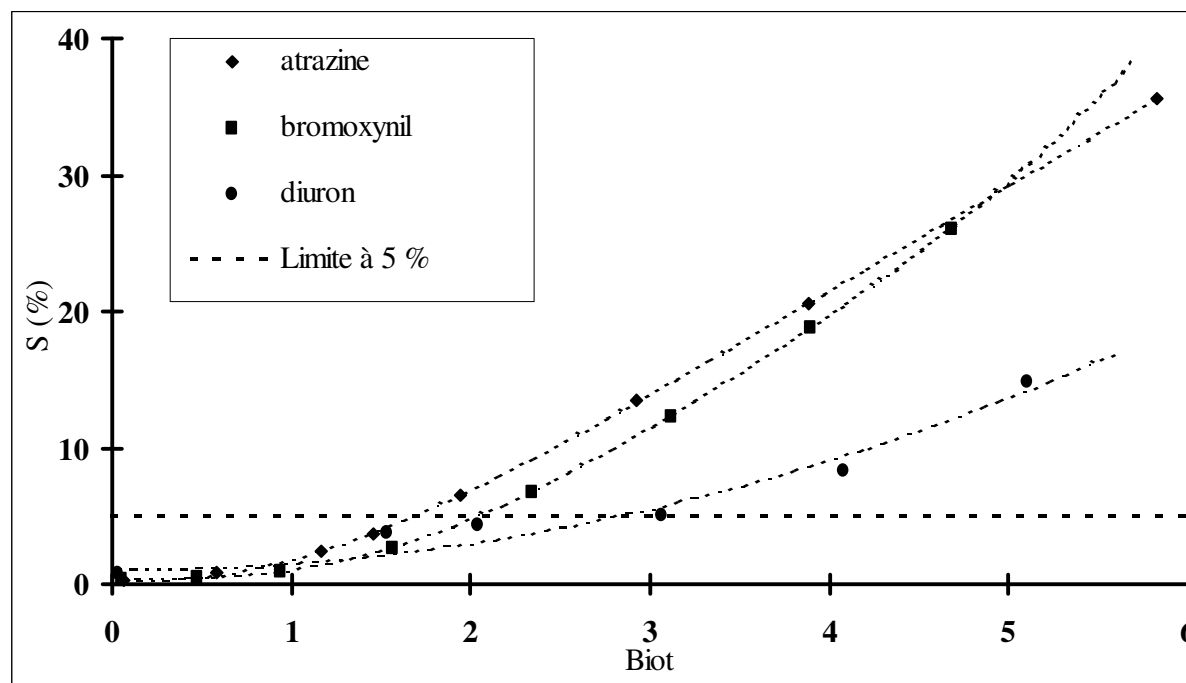


Figure IV.20.b. Critère de distinction entre une cinétique avec diffusion de surface et une cinétique sans diffusion de surface en fonction du nombre de Biot. Cas de l'atrazine, du bromoxynil et du diuron sur TE60.

L'erreur expérimentale étant évaluée à 5%, il est possible d'accéder aux nombres de Biot limites. Pour chacun des six couples pesticide / CAG, le tableau IV.21. résume les valeurs de ces nombre de Biot et les confronte aux nombres de Biot de cinétiques expérimentales.

Tableau IV.21. Nombres de Biot limite et expérimentaux.

	Atrazine / F400	Bromoxynil / F400	Diuron / F400	Atrazine / TE60	Bromoxynil / TE60	Diuron / TE60
Biot limite	1,4	2,6	1,9	1,7	2,0	2,8
Biot expérimental	12,0	18,9	61,9	182,2	58,5	133,8

Les valeurs de nombres de Biot limites ne sont pas exactement les mêmes pour tous les couples. Cela est vraisemblablement dû aux équilibres d'adsorption, qui ont également une influence sur le transfert de masse global. Néanmoins, ces valeurs, voisines les unes des autres, sont proches de la valeur critique proposée par Traegner et Suidan (1989a,b). En effet, ces auteurs avaient estimé qu'en dessous d'un nombre de Biot égal à 1, il est impossible de déterminer un coefficient de diffusion superficielle car c'est le transfert de masse externe qui impose sa loi cinétique. Néanmoins, les nombres de Biot limites déterminés dans cette partie sont plus sévères en raison de la valeur de l'erreur expérimentale (5%).

Les nombres de Biot déterminés pour nos six expériences sont nettement supérieurs aux nombres de Biot limites. Par conséquent, il est certain que ces expériences sont effectuées dans des conditions qui permettent d'acquérir un coefficient de diffusion superficielle significatif.

Il convient de noter à ce niveau que les coefficients de transfert de masse externe sont de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ dans le cas des six cinétiques d'adsorption conduites sur la colonne différentielle d'adsorption. Les valeurs généralement obtenues dans des réacteurs d'adsorption classiques sont de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ (cf. pour exemples les valeurs de k_f cités lors de la validation du logiciel ADSORPA, paragraphes IV.2.). Par conséquent, les nombres de Biot limites étant constants, le choix de la colonne différentielle d'adsorption permet d'accéder à une gamme élargie de coefficients de diffusion superficielle.

Les courbes représentant le critère de comparaison S en fonction du coefficient de diffusion superficielle permettent d'accéder aux incertitudes sur le calcul de D_s (cf. paragraphe IV.2.1.3.). La figure IV.21. illustre ce type de courbe en s'appuyant sur le cas de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif F400, tandis que le tableau IV.22. fournit les coefficients de diffusion superficielle accompagnés de leurs incertitudes.

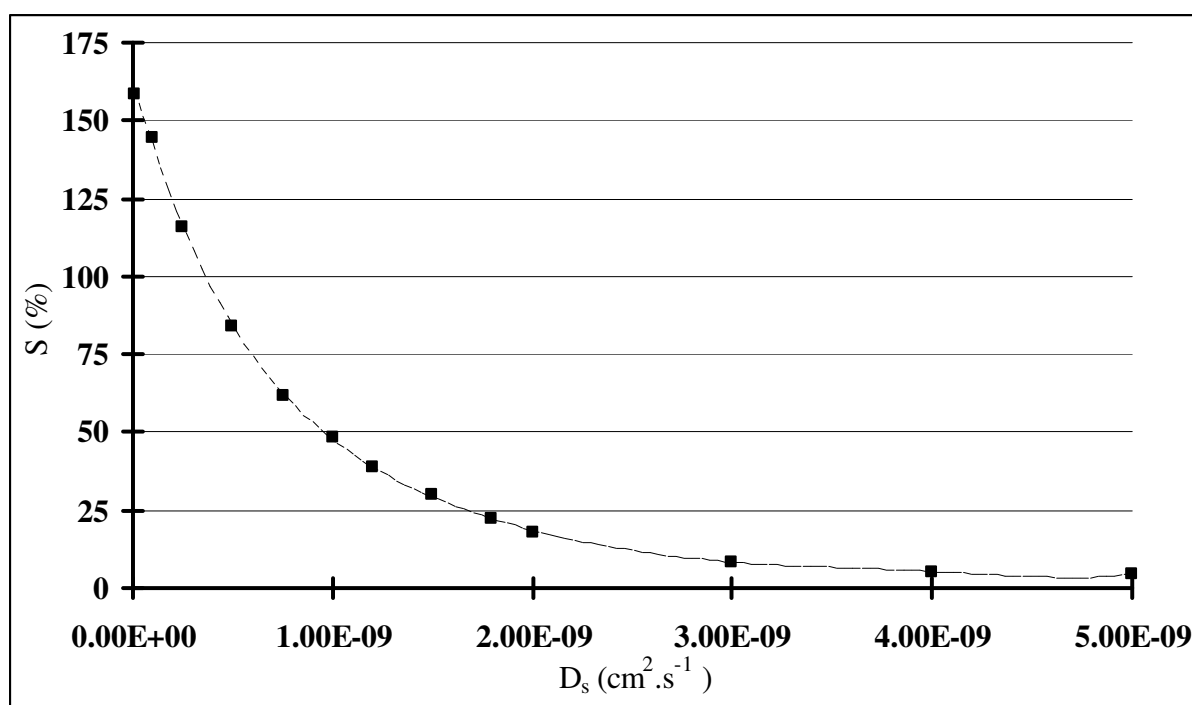


Figure IV.21. Critère de distinction entre une cinétique avec diffusion de surface et une cinétique sans diffusion de surface en fonction du coefficient de diffusion superficielle. Cas de l'atrazine sur F400.

Tableau IV.22. Coefficients de diffusion superficielle des six couples pesticide / CAG.

	Atrazine / F400	Bromoxynil / F400	Diuron / F400	Atrazine / TE60	Bromoxynil / TE60	Diuron / TE60
$D_s \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$5,0 \pm 0,8 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \pm 0,7 \cdot 10^{-10}$	$6,5 \pm 2,6 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \pm 1,5 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \pm 1,8 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \pm 0,8 \cdot 10^{-11}$

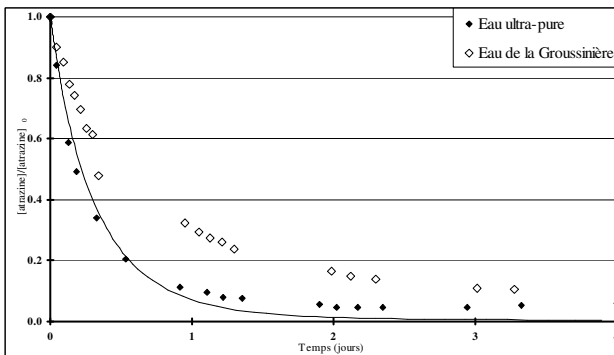
Les coefficients de diffusion superficielle étant acquis pour les six couples pesticide / charbon actif en grain, l'étape suivante consiste obtenir les coefficients de diffusion superficielle des composés fictifs, représentant la matière organique naturelle contenue dans l'eau de la Groussinière.

IV.3.3. Coefficient de diffusion superficielle de la Matière Organique Naturelle.

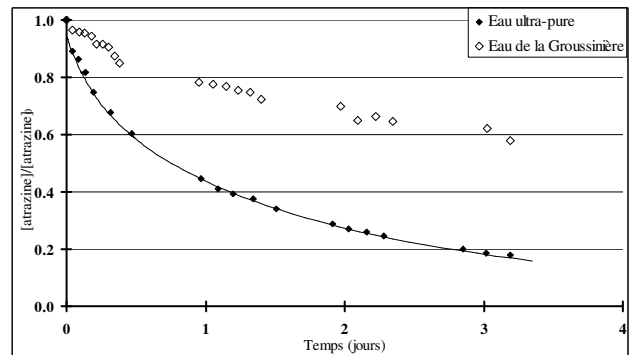
Afin d'obtenir les coefficients de diffusion superficielle de l'EBC (représentant l'impact de la matière organique naturelle contenue dans l'eau de la Groussinière), des cinétiques d'adsorption sont effectuées selon le protocole décrit au paragraphe II.2.4. Le tableau IV.23. procure les différentes conditions des cinétiques réalisées sur colonne différentielle en eau naturelle. Les autres valeurs des paramètres sont celles utilisées en eau ultra-pure (débit : 100 L.h⁻¹ ; volume total de solution : 5 L ; granulométrie : 1,00-1,25 mm). Les figures IV.22.a à IV.22.f. présentent les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption en eau naturelle.

Tableau IV.23. Conditions expérimentales des cinétiques en eau naturelle.

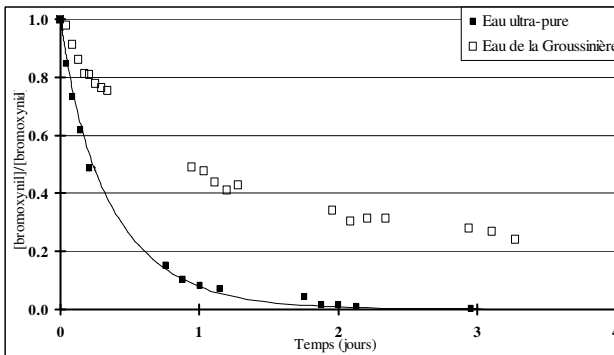
	Atrazine / F400	Bromoxynil / F400	Diuron / F400	Atrazine / TE60	Bromoxynil / TE60	Diuron / TE60
COT (mg.L ⁻¹)	1,4	1,4	1,5	1,4	1,3	1,4
m _{CAG} (mg)	100,2	100,1	100,3	100,6	100,4	100,5
C ₀ (µg.L ⁻¹)	520,2	1017,0	468,6	532,3	848,4	510,2



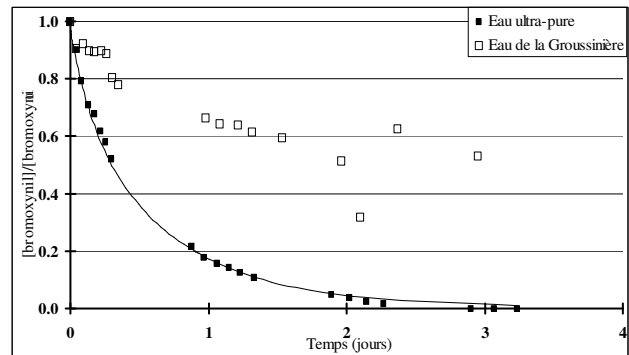
a. Atrazine sur F400.



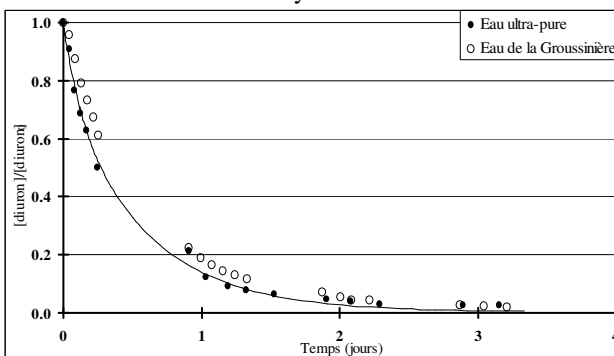
b. Atrazine sur TE60.



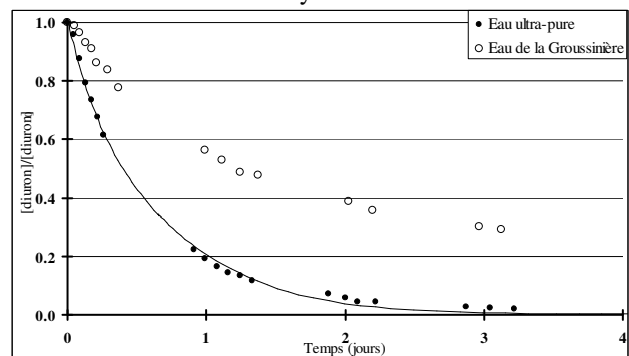
c. Bromoxynil sur F400.



d. Bromoxynil sur TE60.



e. Diuron sur F400.



f. Diuron sur TE60.

Figure IV.22. Cinétiques d'adsorption des pesticides en eau naturelle.

L'impact de la matière organique naturelle sur l'adsorption des pesticides est nettement visible sur les cinétiques présentées aux figures IV.22., l'écart entre l'adsorption en eau ultra-pure et en eau de la Groussinière étant important. Cela s'explique par un double effet :

- L'équilibre est déplacé à cause de la présence de la matière organique, ce qui diminue les capacités d'adsorption du charbon actif. Par conséquent, le palier d'équilibre dans le cas de l'adsorption en eau naturelle se trouve nettement au-dessus du plateau d'équilibre correspondant à l'adsorption en corps pur.

- La cinétique est plus lente du fait de la compétition. Cela se traduit par une tangente à la courbe au temps initial dans le cas de l'adsorption en eau naturelle qui est moins raide que dans le cas de l'adsorption en corps pur.

L'acquisition du coefficient de diffusion superficielle de l'EBC se fait en évaluant son impact sur la cinétique du pesticide. Des simulations sont donc effectuées à partir des coefficients d'équilibre et de cinétique précédemment acquis, en faisant varier le coefficient de diffusion superficielle du composé fictif. Le coefficient est obtenu lorsqu'il correspond au meilleur accord entre la simulation correspondante et l'expérience. La figure IV.23. illustre l'acquisition du coefficients de diffusion de la matière organique dans le cas de l'adsorption de l'atrazine sur F400 dans l'eau de la Groussinière.

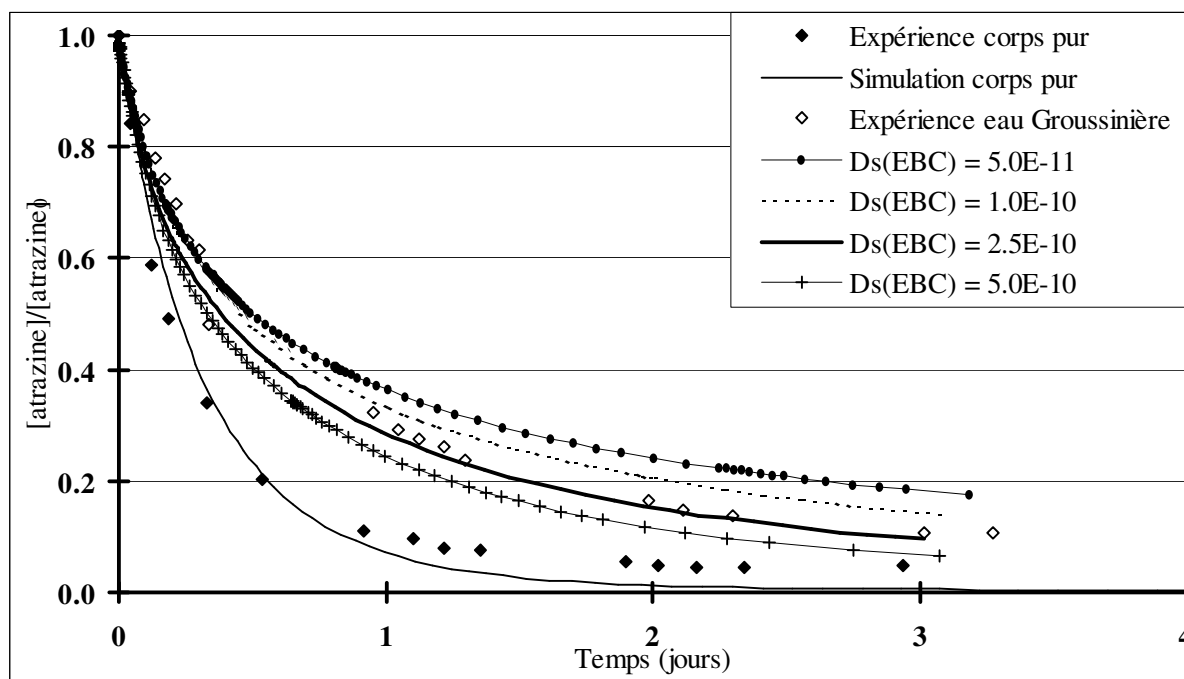
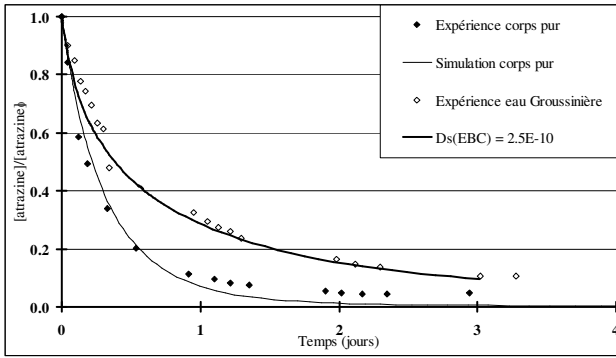
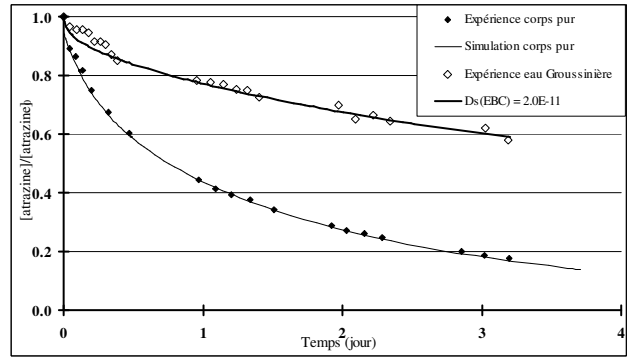


Figure IV.23. Exemple d'obtention du D_s du composé fictif (atrazine sur F400).
(D_s exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

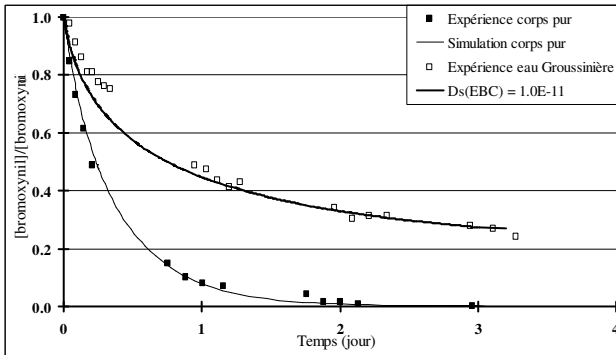
Les figures IV.24.a à IV.24.f. visualisent les simulations de l'adsorption en eau de la Groussinière pour chaque couple pesticide / charbon actif.



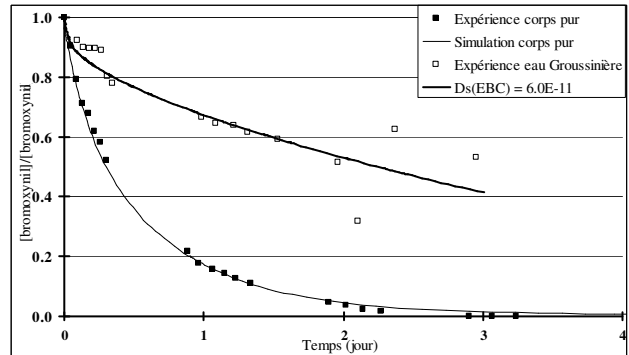
a. Atrazine sur F400.



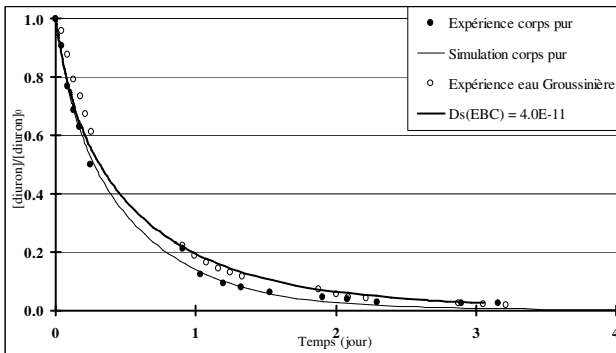
b. Atrazine sur TE60.



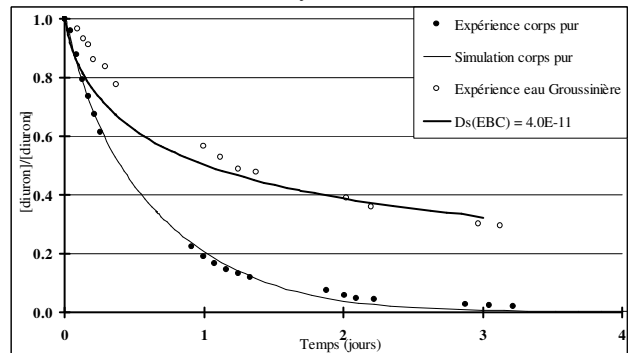
c. Bromoxynil sur F400.



d. Bromoxynil sur TE60.



e. Diuron sur F400.



f. Diuron sur TE60.

Figures IV.24. Simulation des cinétiques d'adsorption des pesticides en eau naturelle. (D_s exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les coefficients ainsi obtenus sont consignés dans le tableau IV.24.

Aux premiers instants de la cinétique en eau naturelle, on peut noter un écart entre la simulation et les points expérimentaux. Cela peut être dû à l'hétérogénéité de la matière organique naturelle. En effet, cette dernière est considérée comme un composé fictif unique, l'EBC. Peut-être qu'une distinction en deux composés fictifs, ayant des diffusivités différentes, permettrait de mieux ajuster les simulations.

Tableau IV.24. Coefficients de diffusion superficielle des composés fictifs.

	Atrazine / F400	Bromoxynil / F400	Diuron / F400	Atrazine / TE60	Bromoxynil / TE60	Diuron / TE60
D_s ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$

Les coefficients de diffusion superficielle obtenus pour les composés fictifs sont inférieurs à ceux obtenus pour les pesticides. Cela peut être dû à la taille, relativement importante, des molécules qui composent la matière organique naturelle.

IV.4. CONCLUSIONS.

Le tableau IV.25. résume l'ensemble des coefficients d'équilibre et de cinétique acquis lors de ce chapitre.

Tableau IV.25. Coefficients d'équilibre et de cinétique acquis dans ce chapitre.

	Atrazine / F400	Bromoxynil / F400	Diuron / F400	Atrazine / TE60	Bromoxynil / TE60	Diuron / TE60
K	610	575	875	720	1060	1230
n	3,38	5,42	4,63	3,60	4,29	6,45
D_s (cm ² .s ⁻¹)	5,0.10 ⁻¹⁰	4,0.10 ⁻¹⁰	6,5.10 ⁻¹¹	3,2.10 ⁻¹¹	8,0.10 ⁻¹¹	2,5.10 ⁻¹¹
K_{EBC}	600	410	625	1030	1070	780
n_{EBC}	3,67	5,59	4,32	3,74	6,27	6,92
$C_{EBC,0}$ (μmol.L ⁻¹)	34,6	62,2	9,2	19,5	66,5	8,6
$D_{s,EBC}$ (cm ² .s ⁻¹)	2,5.10 ⁻¹⁰	1,0.10 ⁻¹¹	4,0.10 ⁻¹¹	2,0.10 ⁻¹¹	6,0.10 ⁻¹¹	4,0.10 ⁻¹¹

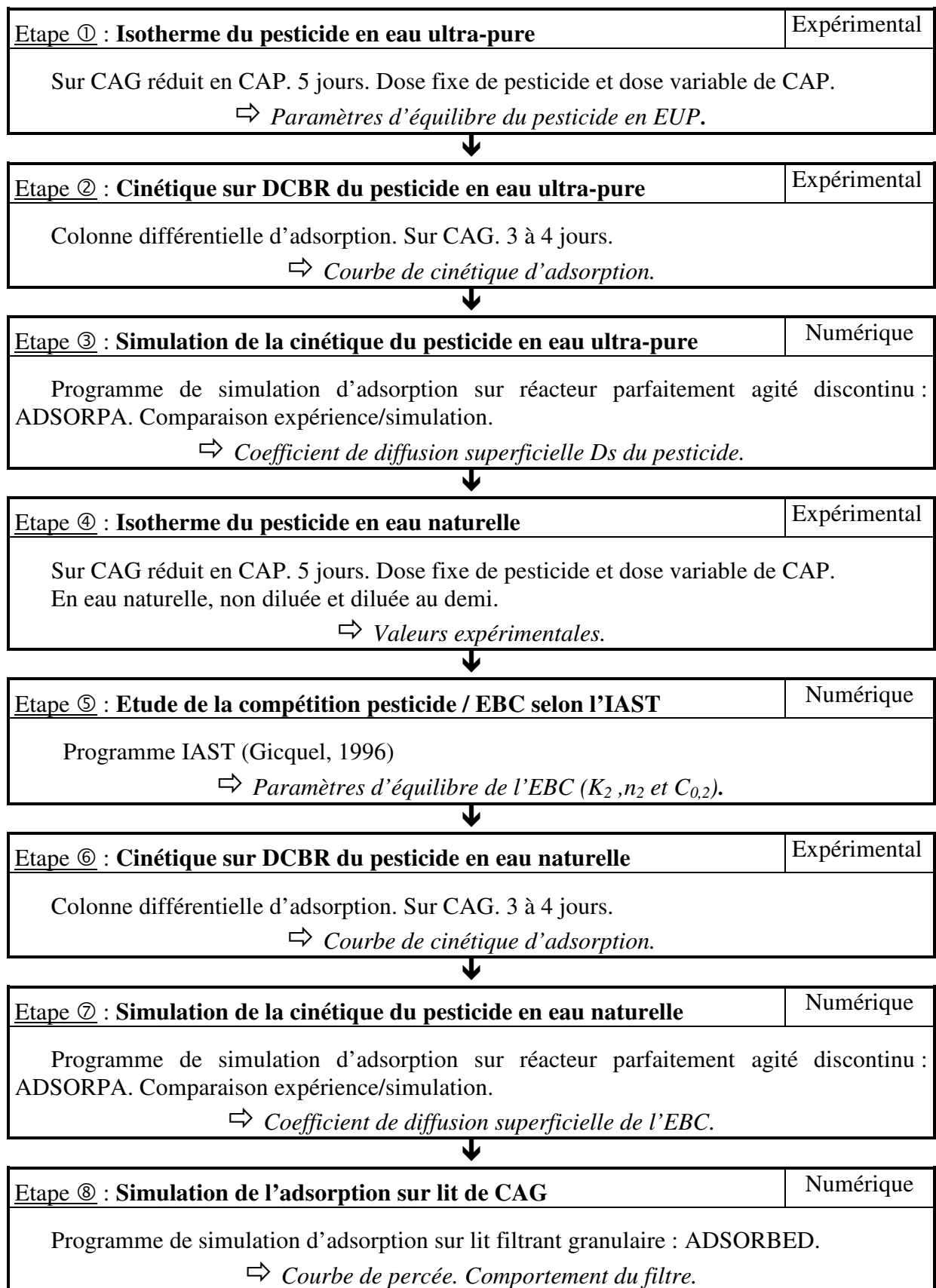
(K et K_{EBC} sont exprimés en (μmol.g⁻¹). (μmol.L⁻¹)^{-1/n}).

Rappelons que les coefficients d'équilibre en corps purs ont été obtenus classiquement, sur CAP tandis que les coefficients de l'EBC ont été calculés grâce à la théorie de la solution adsorbée idéale.

Quant aux coefficients de diffusion superficielle, ils ont été acquis en couplant des expériences menées sur colonne différentielle d'adsorption et un logiciel de simulation, ADSORPA, préalablement conçu et validé.

Les encarts de la page suivante présentent la démarche utilisée. Elle constitue la base du protocole de simulation qui a été élaboré.

La huitième et dernière étape consiste à la simulation finale de l'adsorption d'un pesticide en eau naturelle sur lit filtrant granulaire. Le chapitre suivant lui est dédié.



CHAPITRE 5

SIMULATION DE L'ADSORPTION SUR UN LIT FILTRANT GRANULAIRE

Le premier objectif de ce cinquième et dernier chapitre est de valider le programme ADSORBED, destiné à la simulation de l'adsorption dans un lit de charbon actif. Pour ce faire, nous confronterons comme précédemment les simulations obtenues par l'intermédiaire de ce logiciel à des résultats issus de la littérature. Il faut noter que l'outil numérique développé permet de simuler ce qui se passe à différentes hauteurs dans les colonnes d'adsorbants.

Une fois le programme de simulation validé, nous l'utiliserons afin de prévoir le comportement d'un lit de charbon actif réel. Les caractéristiques et les résultats de l'étude pilote mise en place par IANESCO-Chimie sur l'usine de la Groussinière, dans le cadre de l'étude «charbon et pesticides» initiée par les Agences de l'Eau, seront utilisés.

Enfin, un troisième paragraphe sera consacré à quelques perspectives de développement du logiciel.

V.1. VALIDATION DE LA SIMULATION DE L'ADSORPTION SUR LIT FILTRANT GRANULAIRE.

Les publications retenues afin de comparer leurs résultats à ceux provenant du logiciel ADSORBED doivent mentionner l'ensemble des données nécessaires à la simulation (caractéristiques du CAG : masse volumique apparente, rayon du grain ; caractéristiques du lit : vitesse superficielle, hauteur, indice de vide ; caractéristiques des solutés : concentration initiale, coefficients d'équilibre et cinétique). La validation a donc été basée sur les articles de Weber et Liu (1980), de Fettig et coll. (1987), de Pirbazari et coll. (1991), de Smith (1991b) et l'ouvrage de Noll et coll. (1992).

V.1.1. Adsorption de composé pur sur lit de charbon actif en grain.

Weber et Liu (1980), Fettig et Sontheimer (1987) ainsi que Pirbazari et coll. (1991) ont étudié l'adsorption sur lit de charbon actif de composés purs. Dans ces différentes études, plusieurs types de colonnes ont été mis en œuvre : microcolonnes, petites colonnes de laboratoire et colonne de dimension industrielle.

Les travaux de Weber et Liu (1980) portent sur l'adsorption du *p*-bromophénol sur le charbon actif F400. Deux hauteurs de lit ont été utilisées : 6,12 cm et 1,24 m.

La publication Fettig et Sontheimer (1987) est relative à l'adsorption du *p*-nitrophénol sur le charbon actif Norit Row 0.8 Supra en eau ultra pure.

Pirbazari et coll. (1991) se sont intéressés à l'adsorption d'un pesticide organochloré, l'alachlore, sur le charbon actif F400. Leurs études ont été effectuées sur les colonnes allant de 1,8 à 6,7 cm. L'adsorption a eu lieu en eau ultra-pure (notée OFW) et dans une eau contenant des acides humiques (notée HABS). Dans ce dernier cas, les auteurs ont simplement procédé à des isothermes de l'alachlore en eau naturelle afin d'intégrer la compétition entre le pesticide et les substances humiques dans les calculs.

Le tableau V.1. résume les différentes caractéristiques nécessaires au programme de simulation ADSORBED dans chaque cas.

Tableau V.1. Caractéristiques nécessaires à la simulation de l'adsorption.

	Weber et Liu (1980)		Fettig et Sontheimer (1987)		Pirbazari et coll.(1991) OFW		HABS	
	ρ_a (kg.m ⁻³)	790		642		720		
R_p (m)	0,505.10 ⁻³		0,59.10 ⁻³		0,18.10 ⁻³			
U_0 (m.s ⁻¹)	6,9.10 ⁻³		1,33.10 ⁻³		1,3.10 ⁻³			
H (cm)	124,3	6,12	1,95	1,79	3,35	3,35	6,71	
ϵ_b	0,47	0,49	0,42			0,40		
C_0	480 ⁽¹⁾		5,16 ⁽²⁾		2,97 ⁽¹⁾	2,59 ⁽¹⁾	2,22 ⁽¹⁾	2,22 ⁽¹⁾
D_s (cm ² .s ⁻¹)	2,0.10 ⁻⁸		4,2.10 ⁻⁹		6,8.10 ⁻¹¹		2,3.10 ⁻¹¹	
k_f (cm.s ⁻¹)	5,5.10 ⁻³		2,74.10 ⁻³		2,65.10 ⁻³		1,38.10 ⁻³	
K	1239,1 ⁽¹⁾		89,4 ⁽²⁾		354,2 ⁽¹⁾		354,2 ⁽¹⁾	
n	9,9		6,25		6,67		7,69	

⁽¹⁾ unité basée sur la $\mu\text{mol.L}^{-1}$; ⁽²⁾ unité basée sur le $\text{mg}_{\text{COD}}.\text{L}^{-1}$.

Les figures V.2.a. et V.2.b. présentent les expériences de Weber et Liu relatives à l'adsorption du *p*-bromophénol sur le F400, respectivement sur la microcolonne et le lit de CAG. Ces résultats expérimentaux sont accompagnés des simulations effectuées à partir des différentes données précitées. Dans le cas de l'adsorption sur un lit de CAG, la colonne a été divisée en 10 tranches d'égale épaisseur. C'est pourquoi, en plus de la simulation classique du profil de concentration en sortie du filtre, la figure V.2.b. fournit également les simulations intermédiaires au niveau de chaque section.

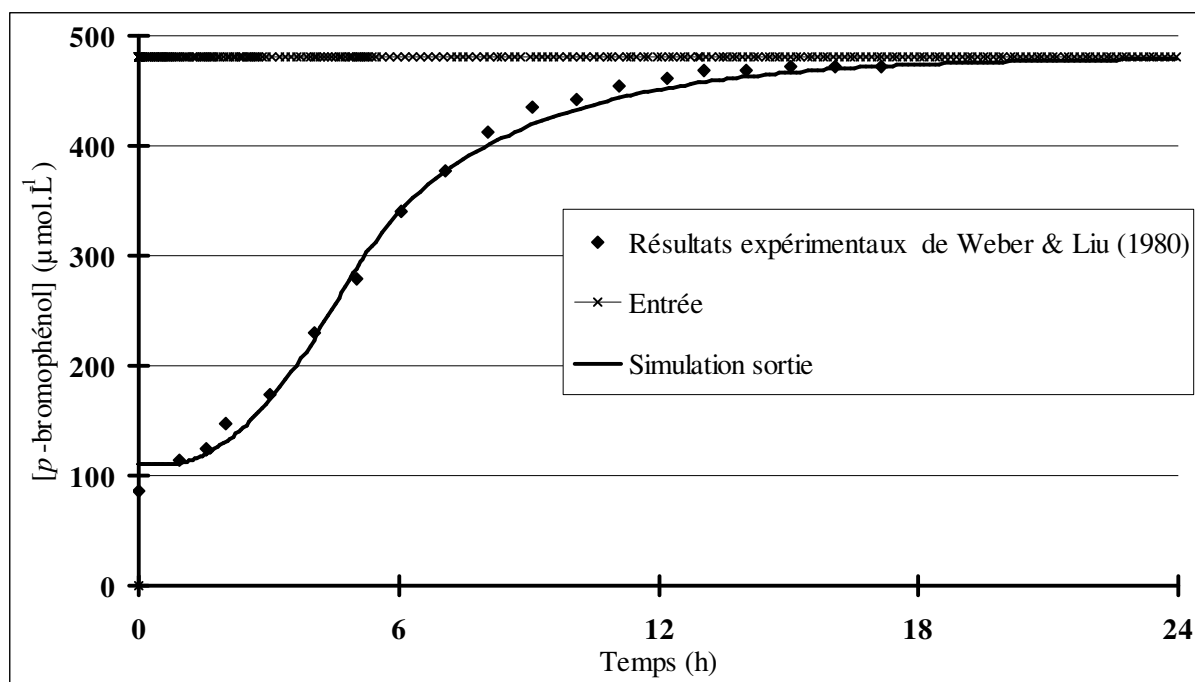


Figure V.2.a. Simulation de la courbe de percée du *p*-bromophénol dans une microcolonne.

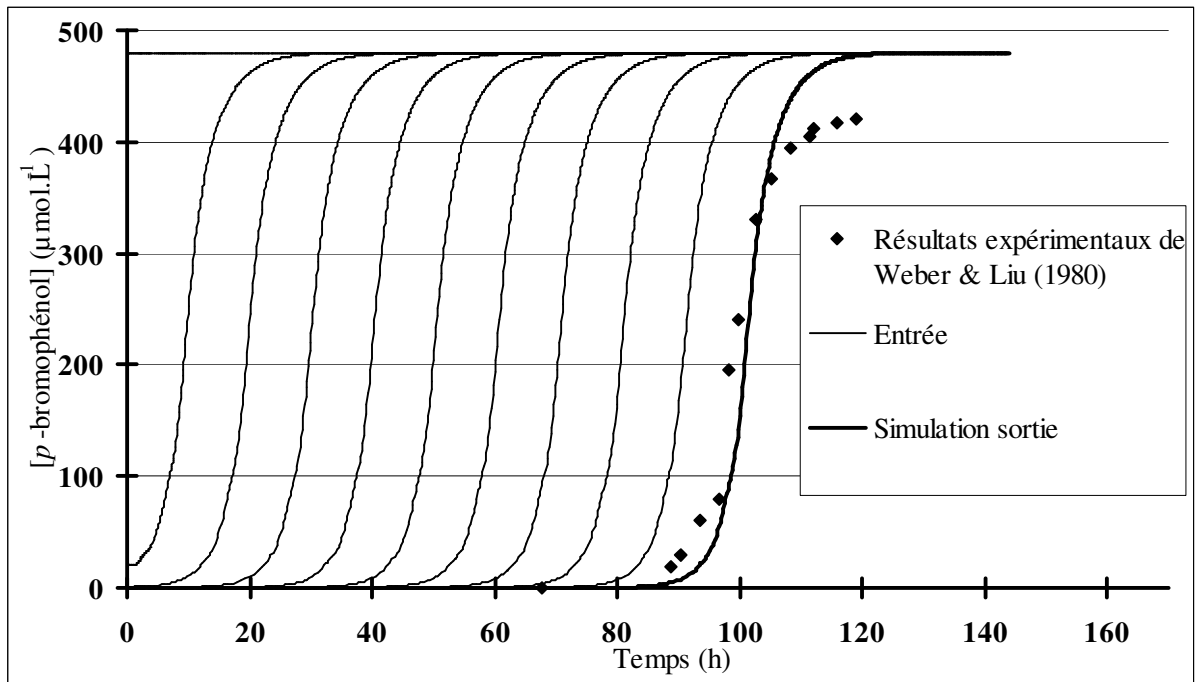


Figure V.2.b. Simulation du profil de concentration du *p*-bromophénol dans un lit de F400.

L'écart entre les concentrations à l'entrée et à la sortie du filtre, visible sur la figure V.2.b., a également été noté par Weber et Liu (1980). Selon ces derniers, cette saturation incomplète du filtre serait due à une double distribution de la taille des pores. Un problème au niveau de la gestion de la concentration à l'entrée du lit ou une éventuelle croissance bactérienne peut également expliquer cet écart.

La figure V.3. représente la simulation basée sur les expériences de Fettig et Sontheimer (1987), relatif à l'adsorption du *p*-nitrophénol.

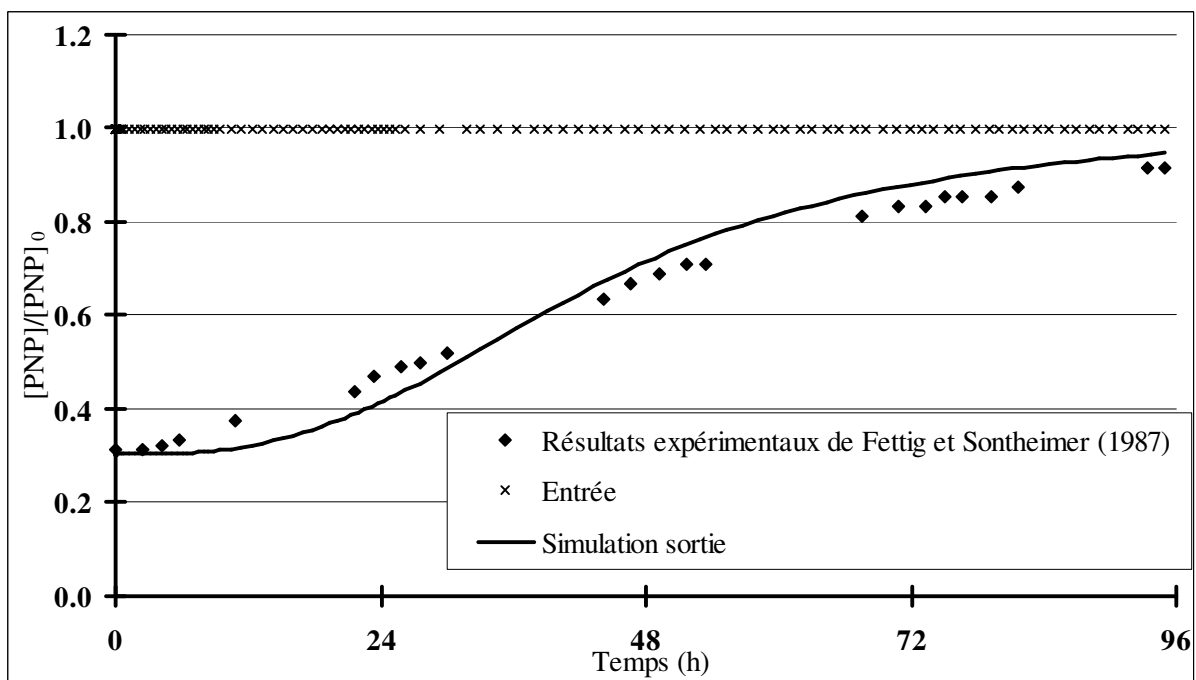


Figure V.3. Simulation de la courbe de percée du *p*-nitrophénol sur Norit Row 0.8 Supra.

Les figures V.4.a.et V.4.b. illustrent les simulations effectuées à partir des conditions expérimentales de Pirbazari et coll. (1991). La figure V.4.a. présente les simulations effectuées dans le cas de l'adsorption de l'alachlore eau ultra-pure pour deux colonnes de différentes hauteurs, tandis que la figure V.4.b. fournit les simulations relatives à l'adsorption du même pesticide dans une solution d'acides humiques, également pour deux lits de différentes hauteurs.

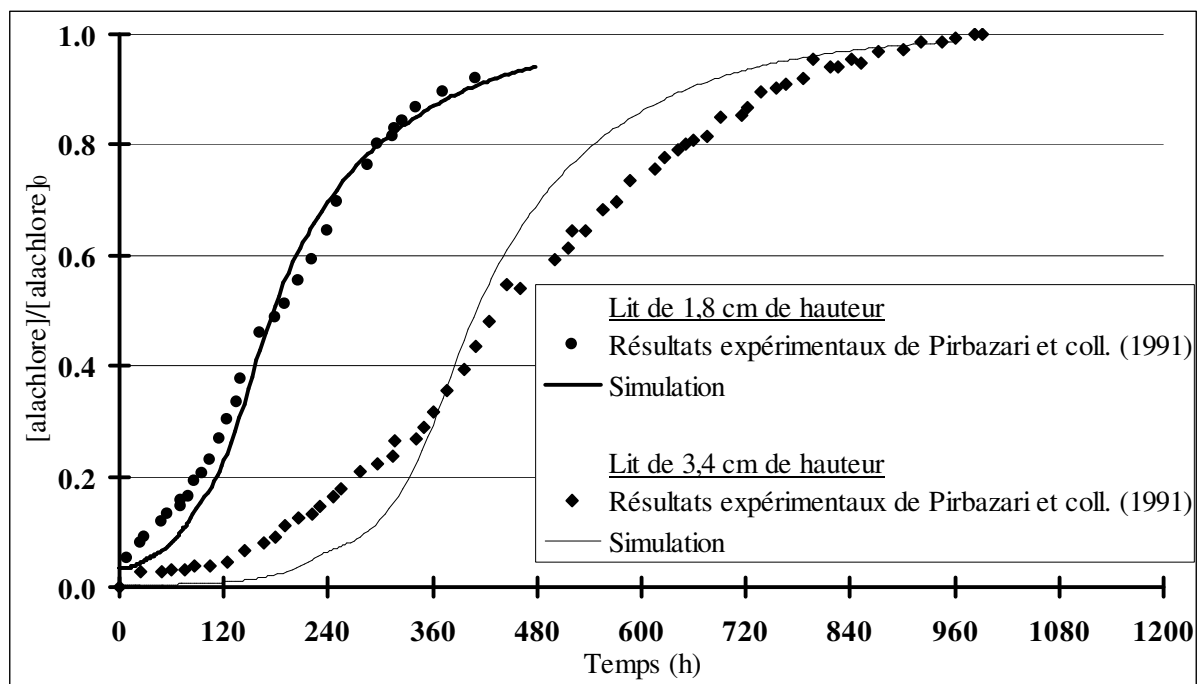


Figure V.4.a. Simulation de la courbe de percée de l'alachlore en eau ultra-pure.

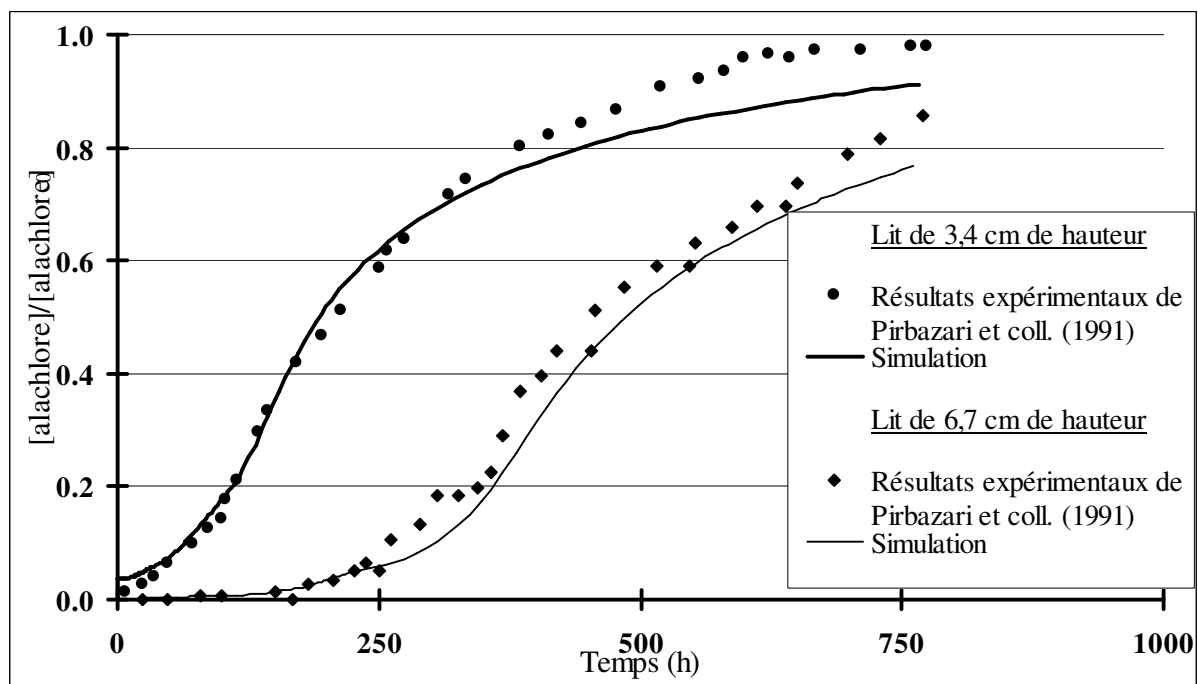


Figure V.4.b. Simulation de la courbe de percée de l'alachlore en solution avec des acides humiques.

Les simulations effectuées dans le cas de l'adsorption de composé en corps purs permettent d'affirmer que le logiciel de simulation ADSORBED fournit des résultats satisfaisants. Afin de compléter cette validation, d'autres comparaisons ont été effectuées dans le cadre de l'adsorption en compétition.

V.1.2. Adsorption de mélange sur lit de charbon actif en grain.

En procédant de la même façon que précédemment, la publication de Smith (1991b) a été utilisée. Après l'étude théorique de l'adsorption d'un seul composé, cet auteur étudie l'adsorption compétitive de 2 composés théoriques, les caractéristiques du système d'adsorption étant consignées dans le tableau V.2. La figure V.5. présente la confrontation entre les simulations obtenues par Smith (1991b) et celles issues du logiciel ADSORBED.

Tableau V.2. Caractéristiques nécessaires à la simulation de l'adsorption (Smith, 1991b).

	Composé 1	Composé 2
C_0	12,8	4,9
D_s ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$0,75 \cdot 10^{-10}$	$18 \cdot 10^{-10}$
k_f ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
K ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$)	800,0	175,0
n	2,96	2,03
ρ_a ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	811	
R_p (m)	$0,26 \cdot 10^{-3}$	
U_0 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$6,23 \cdot 10^{-3}$	
H (cm)	4,0	
ϵ_b	0,37	

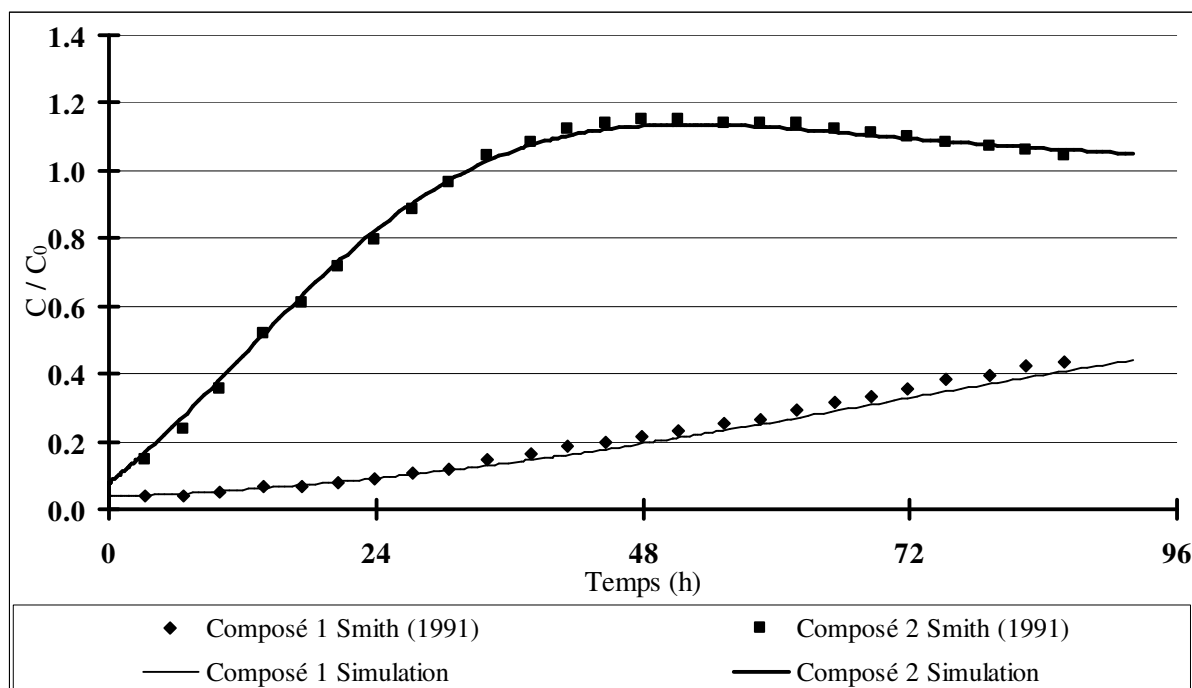


Figure V.5. Confrontation des simulations effectuées par Smith (1991b) avec les résultats issus du logiciel ADSORBED.

L'accord entre les deux simulations est correct, d'autant plus que Smith (1991b) utilise comme modèle d'équilibre le principe de la solution adsorbée non idéale.

Les données issues de l'ouvrage de Noll et coll. (1992) ont également servi de support à notre validation. Les auteurs ont étudié l'adsorption compétitive du phénol et du *p*-chlorophénol (souvent désigné sous l'abréviation *p*CP par la suite) sur lit de charbon actif F400. Six expériences, notées F1 à F6, sont présentées. Pour certaines d'entre elles, des prélèvements ont été effectués à des hauteurs intermédiaires des colonnes de CAG. Les tableaux V.3. et V.4. regroupent les caractéristiques des six systèmes d'adsorption.

Tableau V.3. Caractéristiques nécessaires à la simulation de l'adsorption.

	$K (\mu\text{mol.g}^{-1}).(\mu\text{mol.L}^{-1})^{-1/n}$	n	$\rho_a (\text{kg.m}^{-3})$	$R_p (\text{m})$
Phénol	598,2	5,46	750	$0,39.10^{-3}$
<i>p</i> -chlorophénol	761,1	5,96		

Tableau V.4. Caractéristiques nécessaires à la simulation de l'adsorption.

	$C_0 (\mu\text{mol.L}^{-1})$		$D_s (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$		$k_f (\text{cm.s}^{-1})$		$U_0 (\text{cm.s}^{-1})$	H (cm)	ϵ_b
	phénol	<i>p</i> CP	phénol	<i>p</i> CP	phénol	<i>p</i> CP			
F1	1060	1020	$2,6.10^{-8}$	$3,1.10^{-8}$	$4,0.10^{-3}$	$3,7.10^{-3}$	0,42	18	0,44
F2	990	570	$2,5.10^{-8}$	$2,3.10^{-8}$	$4,3.10^{-3}$	$4,1.10^{-3}$	0,47	18	0,45
F3	510	1060	$1,7.10^{-8}$	$3,3.10^{-8}$	$4,2.10^{-3}$	$4,0.10^{-3}$	0,48	18	0,43
F4	520	1030	$1,8.10^{-8}$	$3,2.10^{-8}$	$4,6.10^{-3}$	$4,3.10^{-3}$	0,55	6 18	0,45
F5	1110	1140	$2,7.10^{-8}$	$3,5.10^{-8}$	$2,7.10^{-3}$	$2,6.10^{-3}$	0,16	6 18 29	0,41
F6	1980	2070	$4,0.10^{-8}$	$5,2.10^{-8}$	$3,0.10^{-3}$	$2,8.10^{-3}$	0,16	18	0,43

Les figures V.6.a. à V.6.f. présentent la confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et ceux issus du logiciel de simulation de l'adsorption sur lit filtrant granulaire. Pour l'ensemble de ces figures, les points représentent des données expérimentales tandis que les lignes continues concernent les modélisations.

En outre, à titre de comparaison, la figure V.7 fournit quelques courbes de simulations issues de l'ouvrage de Noll et coll. (1992). Elles sont relatives aux manipulations F1, F4 et F5. Ces courbes permettent de juger de l'équivalence de la qualité entre les simulations présentées par les auteurs et celles issues du logiciel développé lors de notre étude.

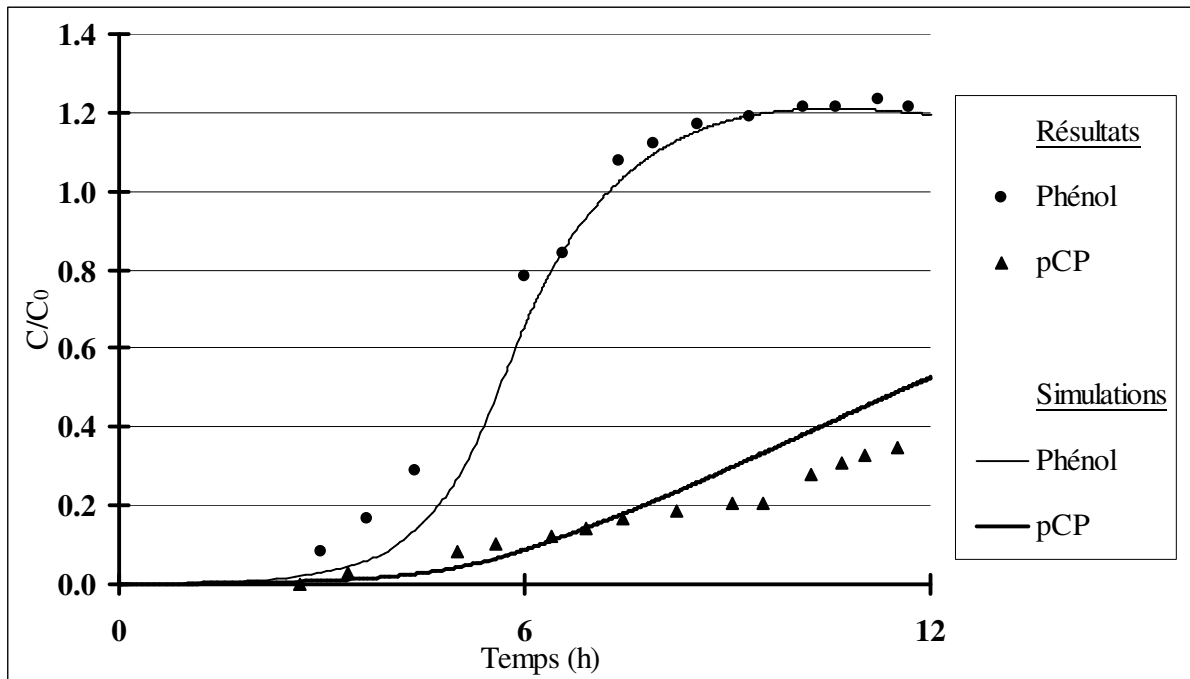


Figure V.6.a. Confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et les simulations issues du logiciel ADSORBED. (Expérience F2).

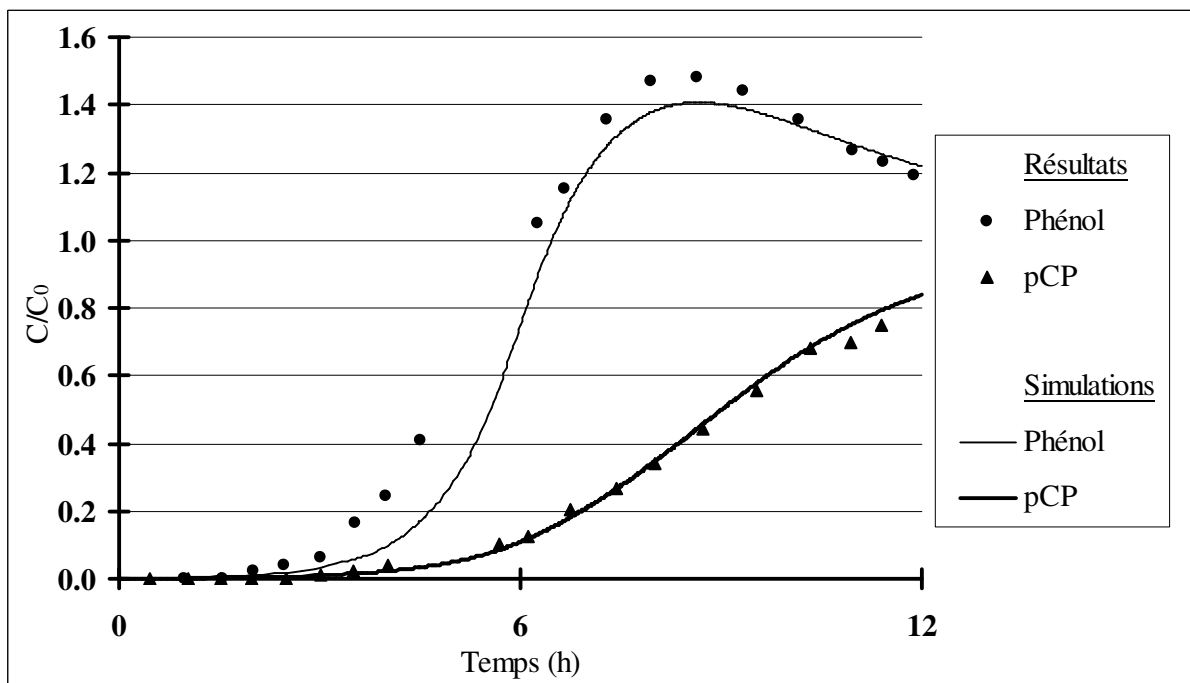


Figure V.6.b. Confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et les simulations issues du logiciel ADSORBED. (Expérience F3).

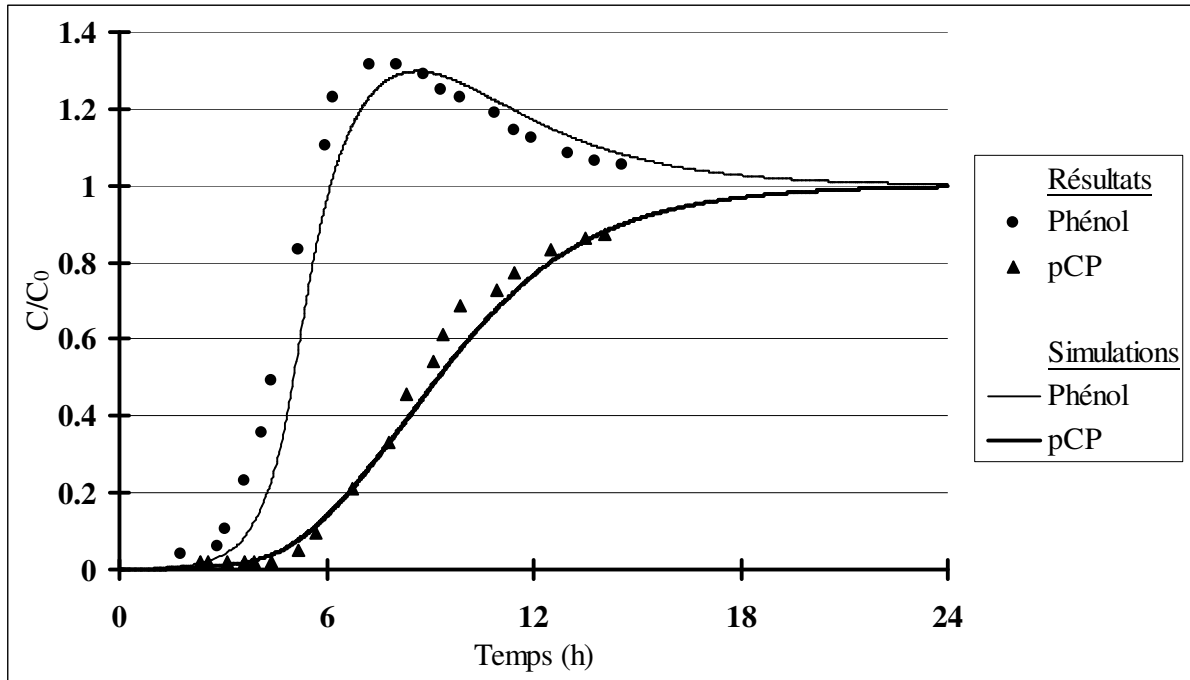


Figure V.6.c. Confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et les simulations issues du logiciel ADSORBED. (Expérience F1).

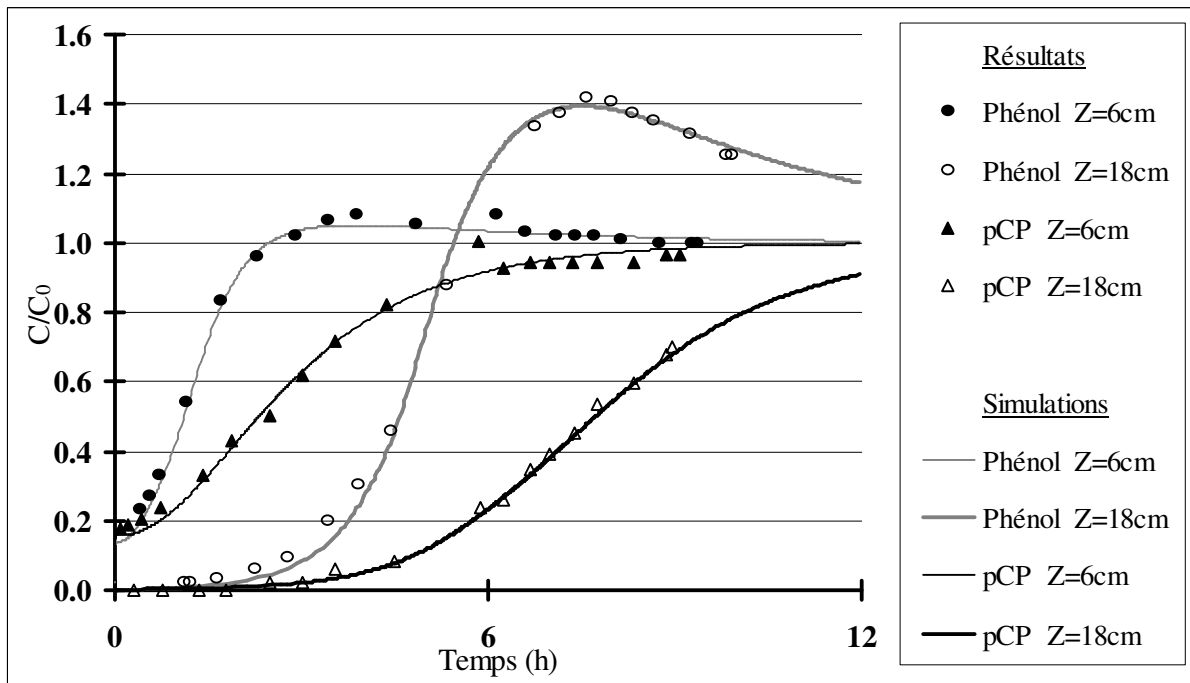


Figure V.6.d. Confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et les simulations issues du logiciel ADSORBED. (Expérience F4).

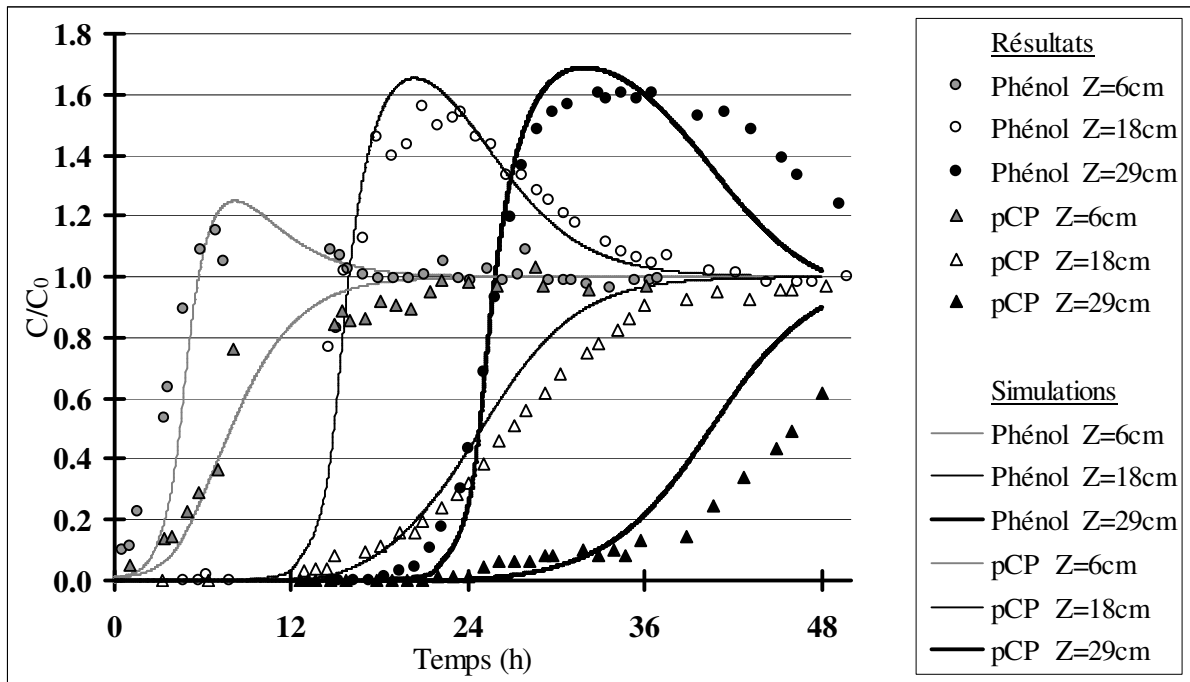


Figure V.6.e. Confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et les simulations issues du logiciel ADSORBED. (Expérience F5).

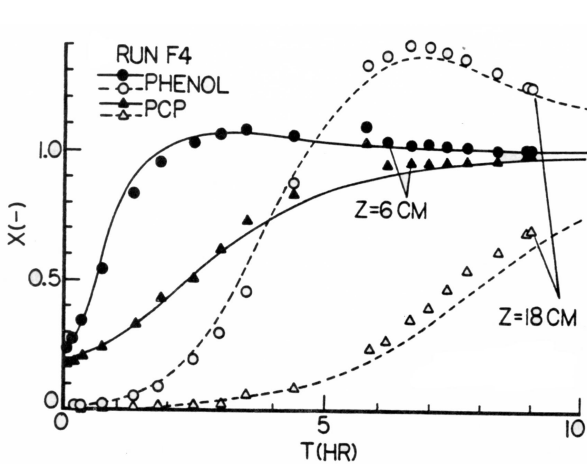


Figure 10.10. Effect of Column Length in the Carbon Bed

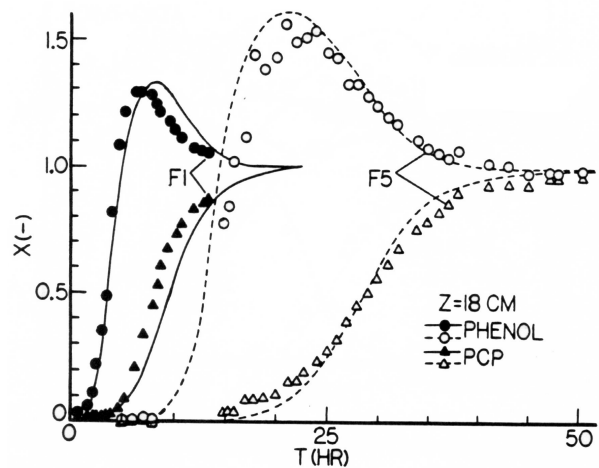


Figure 10.12. Effect of Flow Rate in the Carbon Bed

Figure V.7. Modélisations provenant de l'ouvrage de Noll et coll. (1992).

Expérience F4 à comparer avec la figure V.6.d.

Expérience F1 à comparer avec la figure V.6.c.

Expérience F5 (Z=18cm) à comparer avec la figure V.6.e.

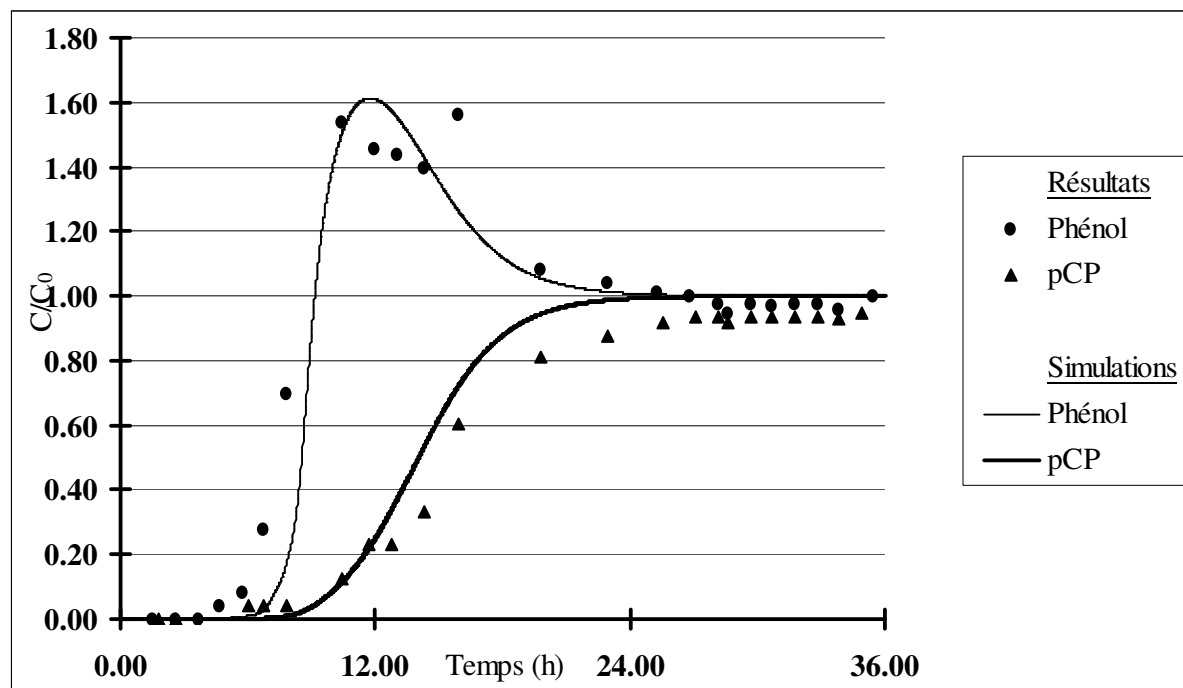


Figure V.6.f. Confrontation entre les résultats expérimentaux de Noll et coll. (1992) et les simulations issues du logiciel ADSORBED. (Expérience F6).

Cinq publications différentes ont donc été utilisées afin de valider notre programme de simulation de l'adsorption dans un lit filtrant granulaire. La comparaison a successivement porté sur des solutés en solution pure, puis en systèmes binaires. En outre, la gamme des valeurs des coefficients de diffusion superficielle utilisés est large (de 10^{-8} à 10^{-11} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le bon accord entre les expériences présentées par les différents auteurs et les simulations obtenues par l'intermédiaire du programme ADSORBED nous permet de dire que le programme numérique développé donne des résultats tout à fait concordant, en accord avec les résultats déjà publiés par différents auteurs.

Le programme de simulation étant validé, le logiciel va être appliqué à un cas concret : l'adsorption de pesticide dans une colonne de charbon actif. Dans un premier temps, il s'agira de l'adsorption en eau ultra-pure. Puis, le logiciel sera utilisé pour simuler à l'adsorption compétitive entre le pesticide et la matière organique naturelle. Ce travail représentant la suite logique de l'acquisition des paramètres d'équilibre et de la cinétique présentée au chapitre IV, les charbons actifs étudiés sont le F400 et le TE60 et l'eau naturelle provient du site de la Groussinière. Les simulations ainsi réalisées seront comparées avec les résultats d'une installation pilote basée sur ce site.

V.2. SIMULATIONS DE L'ADSORPTION DE PESTICIDES SUR LIT DE CAG.

V.2.2. Application du logiciel ADSORBED à la simulation de l'adsorption de pesticides sur lit de CAG en eau ultra pure.

Une manipulation sur microcolonne de charbon actif en grain a été effectuée, le pesticide utilisé étant le diuron et le charbon actif en grain étant le F400. Les paramètres expérimentaux de ce dispositif sont résumés dans le tableau V.5. En outre, les données relatives à l'équilibre et à la cinétique pour le couple diuron / F400 sont rappelées dans le tableau V.6.

Tableau V.5. Paramètres de dimensionnement de la colonne.

Q (L.h ⁻¹)	D _{colonne} (m)	H (m)	granulométrie (m)	[diuron] ₀ (μg.L ⁻¹)
0,4	3.10 ⁻³	3.10 ⁻²	250-315.10 ⁻⁶	~ 750

Tableau V.6. Paramètres d'équilibre et de cinétique du couple diuron / F400.

D _s (cm ² .s ⁻¹)	K (μmol.g ⁻¹). (μmol.L ⁻¹) ^{-1/n}	n
6,5.10 ⁻¹¹	875	4,63

La figure V.8. présente simultanément les résultats expérimentaux et la simulation obtenue à partir des précédents paramètres.

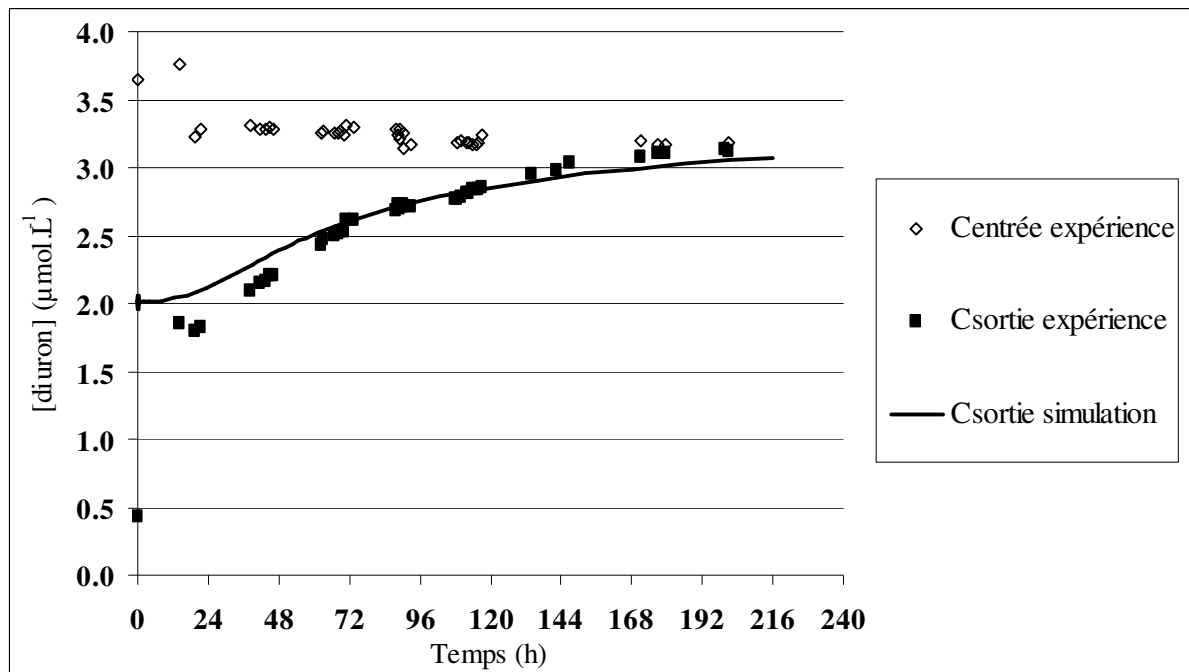


Figure V.8. Adsorption du diuron sur microcolonne de F400 : expérience et simulation.

La courbe représentant la concentration en sortie de colonne en fonction du temps comprend deux phases distinctes. Dans un premier temps, une fuite est observée, due à la vitesse de passage élevée par rapport à la hauteur de la colonne. Puis, une percée classique a lieu, correspondant à la saturation progressive du filtre. La simulation permet de prévoir ces deux phases observées expérimentalement.

V.2.2. Application du logiciel ADSORBED à la simulation de l'adsorption de pesticides sur lit de CAG en eau naturelle.

Dans le cadre de l'étude «charbons et pesticides» initiée par les Agences de l'Eau, une étude-pilote a été effectuée sur le site de la Groussinière par IANESCO-Chimie. Parmi les pesticides et les charbons testés figuraient l'atrazine et le diuron d'une part, le Chemviron F400 et le Picactif TE60 d'autre part.

Les paramètres de dimensionnement des colonnes de charbons actifs sont présentés au tableau V.7. De plus, les concentrations en pesticide de l'alimentation sont consignées dans le tableau V.8. tandis que le tableau V.9. rappelle les coefficients d'équilibre et de cinétique nécessaires aux simulations.

Tableau V.7. Paramètres de dimensionnement de l'étude pilote.

Q (L.h ⁻¹)	D _{colonne} (cm)	U ₀ (m.s ⁻¹)	H (m)	Durée de l'étude (j)
20	5	2,83.10 ⁻³	88	161

Tableau V.8. Concentrations en pesticide de l'alimentation des colonnes de CAG.

	[atrazine] (µg.L ⁻¹)	[diuron] (µg.L ⁻¹)
Minimum	2,5	2,5
Maximum	3,9	3,9
Moyenne	3,3	3,35

Tableau V.9. Coefficients d'équilibre et de cinétique.

	Atrazine / F400	Atrazine / TE60	Diuron / F400	diuron / TE60
K	610	720	875	1230
n	3,38	3,60	4,63	6,45
D _s	5,0.10 ⁻¹⁰	3,2.10 ⁻¹¹	6,5.10 ⁻¹¹	2,5.10 ⁻¹¹
K _{EBC}	600	1030	625	780
n _{EBC}	3,67	3,74	4,32	6,92
C _{EBC,0}	34,6	19,5	9,2	8,6
D _{SEBC}	2,5.10 ⁻¹⁰	2,0.10 ⁻¹¹	4,0.10 ⁻¹¹	4,0.10 ⁻¹¹

K en (µmol.g⁻¹). (µmol.L⁻¹)^{-1/n}, C₀ en µmol.L⁻¹, D_s en cm².s⁻¹.

Les résultats obtenus lors de cette étude-pilote sont résumés dans le tableau V.10. Dans ce tableau, le terme « percée » désigne le franchissement de la concentration maximale admissible, soit 0,1 µg.L⁻¹.

Tableau V.10. Résultats expérimentaux de l'étude pilote.

Atrazine / F400	Percée proche au 161 ^{ème} jour ([atrazine] = 0,095 µg.L ⁻¹).
Atrazine / TE60	Percée et fuite dès le premier échantillon (7 ^{ème} jour).
Diuron / F400	Pas de percée ([diuron] < limite de détection).
Diuron / TE60	Pas de percée ([diuron] = 0,065 au 161 ^{ème} jour).

Les figures V.9. à V.10. représentent les courbes de percée de l'adsorption de l'atrazine en eau naturelle. Dans ces figures,

- Centrée représente la concentration du pesticide cible de l'alimentation des filtres
- C représente la concentration en sortie des différentes sous-couches. Cela permet d'établir le profil des concentrations au sein du massif de CAG.

Les points expérimentaux sont également fournis dans ces graphiques.

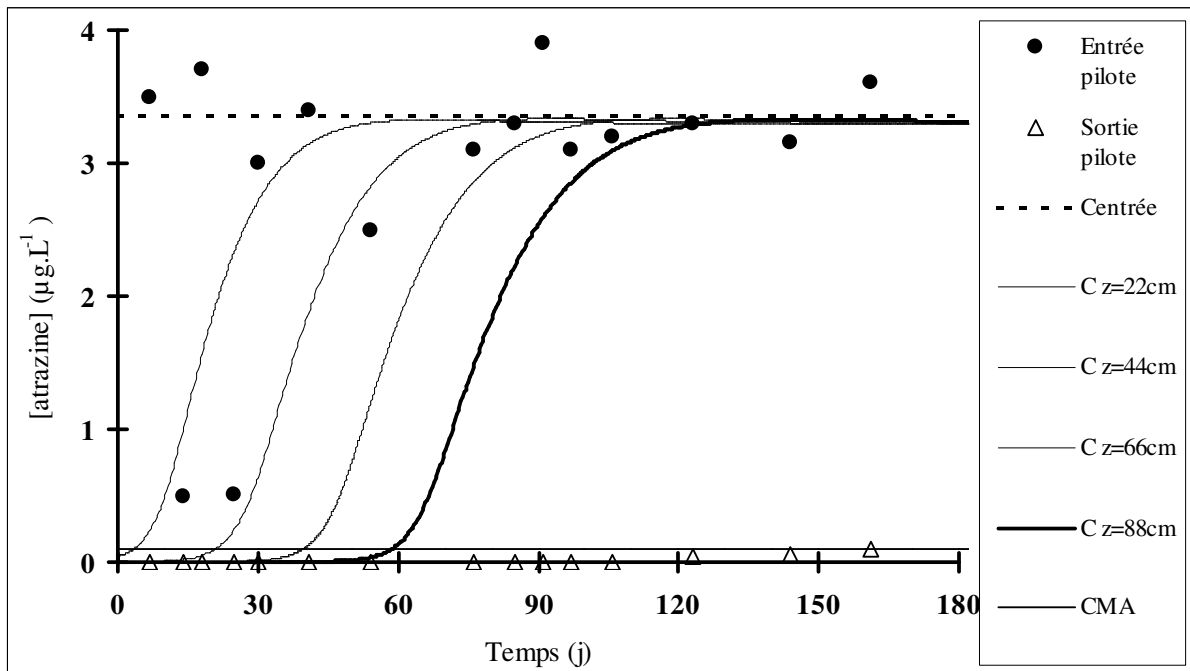


Figure V.9. Simulation de l'adsorption de l'atrazine sur F400 dans l'eau de la Groussinière.

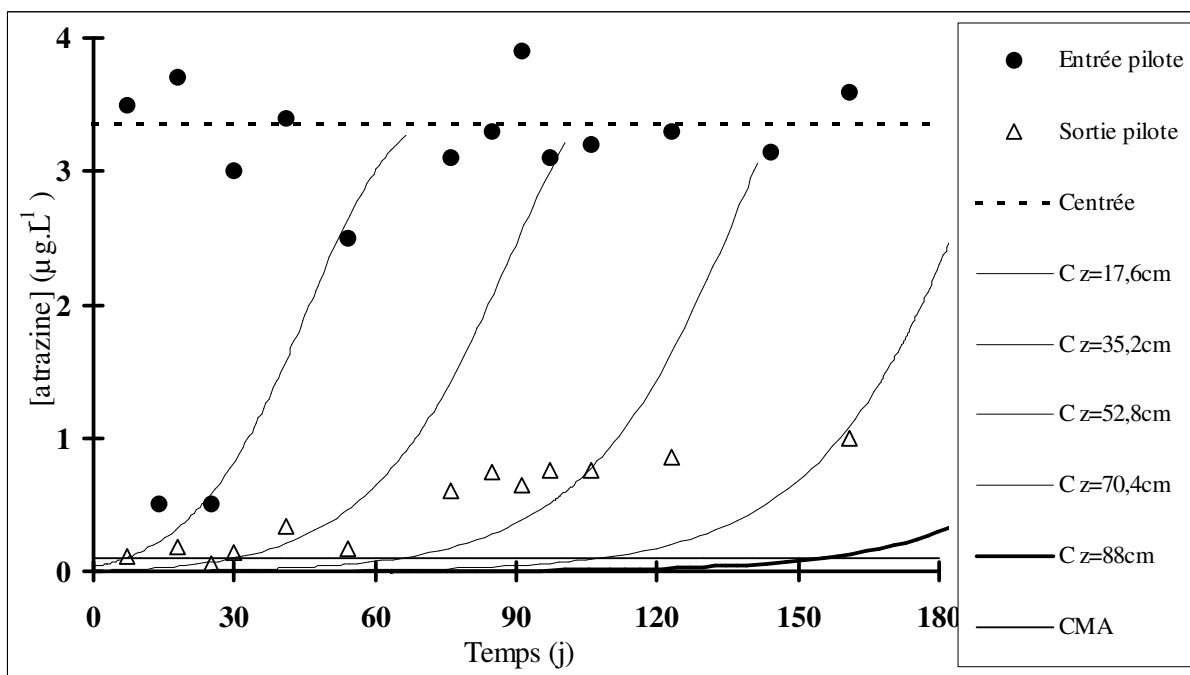


Figure V.10. Simulation de l'adsorption de l'atrazine sur TE60 dans l'eau de la Groussinière.

En ce qui concerne l'élimination de l'atrazine sur F400, la simulation prévoit une percée au 60^{ème} jour de filtration alors que l'expérience montrait une percée au 161^{ème} jour.

Pour le cas de l'adsorption de l'atrazine sur TE60, la simulation prévoit la percée après 150 jours de filtration. D'autre part, une fuite a été observée sur l'expérience pilote dès le début des manipulations. Cela n'est pas corroboré par la simulation. Ceci semble logique au vu de la vitesse de passage et de la hauteur de charbon mise en œuvre. Un problème expérimental peut être à l'origine de ce comportement.

Ces différences de comportements peuvent s'expliquer par différentes raisons, tant sur le plan expérimental que sur l'aspect simulation.

Au niveau de l'expérience pilote, plusieurs paramètres peuvent intervenir :

- Problème de maintien des débits et des concentrations sur aussi longue période que six mois.

- Problème d'un éventuel développement bactérien.

- Problème du remplissage et de la formation d'éventuels chemins préférentiels.

Quant aux simulations, les problèmes suivants peuvent être relevés :

- Modification de l'EBC car la composition de l'eau brute est susceptible d'évoluer sur une longue durée. Il serait par conséquent plus judicieux d'effectuer plusieurs isothermes en eau naturelle, à intervalles réguliers et d'utiliser dans les simulations des coefficients d'équilibre moyens.

- Modification éventuelle de la température sur une longue période non prise en compte.

- Effet du préchargement.

- Effet des lavages qui homogénéisent le lit de charbon actif non pris en compte.

Les figures V.11. à V.12. représentent les courbes de percée de l'adsorption du diuron en eau naturelle.

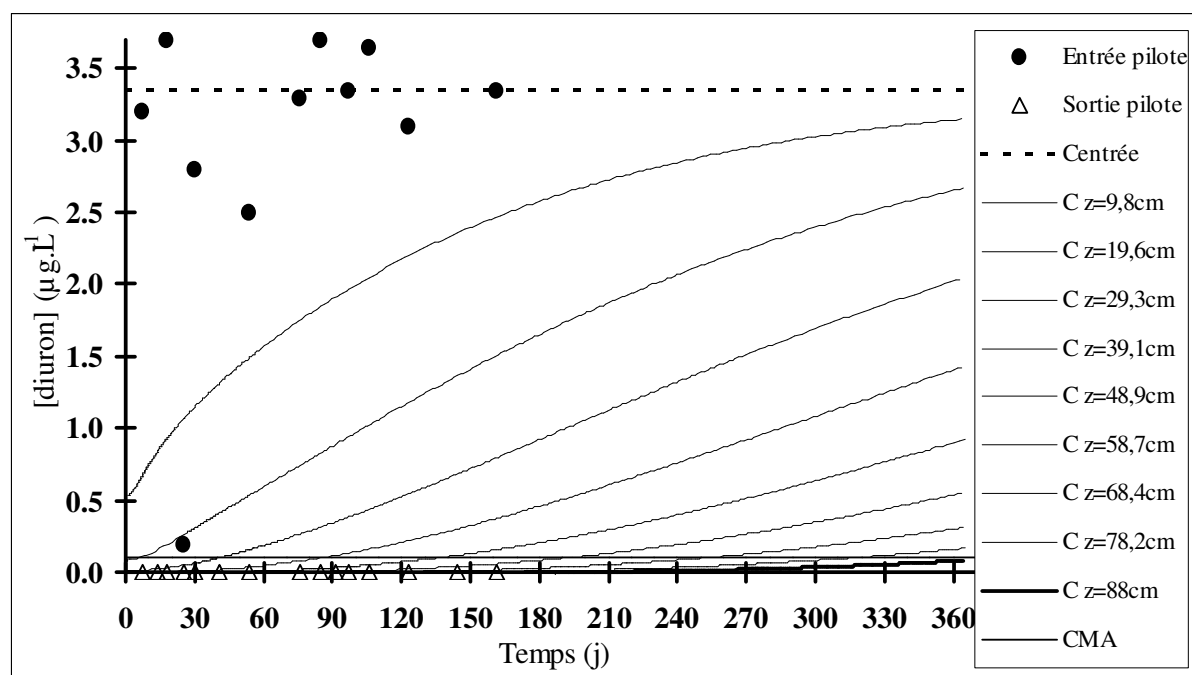


Figure V.11. Simulation de l'adsorption du diuron sur F400 dans l'eau de la Groussinière.

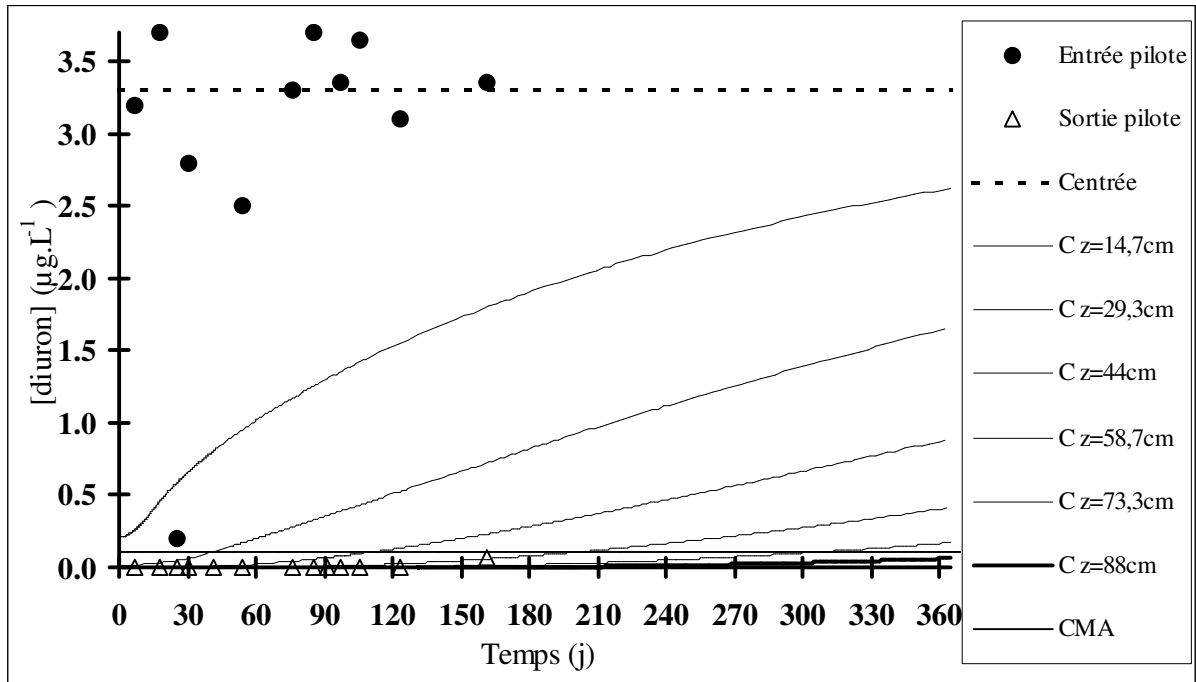


Figure V.12. Simulation de l'adsorption du diuron sur TE60 dans l'eau de la Groussinière.

Dans le cas de l'adsorption du diuron, les résultats de la simulation et de l'expérimentation sont plus en adéquation. Les simulations confirment qu'il n'y a pas de percée au dernier jour de filtration expérimentale (161^{ème} jour). En outre, les simulations effectuées ne prévoient pas de dépassement de la CMA avant un an de fonctionnement du filtre.

V.3. PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DE L'OUTIL DE SIMULATION.

Les logiciels de simulation et le protocole couplant expériences et calculs numériques ont été élaborés dans le cadre de l'adsorption en eau naturelle des pesticides sur lit de charbon actif en grain. Néanmoins, ces logiciels ont été écrits dans un souci constant de développements ultérieurs. Plusieurs voies de recherche peuvent être envisagées, telles que l'adsorption sur lit de charbon actif en grain en phase gazeuse ou l'adsorption avec une alimentation variable. C'est ce dernier exemple qui a été abordé dans ce paragraphe.

Un premier essai a été effectué afin d'incorporer une alimentation variable à l'entrée des lits de charbon actif en grain. Cette première tentative a été basée sur les expériences de Fettig et Sontheimer (1987), déjà présenté au paragraphe V.1.1. lors de la validation du programme ADSORBED. Rappelons que les auteurs ont étudié l'adsorption du *p*-nitrophénol sur le charbon Norit Row .8 Supra. Le tableau V.11. rappelle les différents paramètres du couple soluté / CAG.

Tableau V.11. Caractéristiques du couple *p*-nitrophénol / Norit Row 0.8 Supra (Fettig et Sontheimer, 1987).

ρ_a (kg.m ⁻³)	642
R_p (m)	$0,59.10^{-3}$
U_0 (m.s ⁻¹)	$1,33.10^{-3}$
H (cm)	1,95
ϵ_b	0,42
C_0 (mg _{COD} .L ⁻¹)	5,16
D_s (cm ² .s ⁻¹)	$4,2.10^{-9}$
k_f (cm.s ⁻¹)	$2,74.10^{-3}$
K	89,4
n	6,25

A partir de cet exemple, nous avons essayé d'envisager une alimentation variable en concentration. Sur le premier jour, la concentration initiale est $C_0 = 5,16$ mg_{COD}.L⁻¹. Au bout d'un jour de filtration, la concentration initiale est doublée, soit est $C_0 = 10,32$ mg_{COD}.L⁻¹,

Les deux figures V.3. et V.14. permettent de comparer l'impact de cette modification. Dans le cas de la concentration initiale doublée, la pente de la courbe de percée s'accroît dès l'augmentation de la concentration. Le fait que la colonne soit courte permet d'avoir une réponse rapide à cette augmentation de concentration. Bien évidemment, la saturation de la colonne est plus rapide

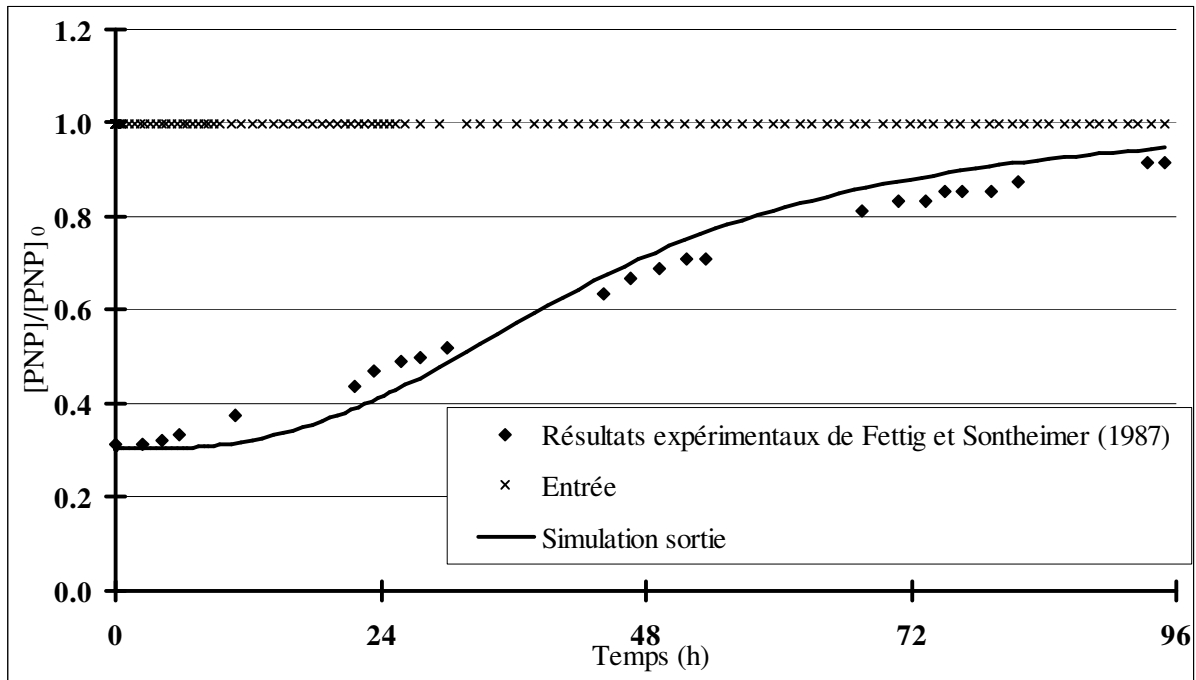


Figure V.3. Cinétiques expérimentale et simulée de l'adsorption du *p*-nitrophénol avec $C_0 = 5,16 \text{ mg}_{\text{COD}} \cdot \text{L}^{-1}$,

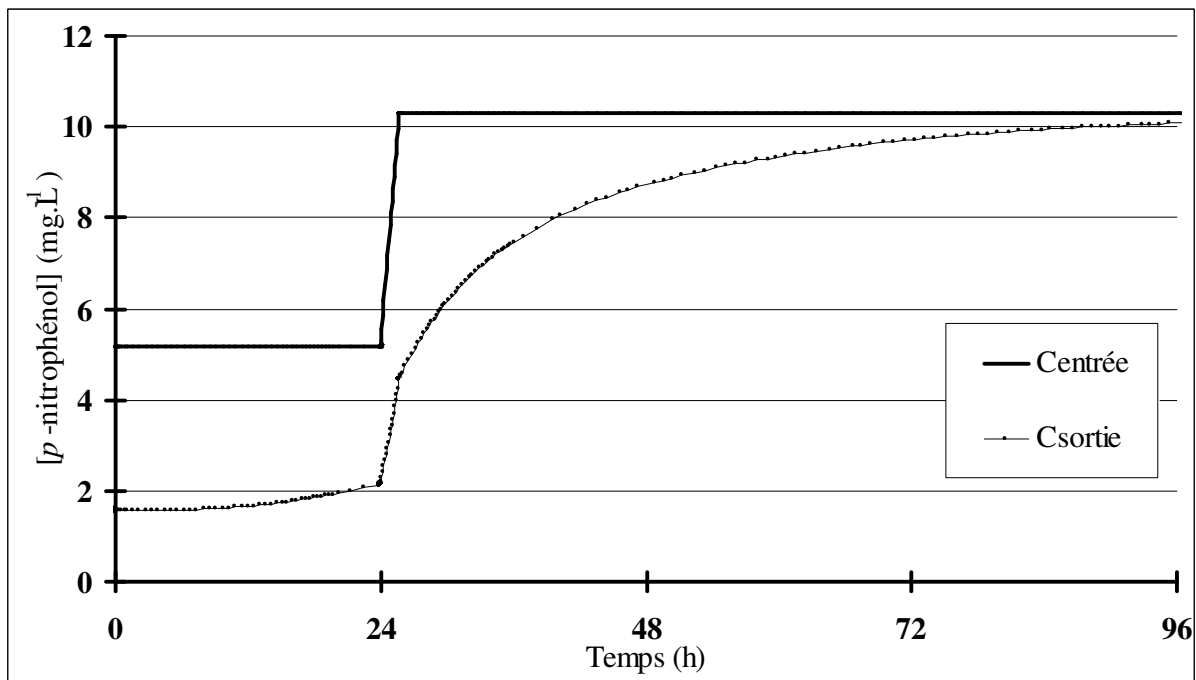


Figure V.13. Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophénol avec une variation de la concentration à l'entrée de la colonne.

Pour ce premier exemple, l'incorporation d'une alimentation variable a été effectuée pour l'occasion directement sur le programme source. Cela ne va pas, bien sur, dans le sens d'une utilisation pratique pour un utilisateur quelconque. Vu que cette modification donne des premiers résultats probants, elle devrait par la suite être incorporée en utilisant des fichiers extérieurs au programme, qui contiendraient le profil de la concentration à l'entrée de la colonne.

CONCLUSION GENERALE

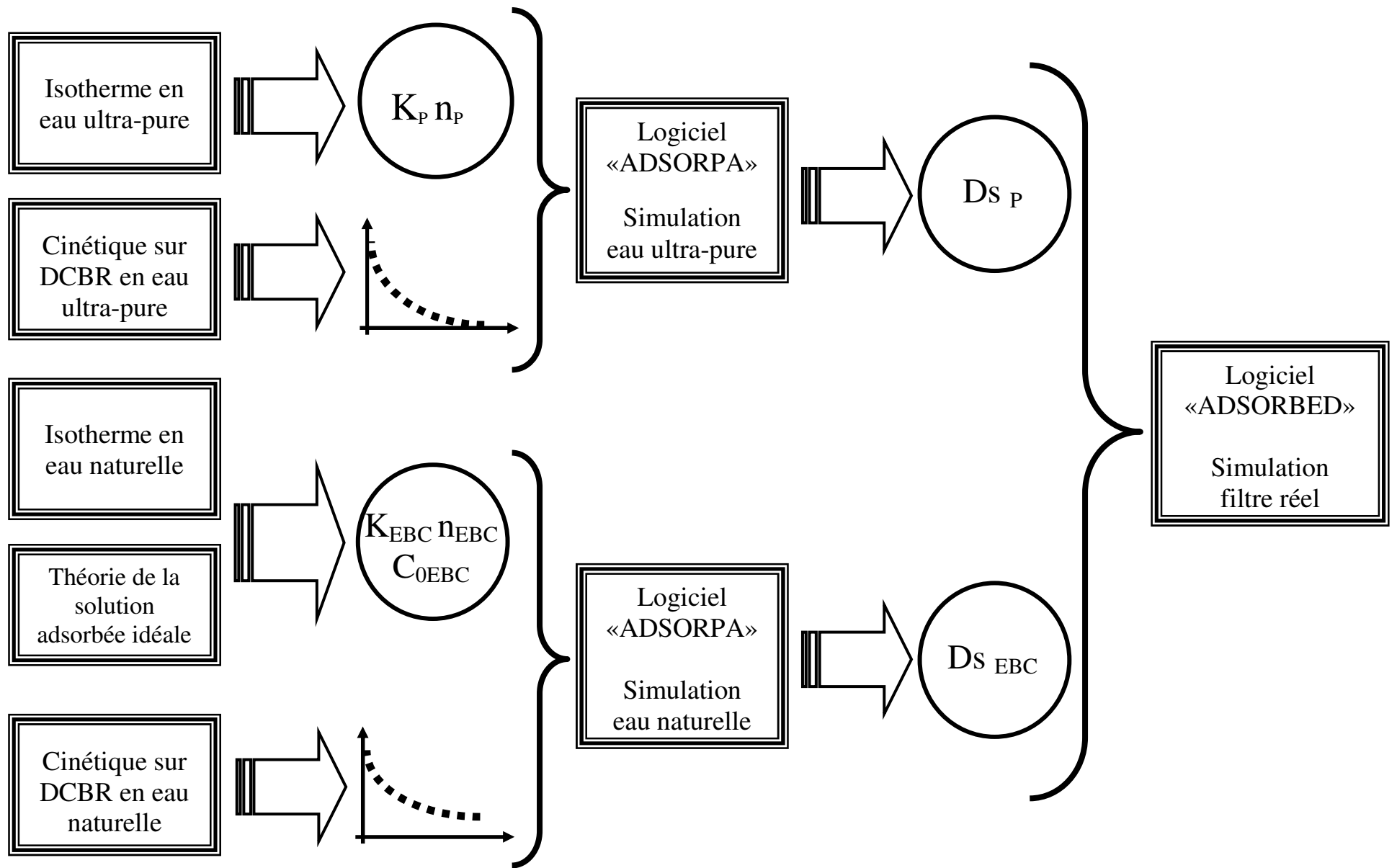
L'objectif de cette recherche était double. Il s'agissait d'une part de concevoir, d'écrire et de valider un logiciel de simulation de l'adsorption qui prenne en compte simultanément trois aspects clés inhérents à l'adsorption d'un pesticide contenu dans une eau naturelle, à savoir :

- la cinétique régissant l'adsorption,
- la compétition du pesticide avec la matière organique naturelle,
- l'hydrodynamique du réacteur concerné.

Parallèlement à ce volet numérique, le deuxième but était de développer un protocole permettant :

- d'acquérir les paramètres d'équilibre et cinétiques,
- de simuler l'adsorption d'un pesticide contenu dans une eau naturelle sur un lit de charbon actif en grain.

Afin de répondre à ce double objectif, deux logiciels de simulation de l'adsorption compétitive sur charbon actif en grain ont été conçus et validés. Le logiciel ADSORPA concerne la simulation de l'adsorption au sein d'un réacteur discontinu parfaitement agité alors que le programme ADSORBED est relatif à l'adsorption dans un lit de charbon actif en grain. Ces deux logiciels ont permis de mettre au point le protocole d'acquisition des paramètres et de simulation, déjà présenté en conclusion du quatrième chapitre et détaillé à la page suivante.



Ce protocole est basé sur les trois points suivants :

- Acquisition des paramètres de compétition à l'équilibre

L'approche théorique s'appuie sur la théorie de la solution adsorbée idéale (IAST) et sur l'introduction d'un composé fictif (également dénommé EBC). Ce composé fictif représente l'influence de la matière organique naturelle, contenue dans les eaux à potabiliser et qui entre en compétition avec le micropolluant cible.

Le travail expérimental consiste à réaliser des isothermes d'adsorption sur l'eau ultra pure, l'eau réelle et l'eau réelle diluée par de l'eau ultra pure. Dans le cas de l'eau ultra pure, les résultats sont exploités sous la forme d'une relation de Freundlich. Afin de déterminer les paramètres d'équilibre du composé fictif, un calcul itératif permet de résoudre les équations de l'IAST dans le cas de 2 composés : l'EBC et le pesticide.

- Acquisition des paramètres cinétiques intragranulaires

La vitesse d'adsorption dépend du transfert à travers le film liquide entourant le grain de charbon et de la pénétration par diffusion à l'intérieur du grain. L'approche théorique est basée sur le modèle de diffusion de surface homogène (HSDM) qui prend en compte le coefficient de transfert de masse externe (k_f) et le coefficient de diffusion superficielle (D_s). La valeur de k_f est obtenue par l'utilisation de formules semi empiriques. En revanche, l'obtention du coefficient D_s ne peut se faire que par simulation informatique couplée à des expériences de cinétique.

Le travail expérimental met en œuvre un réacteur différentiel discontinu (DCBR) sur lequel les cinétiques d'adsorption du composé cible sont observées. Une première expérience est nécessaire en eau ultra pure afin d'acquérir le coefficient relatif au pesticide, la seconde, réalisée en eau naturelle, permet l'obtention du D_s de la matière organique.

- Simulation de l'évolution du pesticide au sein du massif filtrant

Le transport du pesticide au sein d'un massif filtrant et son adsorption dépend non seulement des phénomènes précédemment décrits, mais également de l'écoulement du fluide à traiter. Le modèle dit piston-dispersion a été utilisé. Il s'agit de l'étape finale de la simulation.

Il est ainsi possible, à travers ce protocole, de définir des conditions de choix et d'utilisation de filtres utilisant du charbon actif en grain. On peut chiffrer le travail expérimental à une soixantaine d'analyses de pesticides réparties sur deux à trois semaines d'expérimentation. L'ensemble de ce protocole permet d'obtenir un ensemble d'informations utiles à la conception et au dimensionnement des filtres :

- le temps de percée d'un filtre à la géométrie définie,
- le comportement de filtres de hauteurs inférieures à celle prise pour le calcul,
- la hauteur de charbon minimale pour ne pas avoir une percée au temps initial.

Il n'en demeure pas moins que le logiciel de simulation de l'adsorption sur lit de charbon actif est actuellement restrictif et que les limites d'emploi de cet outil de simulation sont les suivantes:

- concentrations initiales uniformes en pesticide et en matières organiques,
- non prise en compte du vieillissement de la charge de charbon (adsorption irréversible de matières organiques, dépôt de cristaux à la surface du matériau, rôle du biofilm...),
- non prise en compte des phénomènes de dégradation biologique,
- non prise en compte de l'effet des opérations de lavage.

Les résultats autres que numériques permettent de souligner que la «qualité» d'un charbon actif ne se définit pas uniquement en terme de coefficients d'équilibre, obtenus par une simple isotherme en eau ultra-pure. De nombreuses autres propriétés sont éludées lors de la description d'un charbon actif. Il s'agit notamment

- du comportement vis-à-vis de la compétition,
- de la cinétique vis-à-vis du pesticide,
- de la cinétique vis-à-vis de la MON.

Les exemples présentés au chapitre IV en sont la preuve. Ainsi, pour les deux charbons actifs étudiés, la molécule dont l'adsorption est la plus lente est le diuron. En ne considérant que les coefficients d'équilibre du diuron, supérieurs à ceux des autres pesticides, ce pesticide apparaissait pourtant comme la molécule la plus apte à être adsorbée. Cela reste vrai pour une pollution chronique relativement modérée, mais nécessitera une hauteur minimale évitant la fuite plus importante. Néanmoins, dans le cas d'un pic de pollution, son coefficient de diffusion plus faible impliquera une adsorption plus lente, défavorisée par rapport à celle des autres pesticides. A la vue de ces résultats et de ceux des équilibres d'adsorption isothermes, cela confirme que des études de cinétiques d'adsorption sont essentielles au dimensionnement d'un traitement par charbon actif.

De même que dans le cas des pesticides, la question du compromis équilibre/cinétique en se basant sur l'exemple du diuron, se pose également dans le cas du choix du charbon actif. En effet, les coefficients de diffusion sur le charbon TE60 sont inférieurs à ceux obtenus pour le F400, tandis que les coefficients d'équilibre acquis sur le TE60 sont supérieurs.

Enfin, l'utilisation du concept du composé fictif et l'acquisition de ses coefficients d'équilibre et de cinétique ont permis de souligner quelques tendances.

Concernant l'équilibre, pour un même pesticide, les coefficients de Freundlich de l'EBC varient selon le charbon actif employé. Ainsi, dans cette étude, les K_{EBC} obtenus pour le charbon TE60 sont plus élevés que ceux obtenus pour le charbon F400. Cela provient vraisemblablement d'une plus grande affinité du CAG avec la matière organique naturelle. Deux points sont à mentionner au sujet des concentrations initiales du composé fictif. Tout d'abord, ces concentrations initiales sont supérieures aux valeurs des concentrations initiales en pesticide. Cela est, bien évidemment, dû au fait que les micropolluants sont en quantité bien moindre que la MON. D'autre part, les $C_{EBC,0}$ varient, du fait de l'hétérogénéité de la matière organique naturelle. En effet, selon le couple charbon actif / pesticide considéré, ce sont des fractions différentes de la MON qui entrent en compétition. En outre, ces deux paramètres (K_{EBC} et $C_{EBC,0}$) dépendent fortement de la spécificité de certains sites d'adsorption avec le pesticide cible.

Du point de vue cinétique, les coefficients de diffusion superficielle obtenus pour les composés fictifs sont inférieurs à ceux obtenus pour les pesticides. Cela est probablement dû à la taille, relativement importante, des molécules qui composent la matière organique naturelle. Néanmoins, au contraire des coefficients d'équilibre, les valeurs des coefficients de diffusion superficielle varient relativement peu.

Ces aspects méritent également d'être développés et approfondis dans le futur, en utilisant éventuellement d'autres pesticides, mais également des charbons actifs ayant des caractéristiques physico-chimiques distinctes et des eaux naturelles variées (MON différente en quantité et en composition). Cela permettrait une meilleure compréhension des phénomènes de compétition entre le pesticide et la matière organique naturelle. A terme, l'intérêt serait de mieux choisir le charbon actif en grain, en ciblant les sites spécifiques aux micropolluant et pas à l'EBC.

- ✓ ABUZAID N.S. and NAKHLA G. (1997), Predictability of the Homogeneous Surface Diffusion Model for Activated Carbon Adsorption Kinetics; Formulation of a New Mathematical Model, *J. Environ. Sci. Health*, A32(1), 1945-1961.
- ✓ Agence de l'Eau Loire-Bretagne (1998), Lettre d'Information de l'A.E.L.B., 10.
- ✓ Agence de l'Eau Loire-Bretagne (2000), L'eau en Loire-Bretagne, 60.
- ✓ AGUWA A.A., PATTERSON J.W., HAAS C.N. and NOLL K.E. (1984), Estimation of Effective Intraparticle Diffusion with Differential Reactor Columns, *Journal WPCF*, 56(5), 442-448.
- ✓ AL-DURI B. (1996), Adsorption Modeling and Mass Transfer, in *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, Chap 7, CRC Press, 133-173.
- ✓ ANGOT A. (1952), Compléments de Mathématiques à l'Usage des Ingénieurs de l'Electronique et des Télécommunications, Collection Technique et Scientifique du CENT.
- ✓ ANNESINI M.C., GIRONI F., RUZZI M. and TOMEI C. (1987), Adsorption of Organic Compounds onto Activated Carbon, *Water Research*, 21(5), 567-571.
- ✓ AYELE J., FABRE B. et MAZET M. (1993), Influence de l'Origine et de la Nature des Substances Humiques sur l'Adsorption de l'Atrazine sur Charbon Actif en Poudre, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6(4), 381-394.
- ✓ AYELE J., LAVAVASSEUR P. et MAZET M., (1996), Adsorption de triazines sur Charbon Actif en Poudre, *J. Water SRT - Aqua*, 45(1), 28-34.
- ✓ BALDAUF G. (1993), Removal of Pesticide in Drinking Water Treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 21(4), 203-208.
- ✓ BAUDIN I., LAINE J.M., CHARLES P. et DUGUET J.P. (1997), Elimination des Pesticides par Combinaison des Procédés d'Ozonation, d'Adsorption sur Charbon Actif et d'Ultrafiltration, *Colloque GRUTTEE Proc.*, 19-20 Mars 1997 Rennes.
- ✓ BAUDU M. (1990), Etude des Interactions Solutés – Fibres de Charbon Actif. Applications et Régénération, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1, N° d'ordre 480.
- ✓ BAUDU M., LE CLOIREC P. et MARTIN G. (1989), Modélisation des Isothermes d'Adsorption sur Charbon Actif de Composés Aromatiques en Solution Aqueuse, *The Chemical Engineering Journal*, 41, 81-89.
- ✓ BAUP S., JAFFRE C., WOLBERT D. and LAPLANCHE A. (2000), Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon : Determination of Surface diffusivities using Simple Batch Experiments, *Adsorption*, 6(3), 219-228.
- ✓ BELTRAN F.J., OVEJERO G. and ACEDO B. (1993), Oxidation of Atrazine in Water by Ultraviolet Radiation combined with Hydrogen Peroxide, *Water Research*, 27(6), 1013-1021.
- ✓ BENEDEDOUCHE N., BENHOCINE H., KAOUA F. and GAID A. (1994), Modélisation de l'Elimination de Composés Organiques sur Charbon Actif à l'aide de la Fonction Logistique, *J. Water SRT - Aqua*, 43(1), 17-21.
- ✓ BERG P., HAGMEYER G. and GIMBEL R. (1997), Removal of Pesticides and Other Micropollutants by Nanofiltration, *Desalination*, 113, 205-208.
- ✓ BOEHM H.P. (1966), Functional Groups on the Surfaces of Solids, *Angewandte Chemie (International Edition)*, 5(6), 533-544.
- ✓ BOEHM H.P. and VOLL M. (1970), Basic Surface Oxide on Carbon. I: Adsorption of acids, *Carbon*, 8(2), 227-240.
- ✓ BOHART G.S. and ADAMS E.Q. (1920), Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523-544.
- ✓ BOUABANE E.H. (1993), Adsorption sur Charbon Actif de Molécules Organiques. Comparaison des Paramètres de l'Adsorption Obtenus à l'aide de Différents Modèles, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, N° d'ordre 5-1993.

- ✓ BOUILLOT P., FAUQUEZ S., BENEZET M et TRANCART J.L. (1991), Bilan sur les Possibilités de Traitement de l'Atrazine dans une Filière de Production d'Eau Potable, *Water Supply*, 9, 10-14.
- ✓ BRASQUET C. and LE CLOIREC P. (1999), QSAR for Organics Adsorption onto Activated Carbon in Water : What About the Use of Neural Network ?, *Water Research*, 33(17), 3603-3608.
- ✓ BRUNAUER S.P., EMMETT H. and TELLER E. (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemistry Society*, 60, 309-319.
- ✓ BUTLER J.A.V. and OCKRENT C. (1930), Studies in Electrocapillarity III, *J. Phys. Chem.*, 34, 2841-2849.
- ✓ CAMEL V. and BERMOND A (1998), The Use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment, *Water Research*, 32(11), 3208-3222.
- ✓ CARBONNIER F., PRADOS M. et SCANLAN F.P. (1992), L'Atrazine dans l'Eau : Introduction à l'Analyse de Traces et aux Traitements Industriels, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 153, 50-53
- ✓ CARTER M.C., WEBER W.J. and OLMSTEAD K.P. (1992), Effect of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, *Journal of the American Water Works Association*, 84(6), 81-91.
- ✓ CERMAK O and CERMAKOVA M. (1992), Treatment of Atrazine and Other Pesticides – Laboratory Studies, *Water Supply*, 10, 171-176.
- ✓ CHIRON S., FERNANDEZ-ALBA A., RODRIGUEZ A. and GARCIA-CALVO E. (2000), Review Paper - Pesticide Chemical Oxidation : State of the Art, *Water Research*, 24(2), 366-377.
- ✓ CHOMA J. and JARONIEC M. (1991), Adsorption of Organic Compounds from Aqueous Solutions on Activated Carbon, *Water Science Technology*, 24(7), 269-276.
- ✓ CHRAMOSTA N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H. and POUILLOT M. (1993), Etude de la Dégradation de Triazines par O₃/H₂O₂ et O₃. Cinétiques et Sous-Produits de Réaction, *Water Supply*, 11, 149-157.
- ✓ CLARK R.M. (1987), Modeling TOC Removal by GAC: The General Logistic Function, *Journal of the American Water Works Association*, 81(1), 33-37,
- ✓ CLARK R.M., SYMONS J.M. and IRELAND J.C. (1986), Evaluating Field Scale GAC Systems for Drinking Water, *Journal of Environmental Engineering*, 112(4), 744-756.
- ✓ CLERET D. (1999), L'Élimination des Pesticides, *Techniques Sciences Méthodes*, 2, 54-56.
- ✓ Council Directive 80/778/CE of 15 July 1980 on the quality of water intended for human consumption.
- ✓ Council Directive 98/83/CE of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- ✓ CRANK J. (1956), *The Mathematics of Diffusion*, 1st Edition, Oxford University Press, London.
- ✓ CRITTENDEN J.C. and WEBER W.J. (1978), Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers : Parameter Estimation and Model Development, *Journal of the Environment Engineering*, 104(EE2), 185-197.
- ✓ CRITTENDEN J.C., HAND D.W., ARORA H. and LYKINS B.W. (1987), Design Considerations for GAC Treatment of Organic Chemicals, *Journal of Water Works Association*, 79(1), 74-82.
- ✓ CRITTENDEN J.C., LUFT P. and HAND D.W. (1985b), Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition, *Water Research*, 19(12), 1537-1548.

- ✓ CRITTENDEN J.C., LUFT P., HAND D.W., ORAVITZ J.L., LOPER S. and ARI M. (1985a), Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria using Ideal Adsorbed Solution Theory, *Environment Science Technology*, 19(11), 1037-1043.
- ✓ CROLL B.T., CHADWICK B. and KNIGHT B. (1992), The Removal of Atrazine and Other Pesticides from Water using Granular Activated Carbon, *Water Supply*, 10, 111-120.
- ✓ CROUE J.P., MARTIN B., SIMON P. et LEGUBE B. (1993), Hydrophobic and Hydrophilic Substances in Reservoir Waters : Extraction, Characterization, and Determination, *Water Supply*, 11(1), 79-90.
- ✓ DABROWSKI A., NIEZPOREK K., FEKNER Z., LEDOBA R. and GARBACZ J.K. (1993), Application of the Dubinin-Radushkovich Equation for Describing Adsorption from Solutions onto Various Carbons, *Adsorption Science and Technology*, 10(1-4), 105-121.
- ✓ DDASS et DRASS de Bretagne (2000), L'Eau Potable en Bretagne, Résultats 1999.
- ✓ DE KOCK F.P. and VAN DEVENTER J.S.J. (1997), An Evaluation of Isotherms in the Description of Competitive Adsorption Equilibria, *Chem. Eng. Comm.*, 160, 35-58.
- ✓ DE LAAT J., DORE M. and MALLEVIALLE J. (1991), Influence d'une Préozone sur l'Adsorbabilité et la Biodégradabilité des Substances Humiques d'Origine Aquatique et sur les Performances des Filtres de CAG, *Water Research*, 25(2), 151-164.
- ✓ DE LAAT J., DORE M. et SUTY H. (1995), Oxydation de s-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-Produits de Réaction et Constantes Cinétiques de Réaction, *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, 23-45.
- ✓ DEVITT E.C., DUCCELLIER F., COTE P. and WIESNER M.R. (1998), Effects of Natural Organic Matter and the Raw Water Matrix on the Rejection of Atrazine by Pressure-Driven Membranes, *Water Research*, 32(9), 2563-2568.
- ✓ DIGIANO F.A., BALDAUFG., FRICK B. and SONTHEIMER H. (1978), A Simplified Competitive Equilibrium Adsorption Model, *Chemical Engineering Science*, 33(12), 1667-1673.
- ✓ DO D.D. and RICE R.G. (1991), A Simple Method of Determining Pore and Surface Diffusivities on Adsorption Studies, *Chemical Engineering Communications*, 107, 151-161.
- ✓ DOYTCHAVA B., NIKOLOVA A. and PEEV G. (1996), Mass Transfer from Solid Particles to Fluid in Granular Bed, *Chemical Engineering Communications*, 147, 183-195.
- ✓ DOYTCHAVA B., NIKOLOVA A., PEEV G. and TODOROVA D. (1998), Mass Transfer from a Single Grain to a Fluid in an Inert Fixed Bed, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 25(3), 399-405.
- ✓ DRASS Bretagne (1998), Campagne de Mesures de l'Alachlore dans les Eaux Douces Superficielles de Bretagne - Mai & Juin 1998 - Eaux Brutes & Eaux Traitées.
- ✓ DUBININ M.M. (1966), Porous Structure and Adsorption Properties on Active Carbon, *In Chemistry and Physics Carbon*, 2, pp51-120, Walker P.R. Jr Ed., New York USA.
- ✓ DUBININ M.M. (1979), Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents, *Charact. Porous Solids, Proc. Symp. 1978*, 1-11.
- ✓ DUBININ M.M. and RADUSHKEVICH L.V. (1947), *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 55, 331.
- ✓ DUBININ M.M. and STOECKLI H.F. (1980), Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structure in Carbonaceous Adsorbents, *Journal of Colloids Interface Science*, 75(1), 34-42.
- ✓ DUGUET J.P., WABLE O., RICHARD Y., TOFFANI G. et DALGA N. (1992), Evaluation technico-économique de l'élimination de l'atrazine par le couplage ozone-peroxyde d'hydrogène/charbon actif en grains sur la station de traitement du Mont Valérien, *Water Supply*, 10, 105-110.
- ✓ DURAN MORENO A. (1997), Contribution à l'Etude de l'Adsorption et de la Biodégradation de Composés Organiques sur Charbon Actif : Cas du Phénol et de Dérivés Phénoliques, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes1.

- ✓ DWIVEDI P.N. and UPADHYAY S.N. (1977), Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16(2), 157-168.
- ✓ EL-DIB M.A. and ABOU-WALY H.F. (1998), Biodegradation of Some Triazines and Phenylureas in Surface Waters, *Water Research*, 32(6), 1881-1887.
- ✓ FAN L.T., YANG Y.C. and WEN C.Y. (1960), Mass Transfer in Semifluidized Beds for Solid-Liquid System, *American Institute Chemical Engineering Journal*, 6(3), 482-487.
- ✓ FEAKIN S.J., BLACKBURN E. and BURNS R.G. (1994), Biodegradation of s-Triazines Herbicides at Low Concentrations in Surface Water, *Water Research*, 28(11), 2289-2296.
- ✓ FEAKIN S.J., BLACKBURN E. and BURNS R.G. (1995), Inoculation of Granular Activated Carbon in Fixed Beds with s-Triazines-degrading Bacteria as a Water Treatment, *Water Research*, 29(3), 819-825.
- ✓ FERRANDON O., BOUABANE H. et MAZET M. (1995), Contribution à l'Etude de la Validité de différents Modèles, utilisés lors de l'Adsorption de Solutés sur Charbon Actif, *Revue des Sciences de l'Eau*, 8(2), 183-200.
- ✓ FETTIG J. and SONTHEIMER H. (1987), Kinetics of Adsorption on Activated Carbon : I. Single-Solute Systems, *Journal of Environmental Engineering*, 113(4), 764-777.
- ✓ FOSTER D.M., RACHWAL A.J. and WHITE S.L. (1991), New Treatment Processes for Pesticides and Chlorinated Organics Control in Drinking Water, *J. IWEM*, 5, 466-477.
- ✓ FREUNDLICH H. (1906), On Adsorption in Solution, *Z. Physic. Chem.*, 57, 385
- ✓ FRICK B.R. et SONTHEIMER H., (1983), Adsorption Equilibria in Multisolute Mixture, In *Treatment of Water by Activated Carbon*, pp. 247-268, ASC, Washington DC, USA.
- ✓ FRIED J.J. (1975), *Groundwater Pollution*. Elsevier Scientific, Amsterdam. Jorens P.G. and SCHEPENS P.J.C. (1993). Human Pentachlorophenol Poisoning. *Human & Environ. Toxicol.*, 12, 479-495.
- ✓ FRITZ W. and SCHLUNDER E.U. (1974), Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 29(5), 1279-1282.
- ✓ FRITZ W. and SCHLUNDER E.U. (1981), Competitive Adsorption of Two Dissolved Organics onto Activated Carbon -I. Adsorption Equilibria, *Chemical Engineering Science*, 36, 721-730.
- ✓ FURUSAWA T. and SMITH J.M. (1973), Fluid Particle and Intraparticle mass Transport Rates in Slurries, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(2), 197-203.
- ✓ GAID A., BABLON G., TURNER G., FRANCHET J. and PROTAIS J.C. (1998), Performance of 3 Years' Operation of Nanofiltration Plants, *Desalination*, 117, 149-158.
- ✓ GAID K., LEMARCHAND D., MARTIN G. et CAVELIER C. (1982), Adsorption de Micropolluants sur Charbon Actif. Essais d'Interprétation, *Revue des Sciences de l'Eau*, 1(1), 1-20.
- ✓ GANGULY S.K.. and GOSWAMI A.N. (1996), Surface Diffusion Kinetics in the Adsorption of Acetic Acid on Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, 31(9), 1267-1278.
- ✓ GARTEN V.A. and WEISS D.E. (1957), The Chromene-carbonium Ion Couple in Carbon, *Australian Journal of Chemistry*, 10, 309-329.
- ✓ GARTEN V.A., WEISS D.E. and WILLIS J.B. (1957), A New Interpretation of the Acidic and Basic Structure in Carbons. I Lactone groups of the Ordinary and Fluorescein Types in Carbons, *Australian Journal of Chemistry*, 10, 295-308.
- ✓ GICQUEL L. (1996), Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1, N° d'ordre 1649.
- ✓ GICQUEL L., WOLBERT D. and LAPLANCHE A. (1997), Adsorption de l'Atrazine par le Charbon Actif en Poudre : Influence des Matières Organiques et Minérales Dissoutes des Eaux Naturelles, *Environmental Technology*, 18, 467-478.

- ✓ GLUCINA K. et LAINE J.M. (1997) Couplage de Procédés Membranaires pour le Traitement des Eaux de Surface, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 199, 28-32.
- ✓ GNIELINSKI V. (1978), Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und grossen Pecletzahlen, *VT Verfahrenstechnik*, 12(6), 363-366,
- ✓ GOSWAMI A.N., NANOTI A. and GANGULY S.K. (1998), Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Carboxylic Acid-Activated Carbon Systems, *Separation Science and Technology*, 33(11), 1617-1628.
- ✓ GOYAL S.K., ESMAIL M.N. and BAKHSHI N.N. (1987), Application of Orthogonal Collocations to Some Transport Phenomena Problems in Co-axial Cylinders and Spheres, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65, 833-844.
- ✓ GRAHAM M.R., SUMMERS R.S., SIMPSON M.R. and MACLEOD B.W. (2000), Modeling Equilibrium Adsorption of 2-Méthylisoborneol and Geosmin in Natural Waters, *Water Research*, 34(8), 2291-2230.
- ✓ GUIHO M. (1995), Les réseaux de surveillance : résultats, évolution, Colloque *Qualité des Eaux et Produits Phytosanitaires : du diagnostic à l'action*, Rennes le 27/11/1995.
- ✓ GUITTONNEAU S., MOMEGE S., SCHAFMEIER A., VIAC P.O. et MEALLIER P. (1995), Etude Comparative de la Dégradation du Bromoxynil et du Bromoxynil Heptanoate par Photolyse UV et par Oxydation Chimique (H_2O_2/UV ; O_3 ; Cl_2), *Revue des Sciences de l'Eau*, 8(2), 201-216.
- ✓ HAIST-GULDE B., BALDAUF G. and BRAUCH H.J. (1993), Removal of Pesticides from Raw Waters, *Water Supply*, 11, 187-196.
- ✓ HAND D.W., CRITTENDEN J.C. and THACKER W.E. (1983), User-Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface Diffusion Model, *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 82-101.
- ✓ HAND D.W., CRITTENDEN J.C. and THACKER W.E. (1984), Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems, *Journal of the Environment Engineering*, 110(2), 440-456.
- ✓ HAYDUK W. and LAUDIE H. (1974), Prediction of Diffusion Coefficients for Nonelectrolytes in Dilute Aqueous Solutions, *American Institute Chemical Engineering Journal*, 20(3), 611-615.
- ✓ HERRY C. et BAUDU M. (1998), Caractérisation de Surface de Charbons Actifs Commerciaux par Chromatographie inverse en Phase Gazeuse et par Montée Capillaire, *13^{èmes} Journées Informations Eaux*, 2, 23-25 septembre 1998, APTEN.
- ✓ HOSSAIN M.A. and YONGE D.R. (1992a), Finite Element Modeling of Single-Solute Activated Carbon Adsorption, *Journal of the Environment Engineering*, 118(2), 238-252.
- ✓ HOSSAIN M.A. and YONGE D.R. (1992b), Finite Elements Modeling of Multisolute Activated Carbon Adsorption, *Applied Mathematical Modelling*, 16(12), 630-637.
- ✓ HUSTON P.L. and PIGNALETTO J.J. (1999), Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction, *Water Research*, 33(5), 1238-1246.
- ✓ I.U.P.A.C. (1972) Recommendations for Nomenclature of Thermal Analysis, London.
- ✓ IMSL International Mathematics and Statistics Library, Houston, Texas, USA.
- ✓ IYER K.P.D. and KUNJU A.S. (1992), Extension of Harkins-Jura Adsorption Isotherm to Solute Adsorption, *Colloids and Surfaces*, 63, 235-240.
- ✓ JOSSENS L; PRAUSNITZ J.M., FRITZ W., SCHUNDLER E.U. and MYERS A.L. (1978), Thermodynamics of Multisolute Adsorption from Dilute Aqueous Solution, *Chem. Eng. Sci.*, 33(8), 1097-1106

- ✓ JULIEN F., BAUDU M. et MAZET M. (1994), Conséquences de la Modification des Caractéristiques Physico-chimiques de Charbons Actifs sur l'Adsorption de Molécules Organiques, *J. Water SRT – Aqua*, 43(6), 278-286.
- ✓ KATAOKA T., YOSHIDA H. and UHEYAMA K. (1972), Mass Transfer in Laminar Region between Liquid and Packing Materials Surface in the Packed-Bed., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5(2), 132-136.
- ✓ KHAN A.R., AL-WAHEAB I.R. and AL-HADDAD A. (1996), A Generalized Equation for Adsorption Isotherms for Multi-Component Organic Pollutants in Dilute Aqueous Solution, *Environmental Technology*, 17, 13-23.
- ✓ KIM B.R., SCHMITZ R.A., SNOEYINK V.L. and TAUXE G.W. (1978), Analysis of Models for Dichloramine Removal by Activated Carbon in Batch and Packed-Bed Reactors using Quasilinearisation and Orthogonal Collocation Methods, *Water Research*, 12(5), 317-326.
- ✓ KNAPPE D.R.U., MATSUI Y., SNOEYINK V.L., ROCHE P., PRADOS M.J. and BOURBIGOT M.M. (1998), Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters, *Environmental Science Technology*, 32(11), 1694-1697.
- ✓ KOMIYAMA H. and SMITH J.M. (1974), Surface Diffusion in Liquid-Filled Pores, *American Institute Chemical Engineering Journal*, 20(6), 1110-1117.
- ✓ L'HOPITALAULT J.C. et POMMERY J. (1982), Le Pouvoir Complexant de Différentes Fractions de Matières Humiques vis-à-vis des Pesticides et des Métaux, *Revue des Sciences de l'Eau*, 1(1), 85-92.
- ✓ LANGMUIR I.J. (1915), Modelisation of Adsorption, *Phys. Rev.*, 6, 79-80.
- ✓ LARSON A.C. and TIEN C. (1984), Multicomponent Liquid Phase Adsorption in Batch. Part II : Experiments on Carbon Adsorption from Solutions of Phenol, o-cresol and 2,4-dichlorophenol, *Chem. Eng. Commun.*, 27, 359-379.
- ✓ LE CLOIREC P. (1998), *Les Composés Organiques Volatils dans l'Environnement*, Collection Tech & Doc, Lavoisier Ed.
- ✓ LE CLOIREC P. et MARTIN G., (1984), Le Charbon Actif : Le Matériau et son Utilisation dans le Traitement de l'Eau, *Techniques Sciences et Méthodes - l'Eau*, 79(4), 175-182.
- ✓ LEBEAU T., LELIEVRE C., WOLBERT D., LAPLANCHE A., PRADOS M. and COTE P. (1999), Effect of Natural Organic matter Loading on the Atrazine Adsorption Capacity of an Aging Powdered Activated Carbon Slurry, *Water Research*, 33(7), 1695-1705.
- ✓ LEGUBE B., DESJARDIN R. et DORE M. (1998), Le Traitement des eaux de Consommation: la Nécessité d'une Recherche en Chimie de l'Eau, *Revue des Sciences de l'Eau*, N° spécial, 87-101.
- ✓ LETTERMAN R.D., QUON J.E. and GEMMEL R.S. (1974), Film Transport Coefficient in Agitated Suspensions of Activated Carbon, *J. Water Pollution Control Fed.*, 46(11), 2536-2546.
- ✓ LIAPIS A.I. and RIPPIN D.W.T. (1977), A General Model for the Simulation of Multi-Component Adsorption from a Finite Bath, *Chemical Engineering Science*, 32(6), 619-627.
- ✓ LO I.M.C. and ALOK P.A. (1996), Computer Simulation of Activated Carbon Adsorption for Multicomponent System, *Environment International*, 22(2), 239-252.
- ✓ LYN D.A. (1996), Asymptotic Analysis of Intraparticle Diffusion in GAC Batch Reactor, *Journal of Environmental Engineering*, 122(11), 1013-1022.
- ✓ MANDRA V., ANSELME C. et DANIEL L. (1993), Place de la Nanofiltration dans une Chaîne de Traitement d'Eau, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 161, 54-58.
- ✓ MARCOMINI A., PERIN G., STELLUTO S., DA PONTE M. and TRAVERSO P. (1991), Selected Herbicides in Treated and Untreated Surface Water, *Environmental Technology*, 12, 1127-1135.

- ✓ MARKHAM E.D. and BENTON A.F. (1931), Adsorption of Gas Mixtures on Silica, *Journal of the American Chemistry Society*, 53, 497.
- ✓ MARTIN-MOUSSET B., CROUE J.P., LEVEBVRE E., and LEGUBE B. (1997) Distribution et Caractérisation de la Matière Organique Dissoute d'Eaux Naturelles de Surface, *Water Research*, 31(3), 541-553.
- ✓ MASSCHELEIN W.J. (1996), *Processus Unitaires du Traitement de l'Eau Potable*, collection Tec & Doc, Edition Cebedoc, Belgique.
- ✓ MATHEWS A.P. and WEBER W.J. (1977), Effects of External Mass Transfer and Intraparticle Diffusion on Adsorption rates in Slurry Reactors, *AIChE Symp. Ser* 71, 91-98.
- ✓ MAZET M., FARKHANI B. and BAUDU M. (1994), Influence of Heat or Chemical Treatment of Activated Carbon onto Adsorption of Organic Compounds, *Water Research*, 28(7), 1609-1617.
- ✓ Mc KAY G. and AL DURI B. (1991a), Multicomponent Dye Adsorption onto Carbon using a Solid Diffusion Mass-Transfer Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(2), 385-395.
- ✓ McKAY G. and AL-DURI B. (1991b), A Modified Method to Determine the Correlative Constants in the Extended Empirical Freundlich Isotherm for Bisolute Equilibria, *Chem. Eng. Process.*, 29, 133.
- ✓ McKAY G. and BINO M.J. (1988), Adsorption of Pollutants from Wastewater onto Activated Carbon Based on External Mass Transfer and Pore Diffusion, *Water Research*, 22(3), 279-286.
- ✓ McKAY G., BINO M.J. and ALTEMINI A. (1986), External Mass Transfer during the Adsorption of various Pollutants onto Activated Carbon, *Water Research*, 20(4), 435-442.
- ✓ MEGHEA A., MIHALACHE R., BUMBEC G. and CONSTANTINESCU I. (1994), Competitive Adsorption of some Aromatic Derivatives from Waste Waters on Activated Carbon, *Science and Technology Environmental Protection*, 1, 10.
- ✓ MEGHEA A., PELEANU I. and MIHALACHE R. (1996), Competitive Adsorption of some Aromatic Derivatives from Waste Waters on Activated Carbon, *Science and Technology Environmental Protection*, 3(1), 15-21.
- ✓ MEIJERS R.T., ODERWALD-MULLER E.J., NUHN P.A.N.M. and KRUIHOF J.C. (1995), Degradation of Pesticides by Ozonation and Advanced Oxidation, *International Ozone Association, Science & Engineering*, 17(6), 673-686.
- ✓ MILTNER R.J., BAKER D., SPETH T.F. and FRONK C.A. (1989), Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters, *Journal of American Water Works Association*, 81(1), 43-52.
- ✓ MOLLAH A.H. and ROBINSON C.W. (1996a), Pentachlorophenol Adsorption and Desorption Characteristics of Granular Activated Carbon-I. Isotherms, *Water Research*, 30(12), 2901-2906
- ✓ MOLLAH A.H. and ROBINSON C.W. (1996b), Pentachlorophenol Adsorption and desorption Characteristics of Granular Activated Carbon II Kinetics, *Water Research*, 30(12), 2907-2913.
- ✓ MONTIEL A. et WELTE B. (1992), Alternatives à l'Utilisation de l'Atrazine. La Cyanazine : Moyens d'Elimination, *Environmental Technology*, 13, 719-725.
- ✓ MONTIEL A. et WELTE B. (1999), L'affinage de l'Eau par Filtration sur Charbon Actif en Grain. Les Contraintes Imposées par cette Etape de Traitement., *Techniques, Sciences et Méthodes*, 9, 49-55.
- ✓ MOON H. and LEE W.K. (1983), Intraparticle Diffusion in Liquid-Phase Adsorption of Phenols with Activated Carbon in Finite Batch Adsorber, *Journal of Colloid and Interface Science*, 96(1), 162-171.
- ✓ MOON H. and TIEN C. (1993), Further Work on the Prediction of Gas-Mixture Adsorption equilibrium Using the Potential Theory, *Separation Technology*, 3, 161-167.

- ✓ MULLER U., HESS F. and WORCH E. (1996), Impact of Organic Mater Adsorbability on Micropollutant Removal by Activated Carbon, *J. Water SRT - Aqua*, 45(6), 273-280.
- ✓ MYERS A.L. and PRAUSNITZ J.M. (1965), Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 11(1), 121-127.
- ✓ NAJM I.N. (1996), Mathematical Modeling of PAC Adsorption Processes, *Journal of American Water Works Association*, 88(10), 79-89.
- ✓ NAJM I.N., SNOEYINK V.L. and RICHARD Y. (1991), Effect of Initial Concentration of SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon, *Journal of American Water Works Association*, 83(8), 57-63.
- ✓ NEWCOMBE G., HAYES R. and DRIKAS M. (1993), Granular Activated Carbon : Importance of Surface Properties in the Adsorption of Natural Occuring Organics, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 78, 65.
- ✓ NOLL K.E., GOURANIS V. and HOU W.S. (1992), *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Pub.
- ✓ ONASHI H., SUGAWARA T., KIKUCHI K.I. and KONNO H. (1981), Correlation of Liquid-Side Mass Transfer Coefficient for Single Particle and Fixed-Beds, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 14(6), 433-438.
- ✓ OTHMER D.F. and THAKAR M.S. (1953), Correlating Diffusion Coefficients in Liquids, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 589-593.
- ✓ PELEKANI C. and SNOEYINK V.L. (1999), Competitive Adsorption in Natural Water : Role of Activated Carbon Pore Size, *Water Research*, 33(5), 1209-1219.
- ✓ PEROT J et DEGUIN A. (1992), Elimination de l'Atrazine par Oxydation radicalaire et/ou Adsorption, *Water Supply*, 10(2), 157-170.
- ✓ PERRY R.H. and CHILTON C.H. (1973), *Chemical Engineer's Handbook* 5th Edition, R.R.Donnely and Sons Ed., USA.
- ✓ PIGNATELLO J.T. and SUN Y (1995), Complete Oxidation of Metolachlore and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction, *Water Research*, 29(8),1837-1844.
- ✓ PIRBAZARI M., BADRIYHA B.N. and MILTNER R.J. (1991), GAC Adsorber Design for Removal of Chlorinated Pesticides, *Journal of Environmental Engineering*, 117(1), 80-100.
- ✓ POLANYI (1914), *Verh. Deut. Physik. Gas.*, 16, 1012.
- ✓ POLSON A. (1950), Some Aspects of Diffusion in Solution and a Definition of a Colloidal Particle, *Journal of Physical Colloid Chemistry.*, 54, 649-652
- ✓ PRADOS M.-J., ROCHE P., DAGOIS G. et PHILIPOT J.M. (1994), Elimination de l'Atrazine sur Charbon Actif : Modélisation du Phénomène, *Techniques Sciences Méthodes(génie urbain, génie civil)*, 7-8, 427-429.
- ✓ QI S., ADHAM S.S., SNOEYINK V.L. and LYKINS B.W. (1994), Prediction and Verification of Atrazine Adsorption by PAC, *Journal of Environment Engineering*, 120(1), 202-218.
- ✓ RADKE C.J. and PRAUSNITZ J.M. (1972a), Adsorption of Organic Solutes from Dilute Solutions on GAC, *Ind. Engng. Chem. Fund.*, 11, 445-451.
- ✓ RADKE C.J. and PRAUSNITZ J.M. (1972b), Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 18(4), 761-768.
- ✓ RANDTKE S.J. and SNOEYINK V.L. (1983), Evaluating GAC Adsorptive Capacity, *Journal of American Water Works Association*, 75(8), 406-413.
- ✓ RANZ W.E. and MARSHALL W.R. (1952), Evaporation from Drops, *Chem. Eng. Prog.*, 48(4), 173.
- ✓ RAVEAU D. et BAUDU M. (1998), Etude de la compétition entre la Matrice Organique d'Eaux Naturelles et les Pesticides lors de l'Adsorption sur Charbon Actif., *13^{èmes} Journées Informations Eaux*, 2, 23-25 septembre 1998, APTEN.

- ✓ REDLICH O. and PETERSON C. (1959), A Useful Adsorption Isotherm, *J. Phys. Chem*, 63, 1024.
- ✓ Réseau National de Données sur l'Eau (1999), Les Micropolluants dans les Cours d'Eau Français, 3 Années d'Observations (1995-1997).
- ✓ RIBAS F., FRIAS J., HUGUET M. and LUCENA F. (1997), Efficiency of Various Water Treatment Processes in the Removal of Biodegradable and Refractory Organic Matter, *Water Research*, 31(3), 639-649.
- ✓ RICHARD Y., DUGUET J.P., HUBELE C. et MUELLER P. (1991), Pesticides et Eau Potable, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 144,45.
- ✓ RICHARDSON M. (1998), Pesticides : Friend or Foe?, *Water Science and Technology*, 37(8), 19-25.
- ✓ ROBERTS P.V., CORNEL P. and SUMMERS R.S. (1985), External Mass Transfer Rate in Fixed-Bed Adsorption, *Journal of Environmental Engineering*, 111(6), 891-905.
- ✓ ROCHE P. and PRADOS M. (1995), Removal of Pesticides by Use of Ozone or Hydrogen Peroxyde/Ozone, *International Ozone Association, Science & Engineering*, 17(6), 657-672.
- ✓ ROSEN J.B. (1952), Kinetics of a Fixed-Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles, *Journal of Chemical Physics*, 20(3), 387-394.
- ✓ ROY D., WANG G.T. and ADRIAN D.D. (1993), A Simplified Solution Technique for Carbon Adsorption Model, *Water Research*, 27(6), 1033-1040.
- ✓ RUDZINSKI W., NIESZPOREK K., MOON H. and RHEE H.K. (1995), On the Theoretical Origin and Applicability of the Potential Theory Approach to Predict Mixed Gas Adsorption on Solid Surfaces from Single-Gas Adsorption Isotherms, *Chemical Engineering Science*, 50(16), 2641-2660.
- ✓ RUTHVEN D.M. (1984), *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, J Wiley & Sons, USA.
- ✓ SAHEL A. (1993), Contribution à l'étude en régime dynamique de la sorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison et simplification de différents modèles., *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, N° d'ordre 4-1993.
- ✓ SAHEL M. et FERRANDO-DUSART O. (1993), Adsorption Dynamique en Phase Liquide sur Charbon Actif : Comparaison et Simplification de Différents Modèles, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6(1), 63-80.
- ✓ SEBILLOTTE M. (1999), Agriculture et Risques de Pollution Diffuse par les Produits Phytosanitaires. Les Voies de Prévention, *Techniques Sciences Méthodes*, 2, 43-49.
- ✓ SEUX R. et CHAMBON P. (1999), Evaluation du Risque Toxicologique lié à l'Exposition aux Pesticides. Prévention de la Contamination des Eaux Alimentaires et Gestion des Dépassements des Valeurs Limites, *Techniques Sciences Méthodes*, 2, 38-42.
- ✓ SHEINDORF C., REBHUN M. and SHEINTUCH M. (1981), A Freundlich Type Multicomponent Isotherm, *Journal of Colloid Interface Science*, 79, 136-141.
- ✓ SHEINDORF C., REBHUN M. and SHEINTUCH M. (1982), Organic Pollutants Adsorption from Multicomponent Systems Modeled by Freundlich Type Isotherm, *Water Research*, 16, 357-362.
- ✓ SHEINTUCH M. and REBHUN M. (1988), Adsorption Isotherms for Multisolute Systems with Known and Unknown Composition, *Water Research*, 22(4), 421-430.
- ✓ SLANEY A.J. and BHAMIDIMARRI R. (1998), Adsorption of Pentachlorophenol (PCP) by Activated Carbon in Fixed-Beds : Application of Homogeneous Surface Diffusion Model, *Water Science and Technology*, 38(7), 227-235.
- ✓ SMITH E.H. (1991a), Evaluation of Multicomponent Adsorption Equilibria for Organic Mixtures onto Activated Carbon, *Water Research*, 25(2), 125-134.
- ✓ SMITH E.H. (1991b), Modified Solution of Homogeneous Surface Diffusion Model for Adsorption, *Journal of the Environment Engineering*, 117(3), 320-338.

- ✓ SMITH E.H. (1994), Bench-Scale Tests and Modeling of Adsorption of Natural Organic Matter by Activated Carbon, *Water Research*, 28(8), 1693-1702.
- ✓ SORIAL G.A., SUIDAN M.T., VIDIC R.D. and MALONEY S.W. (1993a), Competitive Adsorption of Phenols on GAC. I : Adsorption Equilibrium, *Journal of Environmental Engineering*, 119(6), 1026-1043.
- ✓ SORIAL G.A., SUIDAN M.T., VIDIC R.D. and MALONEY W.M. (1993b), Competitive Adsorption of Phenols on GAC. II : Adsorption Dynamics under Anoxic Conditions, *Journal of Environmental Engineering*, 119(6), 1044-1058.
- ✓ SOUCHON I., ROJAS J.A., VOILLEY A. and GREVILLOT G. (1996), Trapping of Aromatic Compound by Adsorption on Hydrophobic Sorbents, *Separation Science and Technology*, 31(18), 2473-2491.
- ✓ SPEISER B. (1996), Electroanalytical Simulations Part16. Simulation of Controlled Current Bulk Electrolysis Experiments by Orthogonal Collocations : General Model and Simple Charge Transfer Mechanisms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 413, 67-79.
- ✓ SPETH T.F. and MILTNER R.J. (1990), Technical Note: Adsorption Capacity of GAC for Synthetic Organics, *Journal of American Water Works Association*, 82(2), 72-76.
- ✓ SUWANAYUEN S. and DANNER R.P. (1980), Vacancy Solution Theory of Adsorption from Gas Mixtures, *AIChE J.*, 26(1), 76-83.
- ✓ THURMAN E.M. (1985) Amounts of Organic carbon in Natural Waters, in *Development in Biochemistry : Organic geochemistry of Natural Waters*, Nijhoff & Junk Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- ✓ TIEN C. (1986), Incorporation of the IAS Theory in Multicomponent Adsorption Calculations, *Chemical Engineering Communication*, 40, 265-279.
- ✓ TIEN C. (1994), *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann Publishers, USA.
- ✓ TOPALOV A., MONNAR-GABOR D. and CSANADI J. (1999), Photocatalytic Oxidation of the Fungicide Metalaxyl Dissolved in Water over by TiO₂, *Water Research*, 36(6), 1371-1376.
- ✓ TOPALOV A., MONNAR-GABOR D., KOSANIC M. and ABRAMOVIC B. (2000), Photomineralization of the Herbicide Mecoprop Dissolved in Water Sensitized by TiO₂, *Water Research*, 34(5), 1473-1478.
- ✓ TRAEGLER U.K. and SUIDAN M.T. (1989a), Evaluation of Surface and Film Diffusion Coefficients for Carbon Adsorption, *Water Research*, 23(3), 267-273.
- ✓ TRAEGLER U.K. and SUIDAN M.T. (1989b), Parameter Evaluation for Carbon Adsorption, *Journal of Environmental Engineering*, 115(1), 109-128.
- ✓ TRAEGLER U.K., SUIDAN M.T. and KIM B.R. (1996), Considering Age and Size Distributions of Activated-Carbon Particle in a Completely-Mixed Adsorber at Steady-State, *Water Research*, 30(6), 1495-1501.
- ✓ TREYBAL R.E. (1981), *Mass-Transfer Operations* 3rd Edition, Chemical Engineering Series, McGraw-Hill Ed, Boston, USA.
- ✓ TSENG H.C., SILVER D.L. and FINLAYSON B.A. (1972), Application of the Continuum Theory to Nematic Liquid Crystals, *The Physics of Fluids*, 15(7), 1213-1222.
- ✓ Van VLIET B.M., WEBER W.J. and HOZUMI H. (1980), Modeling and Prediction of Specific Compound Adsorption by Activated Carbon and Synthetic Adsorbents, *Water Research*, 14(12), 1719-1728.
- ✓ VILLADSEN J.V. and STEWART W.E. (1967), Solution of Boundary-value Problems by Orthogonal Collocation, *Chemical Engineering Science*, 22, 1483-1501.
- ✓ VILLERMAUX J. (1993), Génie de la Réaction Chimique - Conception et Fonctionnement des Réacteurs, Edition Tech & Doc - Lavoisier, Paris France.

- ✓ WAKAO N. and FUNAZKRI T. (1978), Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds, *Chemical Engineering Science*, 33, 1375-1384.
- ✓ WAKAO N., IIDA Y. and TANISHO S. (1974), Determination of Fluid Dispersion Coefficients in Packed Beds, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 7(6), 438-440.
- ✓ WALKER G.M. and WEATHERLEY L.R. (1999), Kinetics of Acid Dye Adsorption on GAC, *Water Research*, 23(3), 267-272.
- ✓ WANG R.C. and YANG J.J. (1997), Competitive Adsorption of Bisolute Phenols onto Granular Activated Carbon, *Journal of Chinese Chemical Institute Engineering*, 28(3), 185-195.
- ✓ WATSON J.S. (1999), Separation Methods for Waste and Environmental Applications, Marcel Dekker Ed., N.Y. U.S.A.
- ✓ WEBER T.W. and CHAKRAVORTI R.K. (1974), Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers, *A.I.Ch.E. Journal*, 20(2) 228-238.
- ✓ WEBER W.J. (1984), Evolution of a Technology, *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917.
- ✓ WEBER W.J. and LIU K.T. (1980), Determination of Mass Transport for Fixed-Bed Adsorbers, *Chemical Engineering Communication*, 6, 49-60.
- ✓ WEBER W.J. and SMITH E.H. (1987), Simulation and Design Models for Adsorption Processes, *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1040-1050
- ✓ WEBER W.J. and Van VLIET B.M. (1979), A General Isotherm Explicit in Terms of Solution Concentration. Technical Memorandum EWRE-010379, *Environmental and Water Resources Engineering Laboratories, University of Michigan*.
- ✓ WEINGARTNER A., SCHAFFER E., STAUBMANN K., URBAN W., LOISKANDL W., RASSINGER M. and SCHACHNER H. (1997), New Approches to the Simulation and Optimisation of Adsorption Processes, *Water Science and Technology*, 35(7), 269-278.
- ✓ WELTE B., MONTIEL A., HENNION M.-C. et NICOLLIER S. (1998), Suivi de Résidus de Pesticides dans les Eaux de Source dont on Contrôle tous les Intrants sur le Bassin Versant, *Techniques Sciences Méthodes*, 9, 46-53.
- ✓ WILKE C.R. and CHANG P. (1955), Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, *American Institute Chemical Engineering Journal*, 1(2), 264-270.
- ✓ WILKE C.R. and HOUGEN O.A. (1945), Mass Transfer in the Flow of gases through Granular Solids extended to Low Modified Reynolds Numbers, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 41, 445-451.
- ✓ WILLIAMSON J.E., BAZAIRE K.E. and GEANKOPLIS C.J. (1963), Liquid-Phase Mass Transfer at Very Low Reynolds Numbers, *J. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(2), 126-129.
- ✓ WILSON E.J. and GEANKOPLIS C.J. (1966), Liquid Mass Transfer at Very Low Reynolds Numbers in Packed Beds, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(1), 9-12.
- ✓ WIN Y.Y., KUMKE M.U., SPETCH C.H., SCHINDELIN A.J., KOLLIPOULOS G., OHLENBUSCH G., KLEISER G., HESSE S. and FRIMMEL F.H. (2000), Influence of Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) on Subsequent Water Treatment Processes, *Water Research*, 34(7), 2098-2104.
- ✓ XIU G.H., NITTA T., LI P. and JIN G. (1997), Breakthrough Curves for Fixed-Bed Adsorbers : Quasi-Lognormal Distribution Approximation, *AIChE Journal*, 43(4), 979-985.
- ✓ YANG M., HUBBLE J., LOCKETT A.D. and RATHBONE R.R. (1996), A Neural Network Model for Prediction of Binary Adsorption Using Single Solute and Limited Binary Solute Adsorption Data, *Separation Science and Technology*, 31(9), 1259-1265.
- ✓ YEN C.Y. and SINGER P.C. (1984), Competitive Adsorption of Phenols on Activated Carbon, *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 976-989.

- ✓ YONGE D.R. and KEINATH T.M. (1986), The Effects of Non-ideality Competition on Multicomponent Adsorption Equilibria, *J.W.P.C.F.*, 58, 77
- ✓ YONGE D.R., KEINATH T.M., POZNANSKA K. and JIANG K.P. (1985), Single Solute Irreversible Adsorption on Granular Activated Carbon, *Environmental Science Technology*, 19(8), 690-694.
- ✓ YVINEC M, DESJARDIN R. et LEGUBE B. (1991), Etude de la faisabilité portant sur l'Identification des différentes Formes de Carbone Organique Dissous et leurs Relations avec la Demande en Chlore des Eaux Produites et en cours de Traitement à l'Usine de Choisy-Le-Roy, *Rapport Université de Poitiers/Anjou Recherche*.
- ✓ ZHOU M.L. (1992), Modélisation de l'Adsorption sur Charbon Actif, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1.
- ✓ ZHOU M.L. and MARTIN G. (1995), Adsorption Kinetics Modeling in Batch Reactor onto Activated Carbon by the Model HSDM, *Environmental Technology*, 16, 827-838.
- ✓ ZHOU M.L., MARTIN G., TAHA S. and SANT'ANNA F. (1998), Comparaison de Modèles et Modélisation d'Isotherme en Phase Liquide d'Adsorption sur Charbon Actif, *Water Research*,. 32(4), 1109-1118.

VOLUME MOLAIRE LIQUIDE AU POINT NORMAL D'ÉBULLITION TABLE DE LE BAS (1915)

L'obtention du volume molaire au point normal d'ébullition est souvent nécessaire afin de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire par certaines formules semi-empiriques (Wilke et Chang, 1955 ; Hayduk et Laudie, 1974). Le calcul se fait en additionnant les contributions relatives à chaque atome de la structure moléculaire du soluté. Le volume est obtenu en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Table de Le Bas (adaptée de Perry and Chilton, 1973)

As.....	30,5	H.....	3,7	Si.....	32,0
Bi.....	48,0	Hg.....	19,0	Sn.....	42,3
Br.....	27,0	I.....	37,0	Ti.....	35,7
C.....	14,8	P.....	27,0	V.....	32,0
Cr.....	27,4	Pb.....	48,3	Zn.....	20,4
F.....	8,7	S.....	25,6		
Ge.....	34,5	Sb.....	34,2		
Cl terminal, RCl	21,6	Cycle à 3 atomes, déduire	6,0		
Central, R-CHCl-R	24,6	à 4 atomes, déduire	8,5		
Azote, dans une double liaison.....	15,6	à 5 atomes, déduire	11,5		
Dans une triple liaison comme les		à 6 atomes comme dans benzène,			
nitriles	16,2	cyclohexane, pyridine, déduire ...	15,0		
Dans les amines primaires, RNH ₂	10,5	Cycle naphthalène, déduire	30,0		
Dans les amines secondaires, R ₂ NH	12,0	Cycle anthracène, déduire	47,5		
Dans les amines tertiaires, R ₃ N	10,8				
Oxygène sauf dans les cas suivants ...	7,4				
Dans les esters méthylés.....	9,1				
Dans les éthers méthylés.....	9,9				
Dans les esters et éthers plus longs .	11,0				
Dans les acides.....	12,0				
Lié à S, P ou N.....	8,3				

DEVELOPPEMENT DES EQUATIONS DE LA THEORIE DE LA SOLUTION ADSORBEE IDEALE (IAST)

Les fondements thermodynamiques utilisés par Myers et Prausnitz (1965) pour développer la Théorie de la Solution Adsorbée Idéale sont tirés du comportement idéal des gaz et de l'équation classique de Gibbs. Cette théorie a ensuite été modifiée pour pouvoir s'appliquer au cas des solutions par Radke et Prausnitz (1972). Les équations présentées ci-dessous proviennent de ces deux publications de bases ainsi que de l'ouvrage de Ruthven (1984).

Afin d'appliquer les équations de la thermodynamique à la phase adsorbée, les auteurs remplacent la pression P par une pression d'étalement π et le volume V par l'aire spécifique de l'adsorbant \mathcal{A} . La pression d'étalement π correspond à la diminution de la tension de surface due à la présence d'une phase adsorbée.

Dans le cas de l'adsorption, la région interfaciale solide-liquide est considérée comme étant deux phases séparées. Si l'adsorbant est supposé inerte thermodynamiquement et possède une surface spécifique \mathcal{A} (ou aire interfaciale liquide-solide) identique pour tous les adsorbats, alors l'énergie libre d'Helmutz de la phase adsorbée est donnée par :

$$dF^a = -SdT + \sigma d\mathcal{A} + \sum_{i=1}^N \mu_i^a dn_i^a + \mu_{\text{solv}}^a dn_{\text{solv}}^a \quad (\text{A.1})$$

σ : tension interfaciale,

\mathcal{A} : aire interfaciale liquide-solide,

μ_i^a : potentiel chimique du composé (i) en phase solide,

μ_{solv}^a : potentiel chimique du solvant en phase solide,

n_i^a : nombre de moles du soluté adsorbé (i),

n_{solv}^a : nombre de moles du solvant adsorbé.

L'équation (A.1) peut-être intégrée, à température constante, selon la relation d'Euler :

$$F^a = \sigma \mathcal{A} + \sum_{i=1}^N \mu_i^a n_i^a + \mu_{\text{solv}}^a n_{\text{solv}}^a \quad (\text{A.2})$$

En différentiant la relation (A.2) et en la comparant à la relation (A.1), il ressort que :

$$\mathcal{A}d\sigma + \sum_{i=1}^N n_i^a d\mu_i^a + n_{\text{solv}}^a d\mu_{\text{solv}}^a = 0 \quad (\text{A.3})$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques de la phase adsorbée et de la phase liquide sont égaux. Par conséquent, la relation de Gibbs-Duhem peut s'écrire :

$$\sum_{i=1}^N C_i d\mu_i^a + C_{\text{solv}} d\mu_{\text{solv}}^a = 0 \quad (\text{A.4})$$

La substitution de $d\mu_{\text{solv}}^a$ de la relation (A.4) dans la relation (A.3) conduit à :

$$\mathcal{A}d\sigma = \mathcal{A}d\pi = \sum_{i=1}^N n_i^m d\mu_i^a \quad (\text{A.5})$$

avec

$$n_i^m = n_i - \frac{C_i}{C_{\text{solv}}} n_{\text{solv}} \quad (\text{A.6})$$

et π : différence de tension interfaciale.

Dans le cas d'une solution diluée, n_i^m peut-être assimilé à la concentration du composé (i) en phase solide q_i . Dans ce cas, l'équation (A.5) s'écrit :

$$\mathcal{A}d\pi = \sum_{i=1}^N q_i d\mu_i^a \quad (\text{A.7})$$

Pour arriver aux équations de la théorie de la solution adsorbée idéale en phase liquide, les auteurs introduisent une fugacité f^a pour la phase adsorbée selon :

$$d\mu_i^a = RT \, d \ln f_i^a \quad (\text{A.8})$$

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} \left(\frac{f_i^a}{z_i \pi} \right) = 1 \quad (\text{A.9})$$

$$z_i = \frac{q_i}{\sum_{i=1}^N q_i} = \frac{q_i}{q_T} \quad (\text{A.10})$$

$$f_i^a(T, \pi, z_i) = \gamma_i z_i f_i^{ao}(T, \pi) \quad (\text{A.11})$$

avec γ_i : coefficient d'activité du composé (i) et f_i^{ao} la fugacité qu'exercerait le composé (i) s'il s'adsorbait seul à la même température et pression d'étalement π que le mélange.

Pour une solution diluée, le coefficient d'activité γ_i peut-être pris égal à 1, ce qui revient à présumer que la phase adsorbée se comporte comme une phase idéale. Ainsi, les auteurs supposent que la fugacité est, pour une température et une pression d'étalement π fixées, proportionnelle à la fraction molaire :

$$f_i^a(T, \pi, z_i) = z_i f_i^{ao}(T, \pi) \quad (\text{A.12})$$

Si le mélange des solutés est en équilibre avec l'adsorbat, le potentiel chimique du soluté (i) dans la phase solide est égal à celui de la phase liquide soit :

$$\mu_i^a = \mu_i^l \quad (\text{A.13})$$

Le potentiel chimique de la phase adsorbée dépend de la température, de la pression d'étalement π et de la composition, mesurée par la fraction molaire. Selon la forme intégrale de la relation (A.8) et de l'idéalité de l'équation (A.12), nous arrivons à :

$$\mu_i^a(T, \pi, z_i) = \mu_i^{ao}(T, \pi) + RT \ln(z_i) \quad (\text{A.14})$$

Pour l'adsorption d'un soluté unique, la température et la pression d'étalement fixent la concentration C_i^o dans la phase liquide. Ainsi μ_i^{ao} de l'équation (A.14) devient :

$$\mu_i^{ao} = \mu_i^{lo}(T, C_i^o(\pi)) = \mu_i^{l*}(T) + RT \ln C_i^o(\pi) \quad (\text{A.15})$$

où (*) décrit l'état standard de la solution idéale en phase liquide.

Dans un mélange dilué à température constante, μ_i^l est seulement fonction de C_i , concentration de (i) dans le mélange. Ainsi la partie de droite de l'équation (A.13) devient :

$$\mu_i^l(T, C_i) = \mu_i^{l*}(T) + RT \ln C_i \quad (\text{A.16})$$

Les équations (A.13) à (A.16) amènent à la relation spécifiant le comportement idéal de la solution :

$$\boxed{C_i = C_i^o(\pi) z_i \quad (\text{à } T \text{ constante})} \quad (\text{A.17})$$

D'après la relation (A.7), nous pouvons écrire :

$$\frac{\mathcal{A}}{q_T} = \sum_{i=1}^N z_i \left(\frac{\partial \mu_i^a}{\partial \pi} \right)_{T, z_i} \quad (\text{A.18})$$

qui devient pour une solution ne comportant que le composé (i) :

$$\frac{\mathcal{A}}{q_i^o} = \left(\frac{\partial \mu_i^{ao}}{\partial \pi} \right)_T \quad (\text{A.19})$$

Selon l'équation (A.14) nous avons :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^a}{\partial \pi} \right)_{T, z_i} = \left(\frac{\partial \mu_i^{ao}}{\partial \pi} \right)_T \quad (\text{A.20})$$

En combinant les relations (A.18), (A.19) et (A.20), l'hypothèse que la surface est invariante lorsque la température varie et identique pour tous les composés est traduite par :

$$\boxed{\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{q_i^o}} \quad (\text{A.21})$$

En différentiant la relation (A.15), nous avons :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{ao}}{\partial \pi} \right)_T = \frac{RT}{C_i^o} \frac{d C_i^o}{d \pi} \quad (\text{A.22})$$

qui permet d'écrire selon la relation (A.19) :

$$\frac{RT}{C_i^o} \frac{d C_i^o}{d \pi} = \frac{\mathcal{A}}{q_i^o} \quad (\text{A.23})$$

En intégrant la relation (A.23), la pression d'étalement π s'évalue selon :

$$\pi_i(C_i^o) = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{C_i^o} \frac{q_i^o}{C_i^o} dC_i^o = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{q_i^o} \frac{d \ln C_i^o}{d \ln q_i^o} dq_i^o \quad (\text{A.24})$$

Incorporation de la relation de Freundlich à l'IAST

D'après la théorie de la Solution Adsorbée Idéale, nous avons dans le cas d'un système à NC solutés :

$$\pi_m = \pi_i = \pi_j \quad i = 1 \text{ à NC} \quad (\text{A.25})$$

avec π défini selon la relation (A.24).

Si l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide est décrit par le modèle de Freundlich, nous avons pour le composé (i) du mélange :

$$q_i = K_i C_i^{1/n_i} \quad (\text{A.26})$$

En intégrant la relation (A.24), nous obtenons :

$$n_i q_i^o = n_j q_j^o \quad (\text{A.27})$$

En combinant les relations (A.10) et (A.17), la concentration en phase liquide du composé (i) s'exprime selon :

$$C_i = z_i C_i^o = \frac{q_i}{q_T} C_i^o \quad (\text{A.28})$$

et par suite

$$C_i = \frac{q_i}{q_T} \left(\frac{q_i^o}{K_i} \right)^{n_i} \quad (\text{A.29})$$

C_i^o, q_i^o ne sont pas mesurables expérimentalement, il faut donc transformer q_i^o . Pour un système à deux composés,

$$q_2^o = \frac{n_1 q_1^o}{n_2} \quad (\text{A.30})$$

qui couplée à (A.21) donne :

$$q_1^o = \frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1} \quad (\text{A.31})$$

Soit en définitive :

$$\begin{aligned} C_1 &= \left(\frac{q_1}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 K_1} \right]^{n_1} \\ C_2 &= \left(\frac{q_2}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 K_2} \right]^{n_2} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Evaluation de la pression de surface π pour différentes isothermes

La pression d'étalement π est calculée selon l'équation suivante :

$$\pi_i(C_i^o) = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{C_i^o} \frac{q_i^o}{C_i^o} dC_i^o = \frac{RT}{\mathcal{A}} \int_0^{q_i^o} \frac{d \ln C_i^o}{d \ln q_i^o} dq_i^o$$

Le tableau suivant présente les expressions littérales de π selon quelques modèles d'isotherme en corps pur.

Nom du modèle	Equation du modèle	π
Freundlich	$q_i^o = KC_i^{o1/n}$	$\pi_i^o = nq_i^o$
Langmuir	$q_i^o = q_m \frac{bC_i^o}{1 + bC_i^o}$	$\pi_i^o = q_m \ln(1 + bC_i^o) = q_m \ln\left(\frac{q_m}{q_m + q_i^o}\right)$
Jossens Myers	$C_i^o = \frac{q_i^o}{H} \exp(Fq_i^{o p})$	$\pi_i^o = q_i^o + \frac{pF}{p+1} q_i^{o p+1}$

VALIDATION DU LOGICIEL ADSORPA : SIMULATION DE L'ADSORPTION DANS UN REACTEUR PARFAITEMENT AGITE DISCONTINU

La validation du logiciel de simulation de l'adsorption sur charbon actif dans un réacteur parfaitement agité discontinu a été basée sur 4 publications (cf. paragraphe IV.2.).

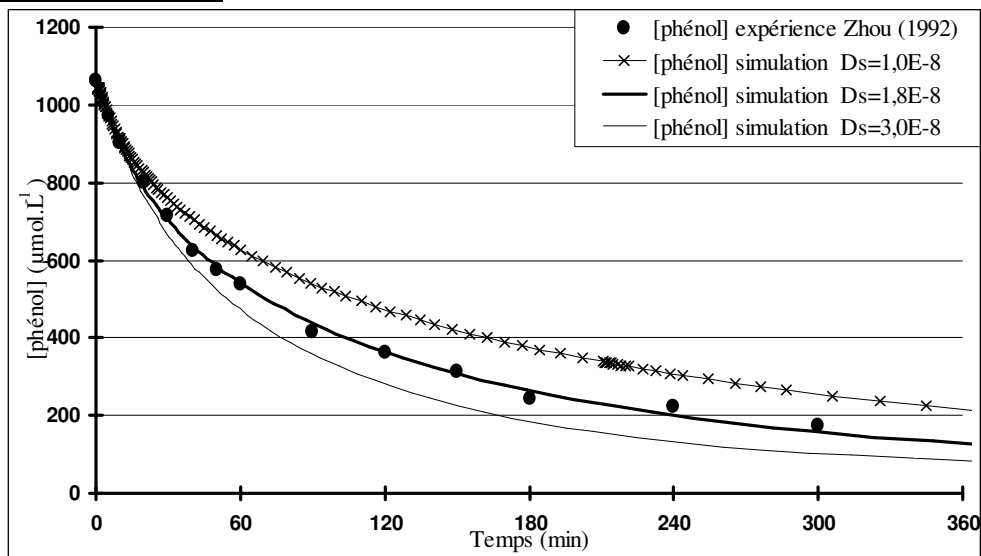
La présente annexe procure tout d'abord les dix-huit simulations effectuées à partir des travaux de Zhou (1992) pour six composés aromatiques différents (phénol, *p*-nitrophénol, *p*-crésol, aniline, nitrobenzène et benzaldéhyde).

Les simulations basées sur les travaux de Ganguly et Goswami (1996) sont ensuite présentées. Elles concernent l'adsorption de l'acide acétique en solution pure, à différentes concentrations initiales et différentes doses de charbon actif en grain. Cinq essais ont été effectués par les auteurs.

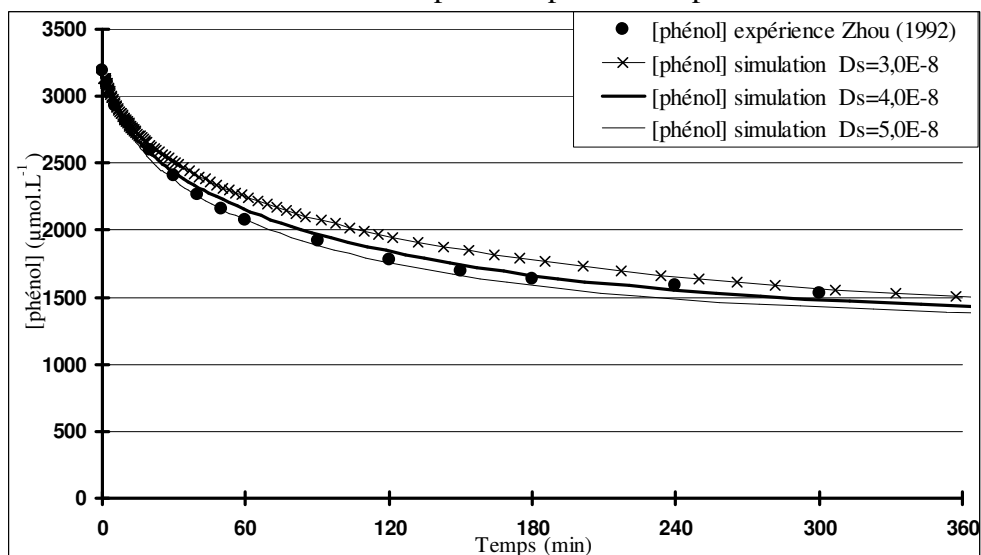
La troisième publication est celle de Traegner et Suidan (1989a ,b). Ces auteurs ont étudié l'adsorption d'un colorant (R6G) et du *p*-nitrophénol en solution pure. Trois simulations ont été effectuées à partir de cet article.

Enfin, la dernière publication est celle de Larson et Tien (1984). Elle concerne l'adsorption de trois composés phénoliques (phénol, *o*-crésol et 2,4-dichlorophénol), en solution pure, en systèmes binaires ou ternaire. En tout, 11 simulations ont été effectuées afin de valider notre logiciel.

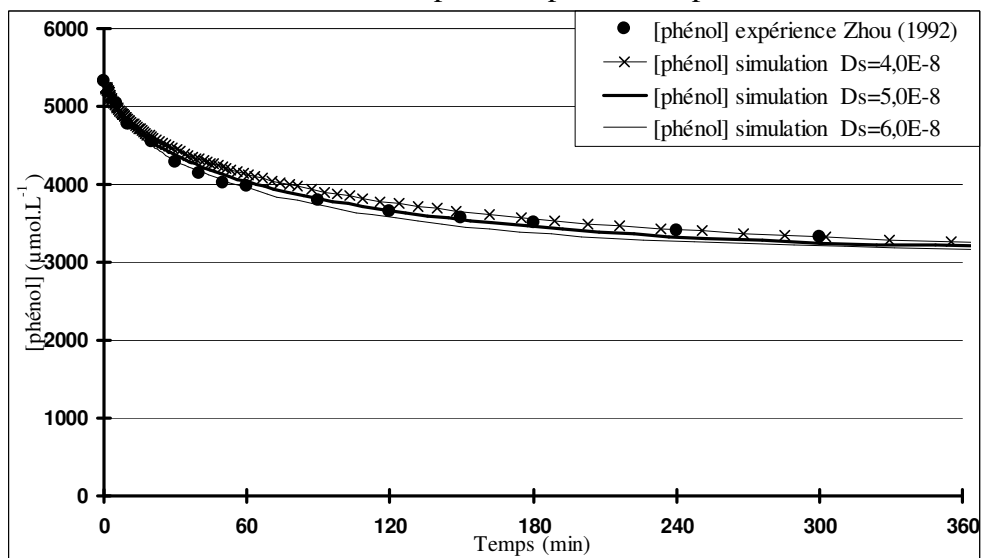
Travaux de Zhou (1992)



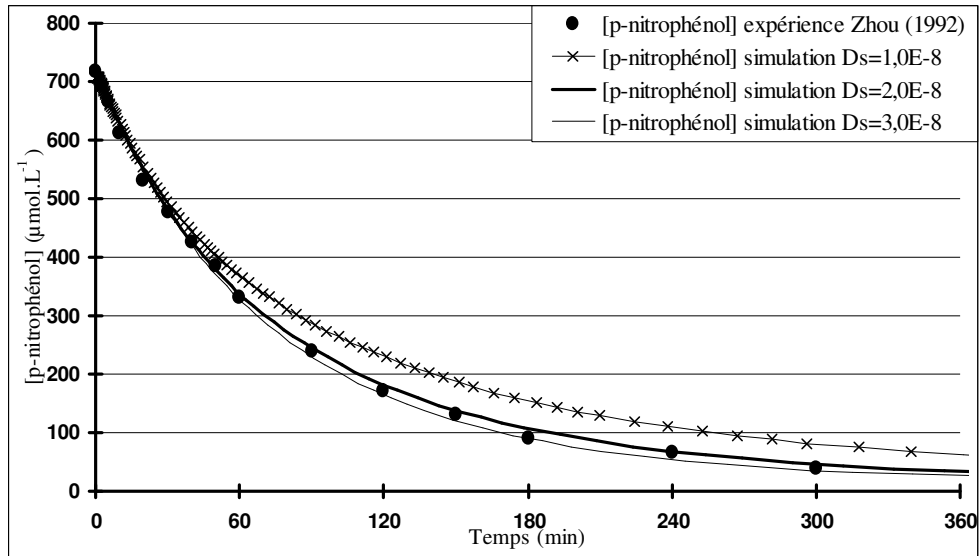
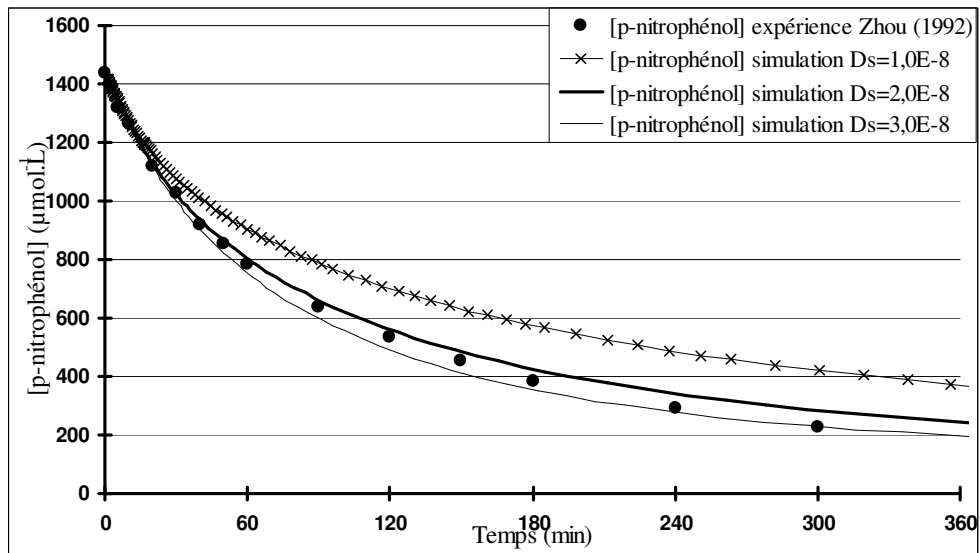
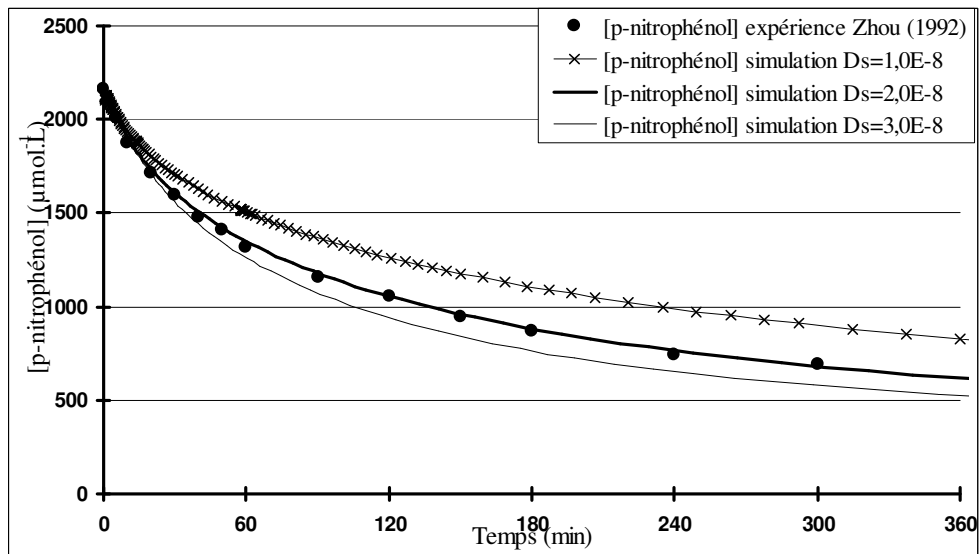
Simulation de l'adsorption du phénol - expérience 1.

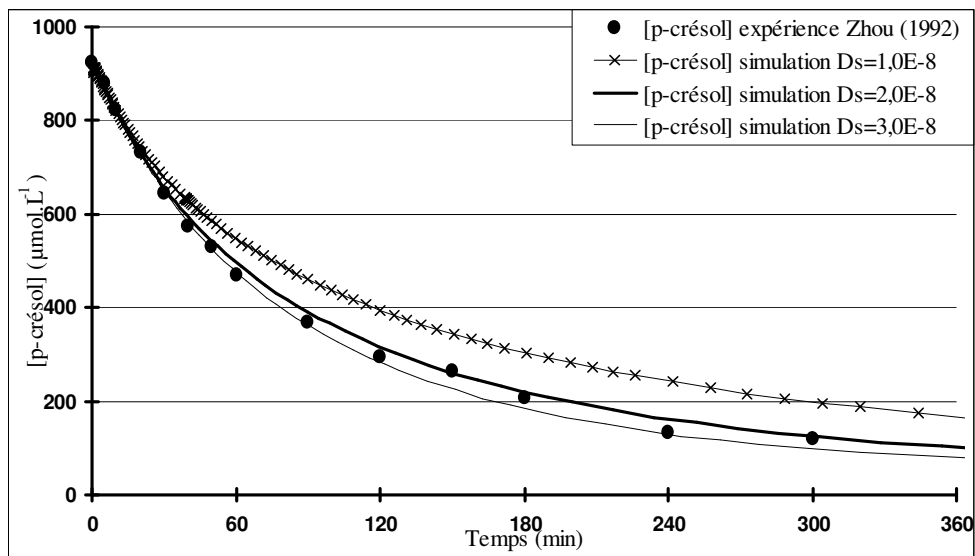


Simulation de l'adsorption du phénol - expérience 2.

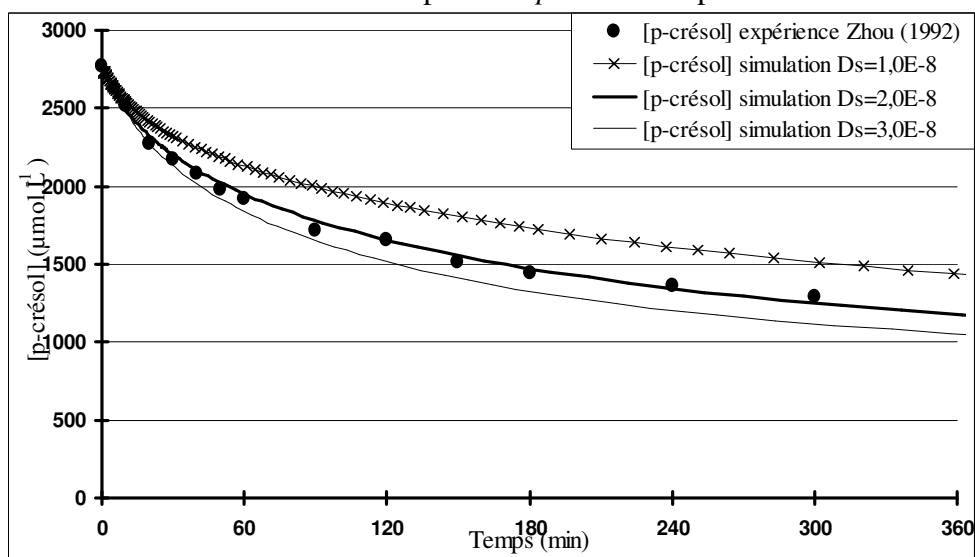


Simulation de l'adsorption du phénol - expérience 3.

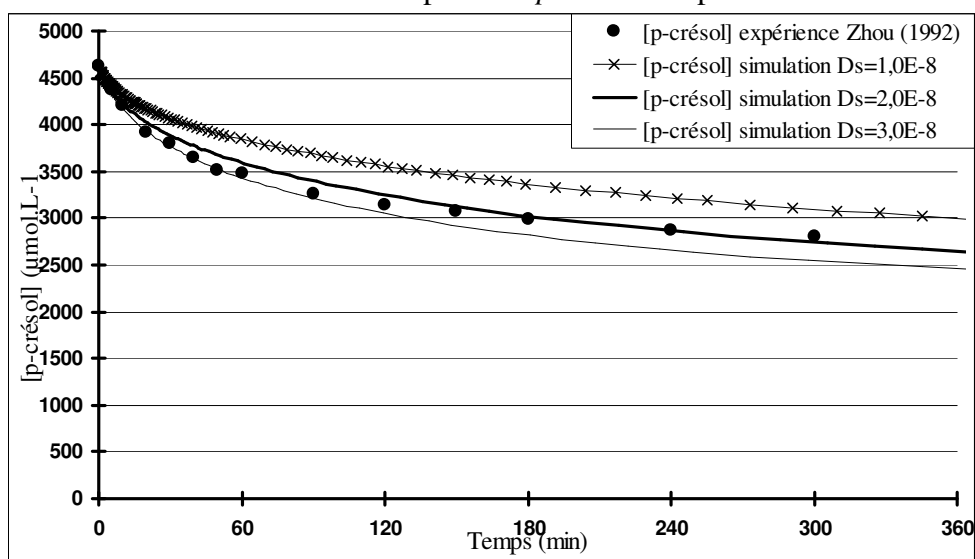
Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophénol - expérience 1.Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophénol - expérience 2.Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophénol - expérience 3.



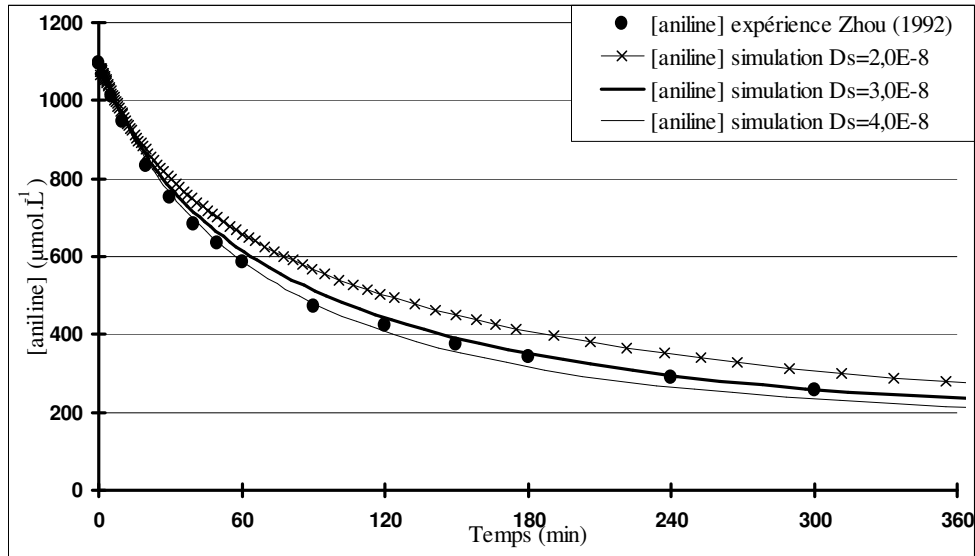
Simulation de l'adsorption du *p*-crésol - expérience 1.



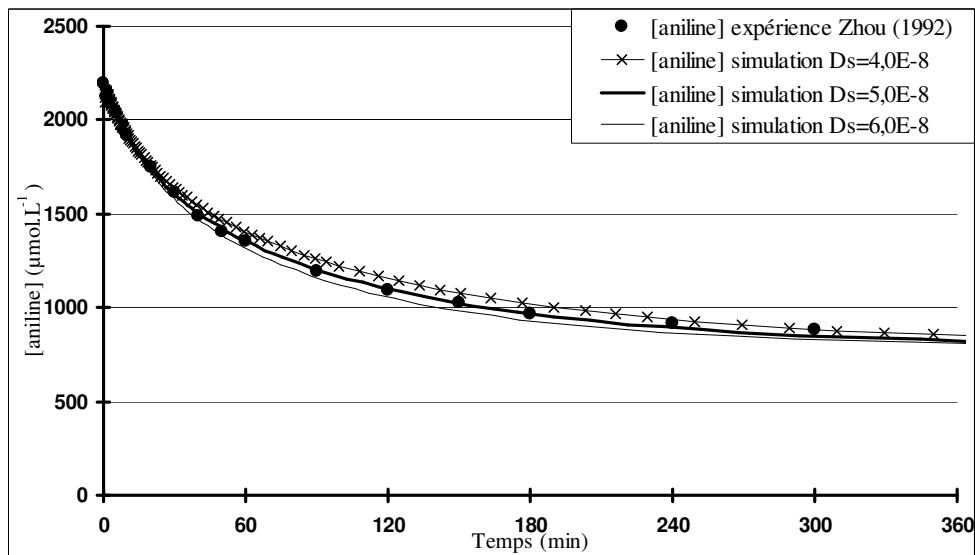
Simulation de l'adsorption du *p*-crésol - expérience 2.



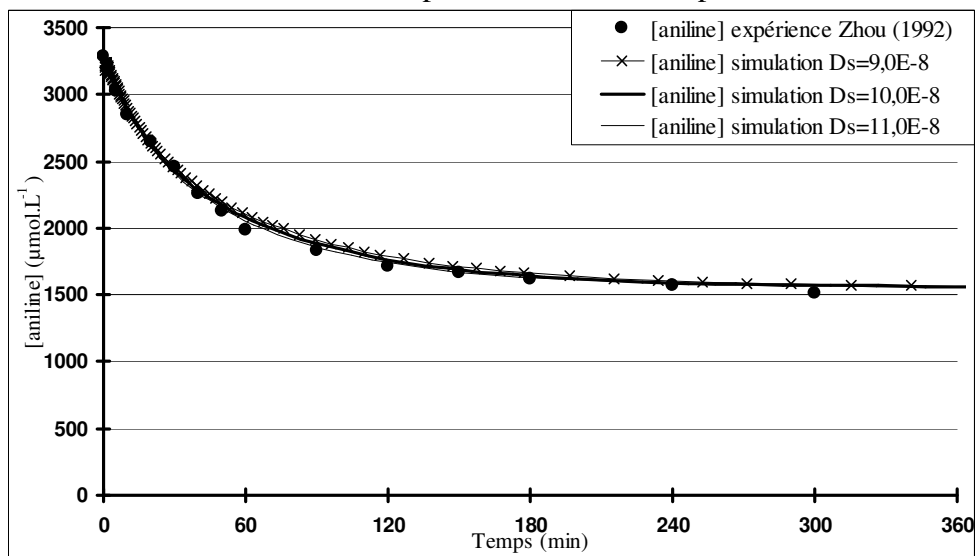
Simulation de l'adsorption du *p*-crésol - expérience 3.



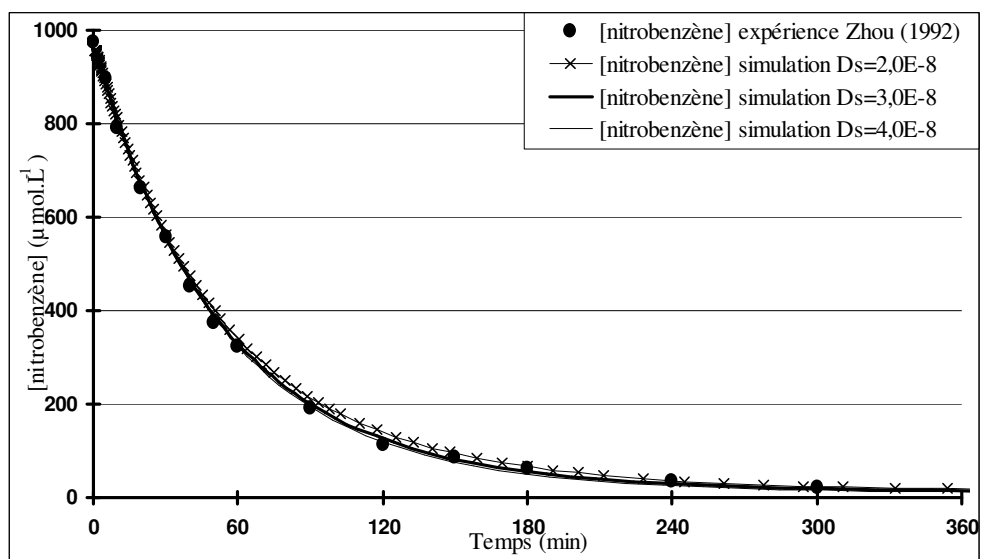
Simulation de l'adsorption de l'aniline - expérience 1.



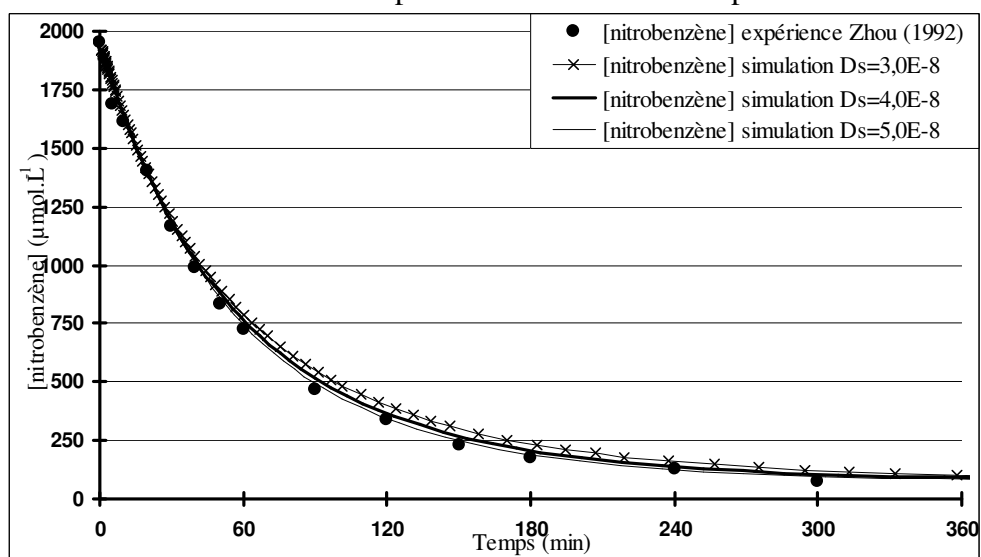
Simulation de l'adsorption de l'aniline - expérience 2.



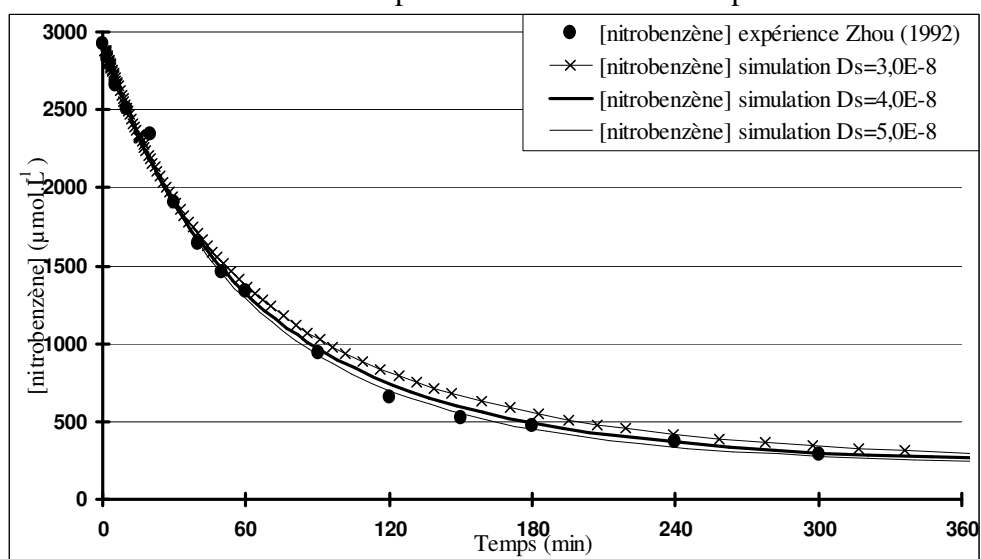
Simulation de l'adsorption de l'aniline - expérience 3.



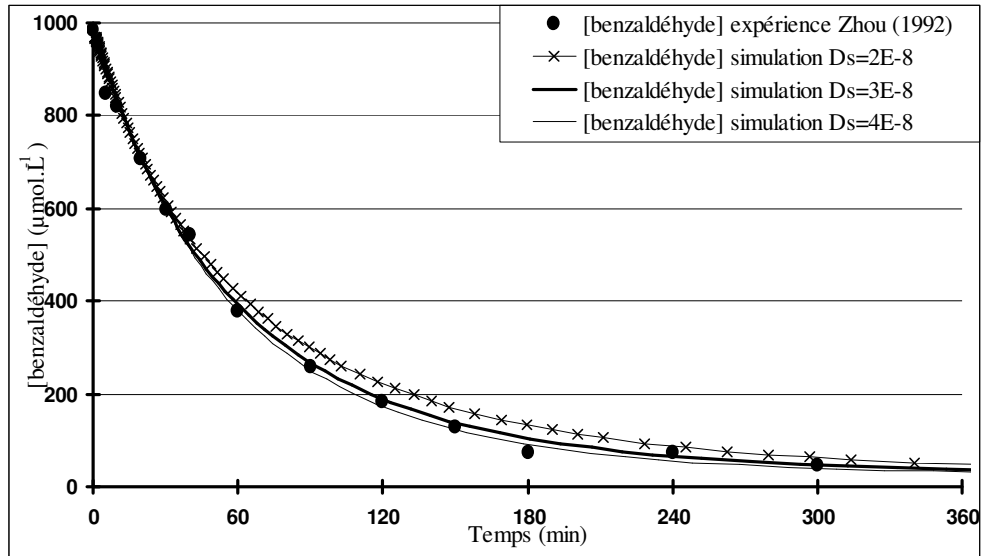
Simulation de l'adsorption du nitrobenzène - expérience 1.



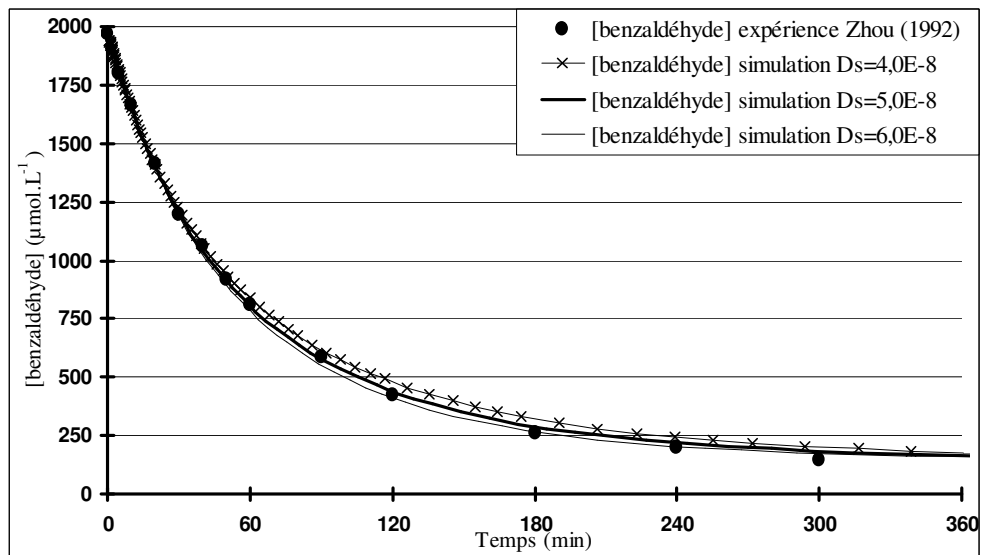
Simulation de l'adsorption du nitrobenzène - expérience 2.



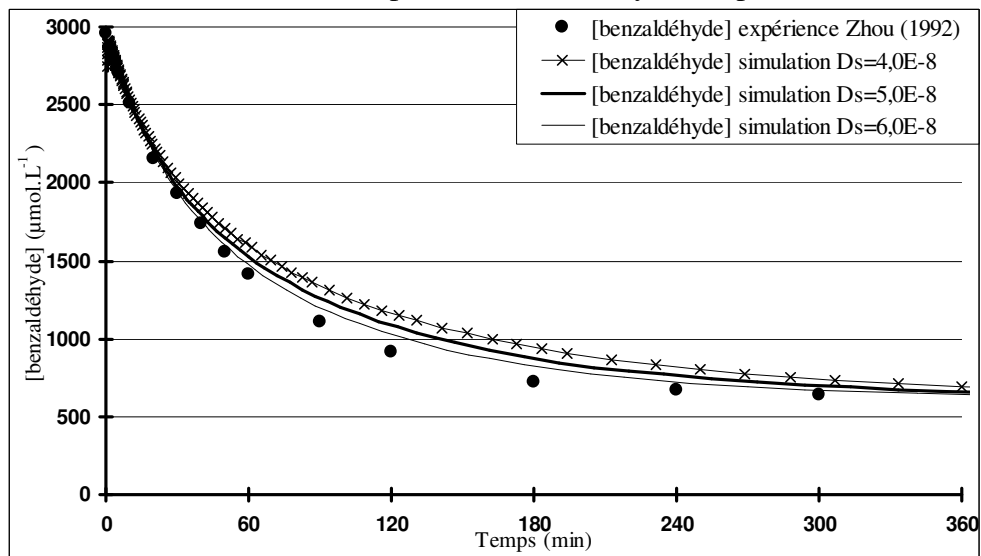
Simulation de l'adsorption du nitrobenzène - expérience 3.



Simulation de l'adsorption du benzaldéhyde - expérience 1.

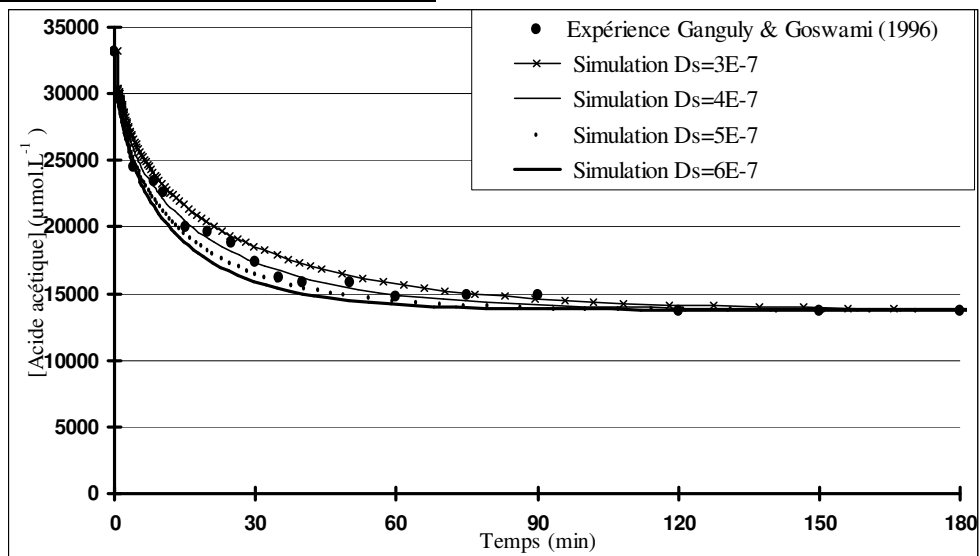


Simulation de l'adsorption du benzaldéhyde - expérience 2.

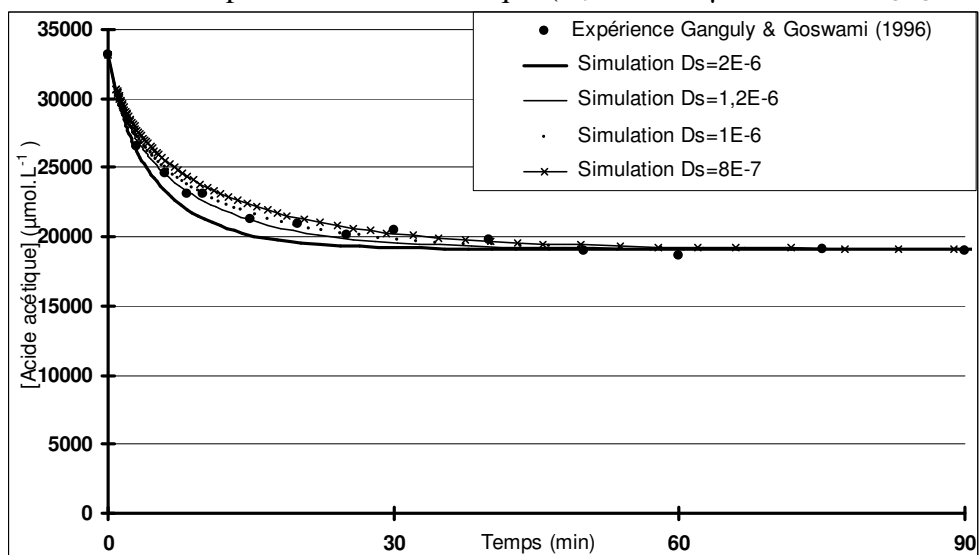


Simulation de l'adsorption du benzaldéhyde - expérience 3.

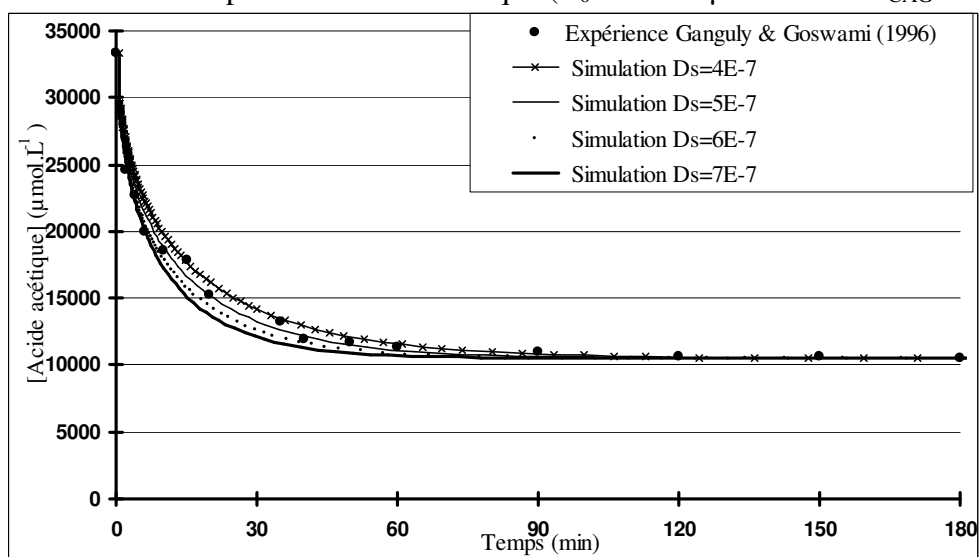
Travaux de Ganguly et Goswami (1996)



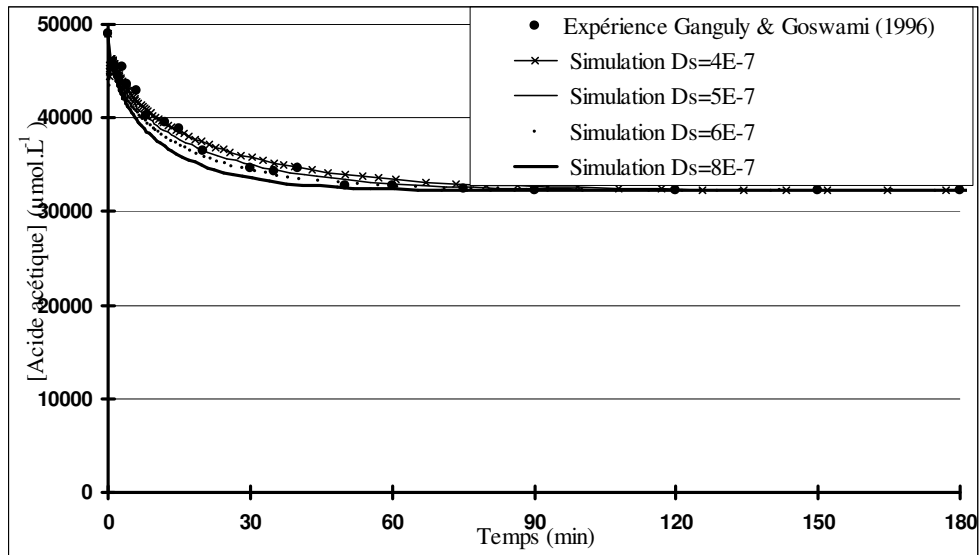
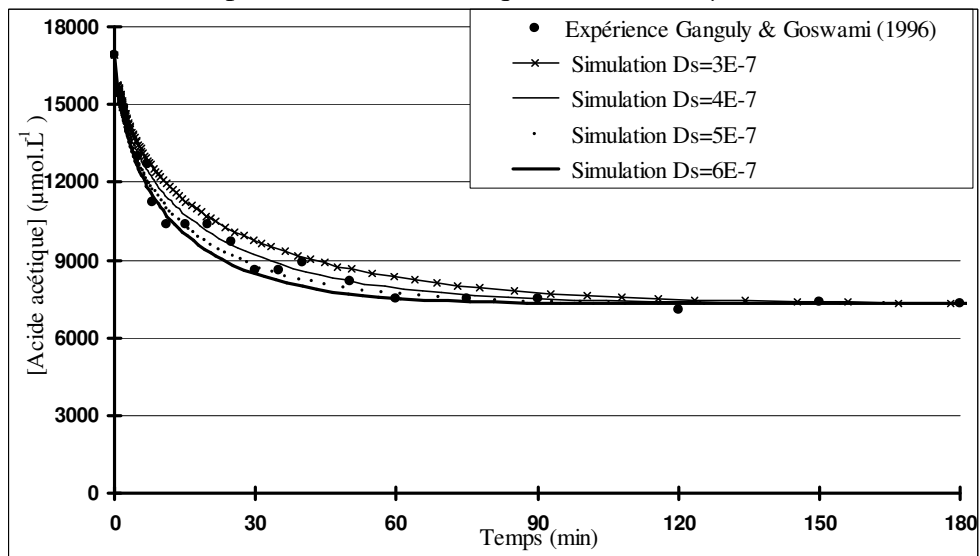
Simulation de l'adsorption de l'acide acétique ($C_0 = 33200 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $m_{\text{CAG}} = 25 \text{ g}$).



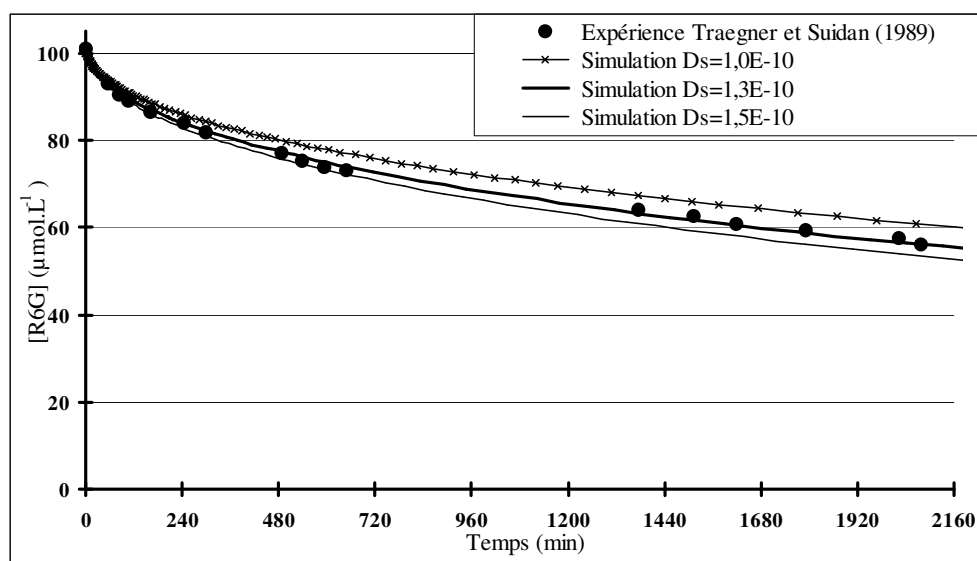
Simulation de l'adsorption de l'acide acétique ($C_0 = 33200 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $m_{\text{CAG}} = 16 \text{ g}$).



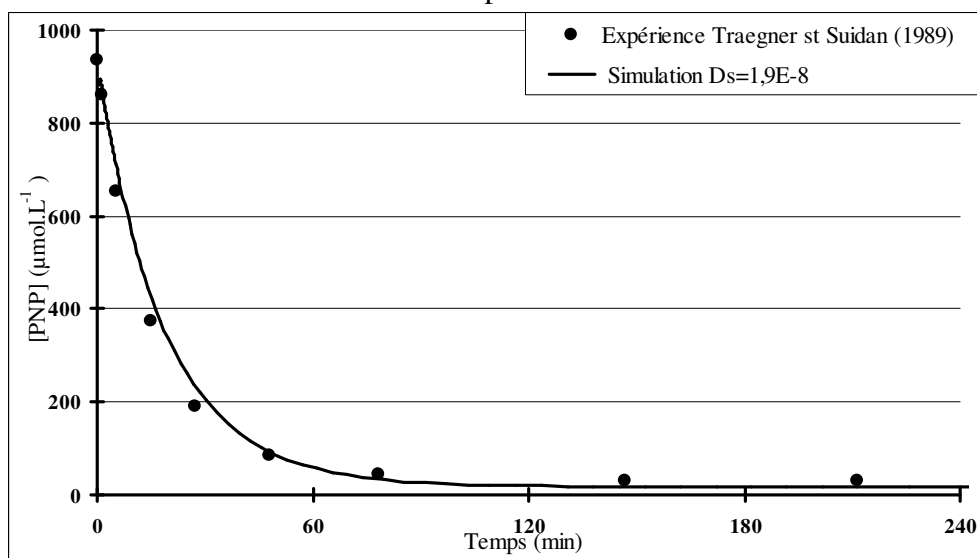
Simulation de l'adsorption de l'acide acétique ($C_0 = 33300 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $m_{\text{CAG}} = 32 \text{ g}$).

Simulation de l'adsorption de l'acide acétique ($C_0 = 49000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $m_{\text{CAG}} = 16 \text{ g}$).Simulation de l'adsorption de l'acide acétique ($C_0 = 16900 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $m_{\text{CAG}} = 16 \text{ g}$).

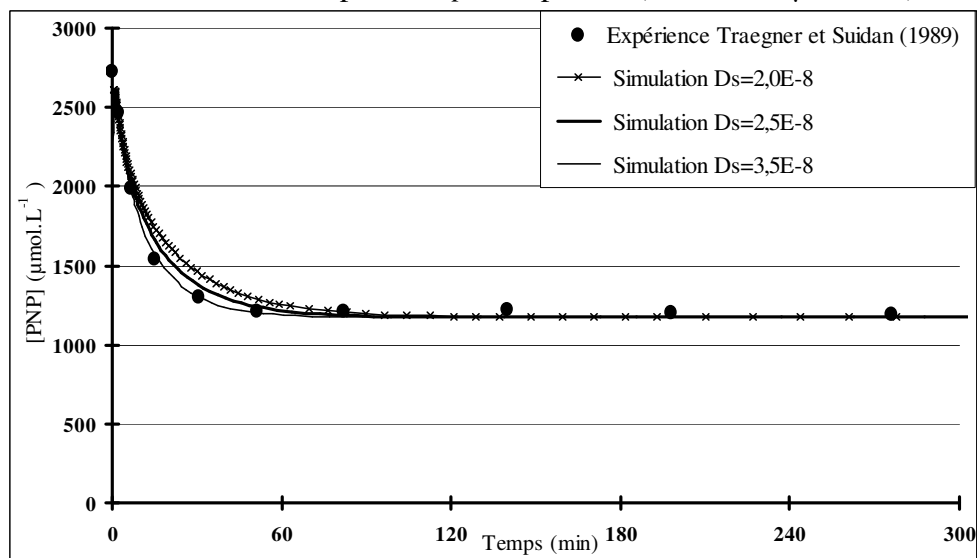
Travaux de Traegner et Suidan (1989)



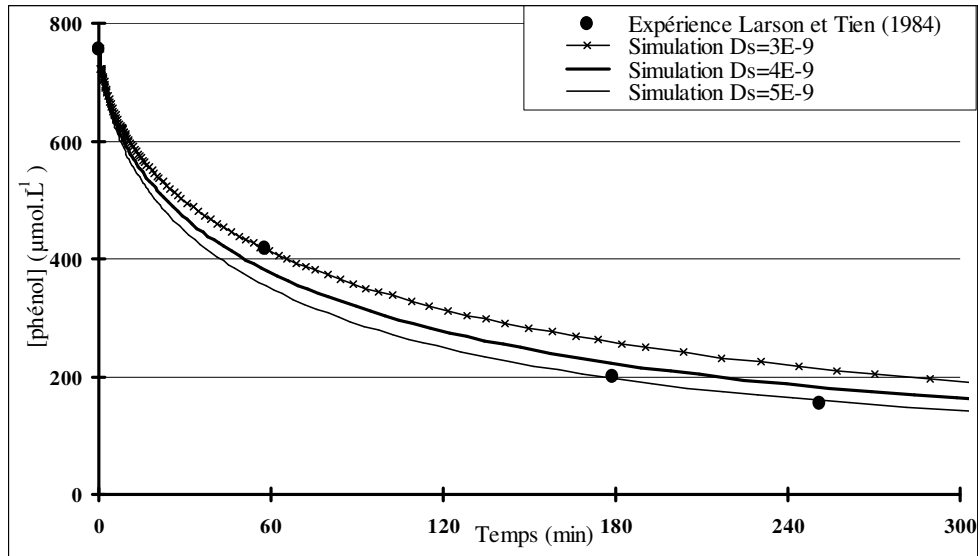
Simulation de l'adsorption du colorant R6G.



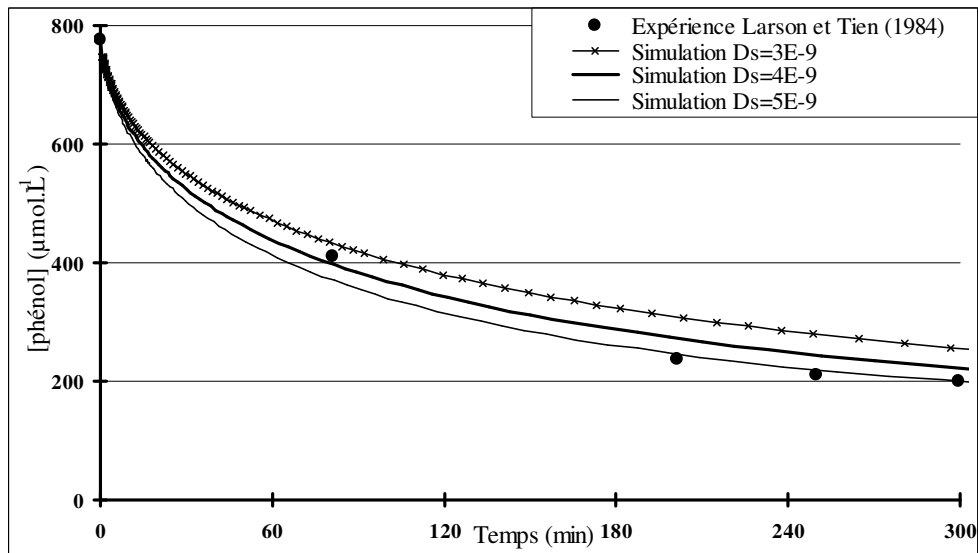
Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophenol ($C_0 = 934,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$).



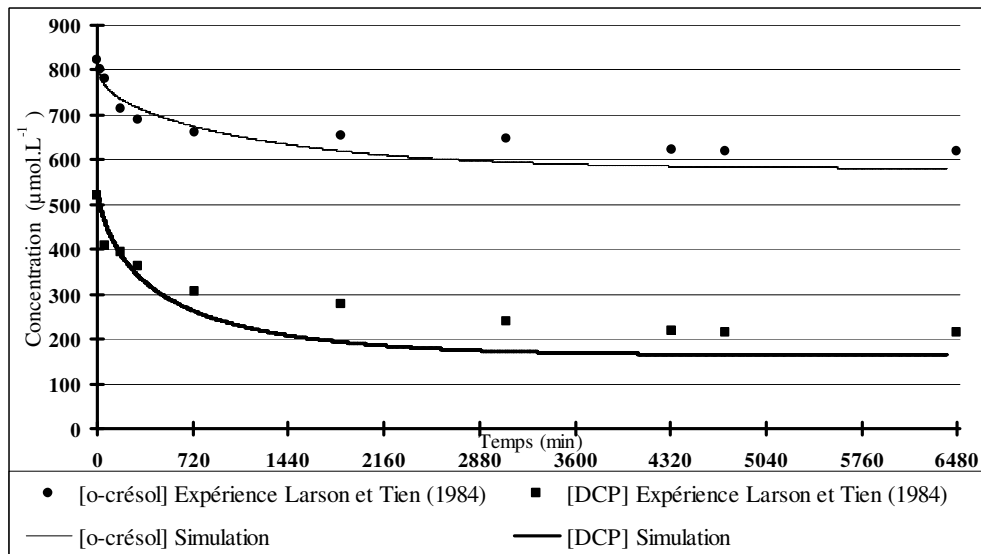
Simulation de l'adsorption du *p*-nitrophenol ($C_0 = 2735 \mu\text{mol.L}^{-1}$).

Travaux de Larson et Tien (1984)

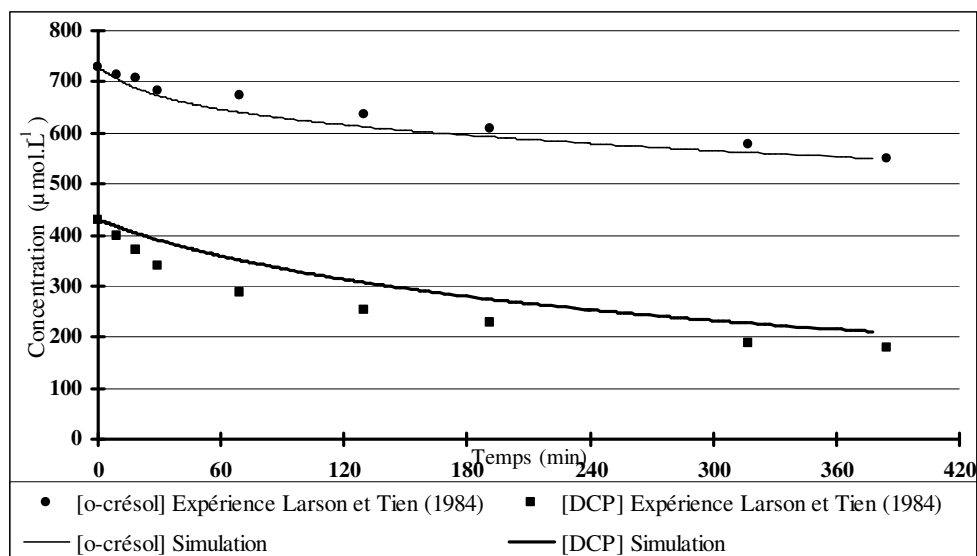
Adsorption du phénol en solution pure ($C_0 = 757 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 1,422 \text{ g.L}^{-1}$).



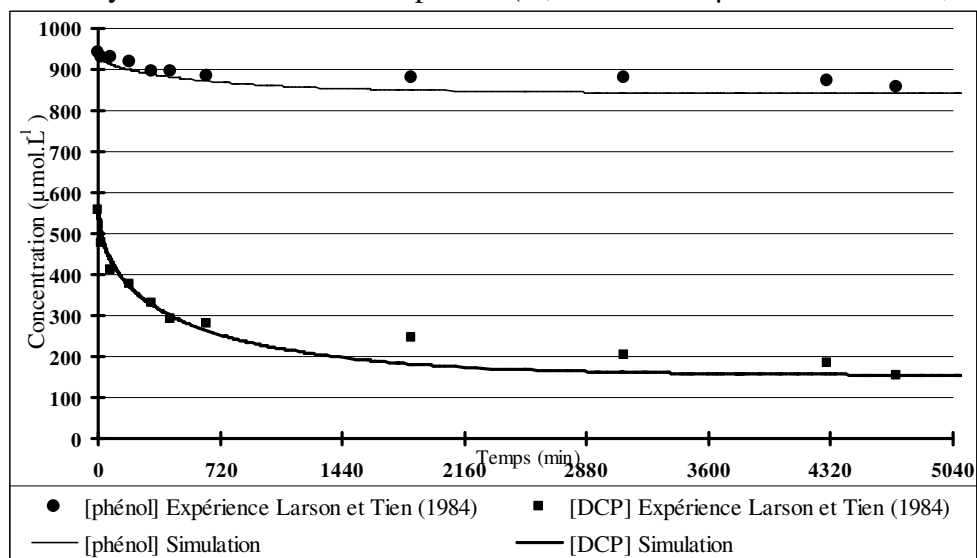
Adsorption du phénol en solution pure ($C_0 = 776 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 1,200 \text{ g.L}^{-1}$).



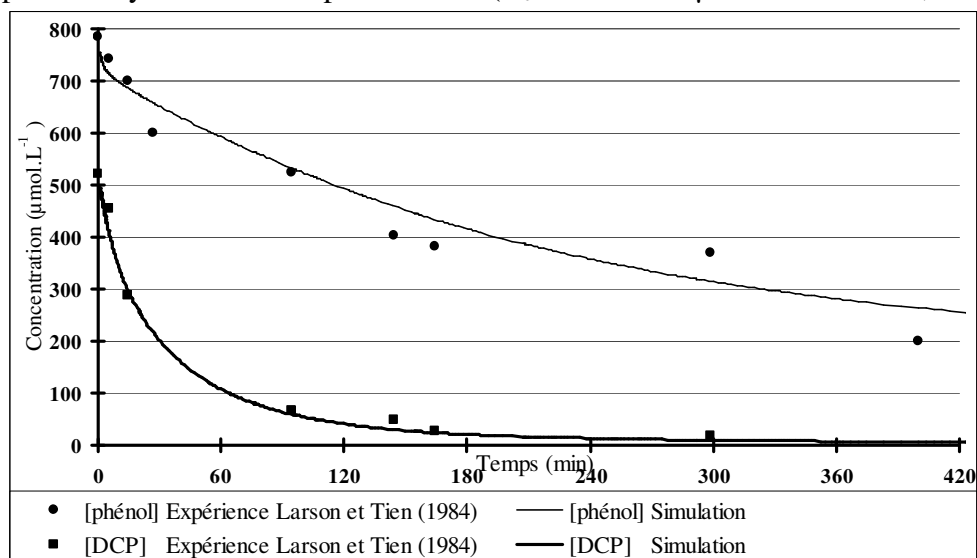
Adsorption du système binaire *o*-crésol/phénol ($C_0 = 822 / 522 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,358 \text{ g.L}^{-1}$).



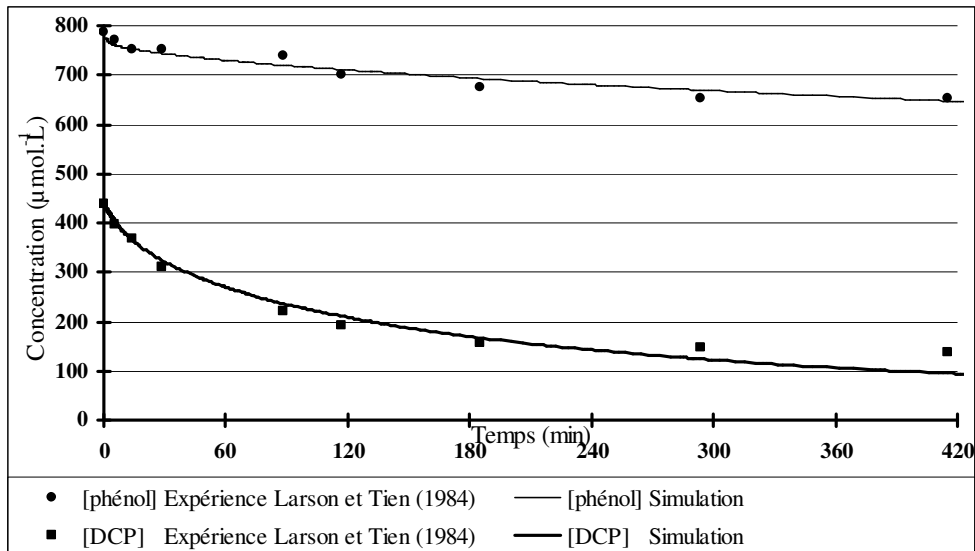
Adsorption du système binaire *o*-crésol/phénol ($C_0 = 728 / 430 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,463 \text{ g.L}^{-1}$).



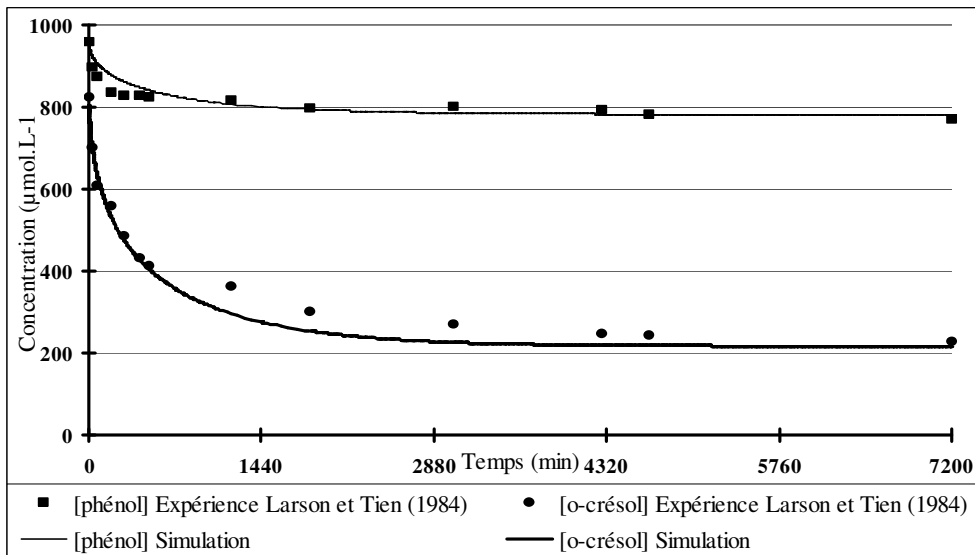
Adsorption du système binaire phénol/DCP ($C_0 = 943 / 558 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,355 \text{ g.L}^{-1}$).



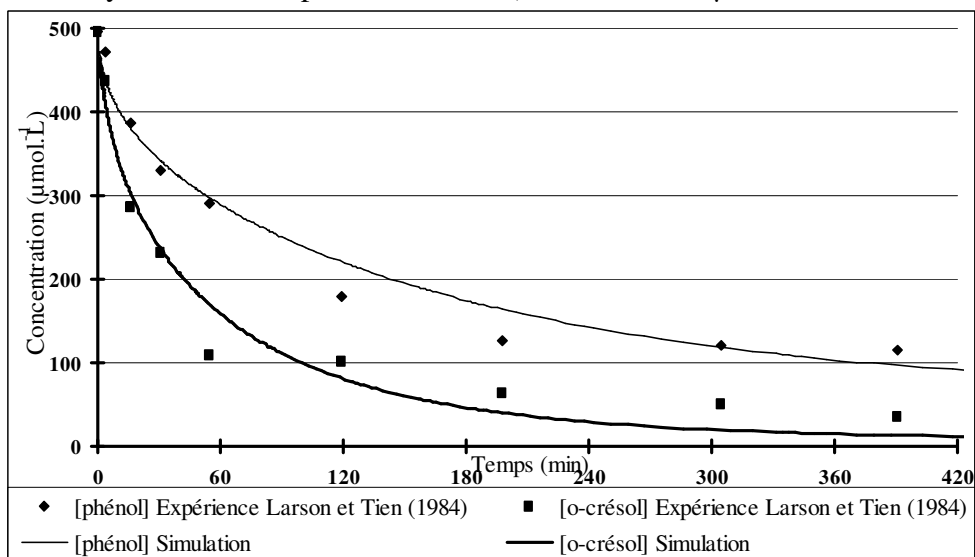
Adsorption du système binaire phénol/DCP ($C_0 = 785 / 522 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 1,524 \text{ g.L}^{-1}$).



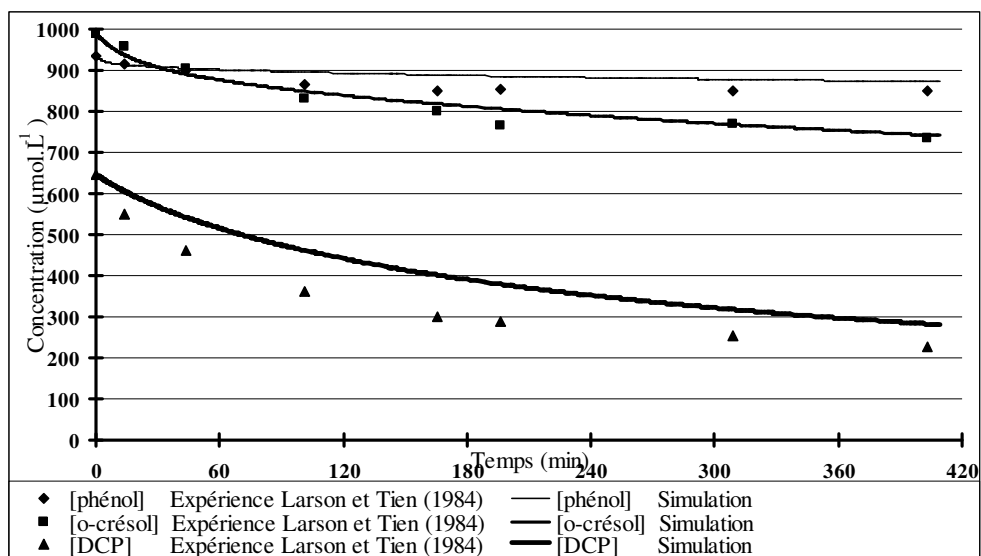
Adsorption du système binaire phénol/DCP ($C_0 = 787 / 438 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,505 \text{ g.L}^{-1}$).



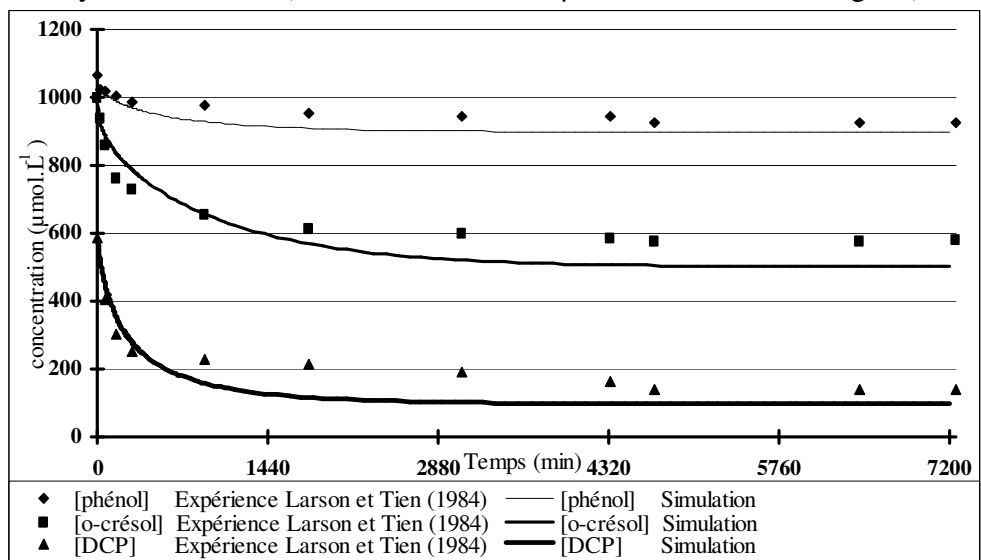
Adsorption du système binaire phénol/*o*-crésol ($C_0 = 956 / 822 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,699 \text{ g.L}^{-1}$).



Adsorption du système binaire phénol/*o*-crésol ($C_0 = 496 / 496 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 1,923 \text{ g.L}^{-1}$).



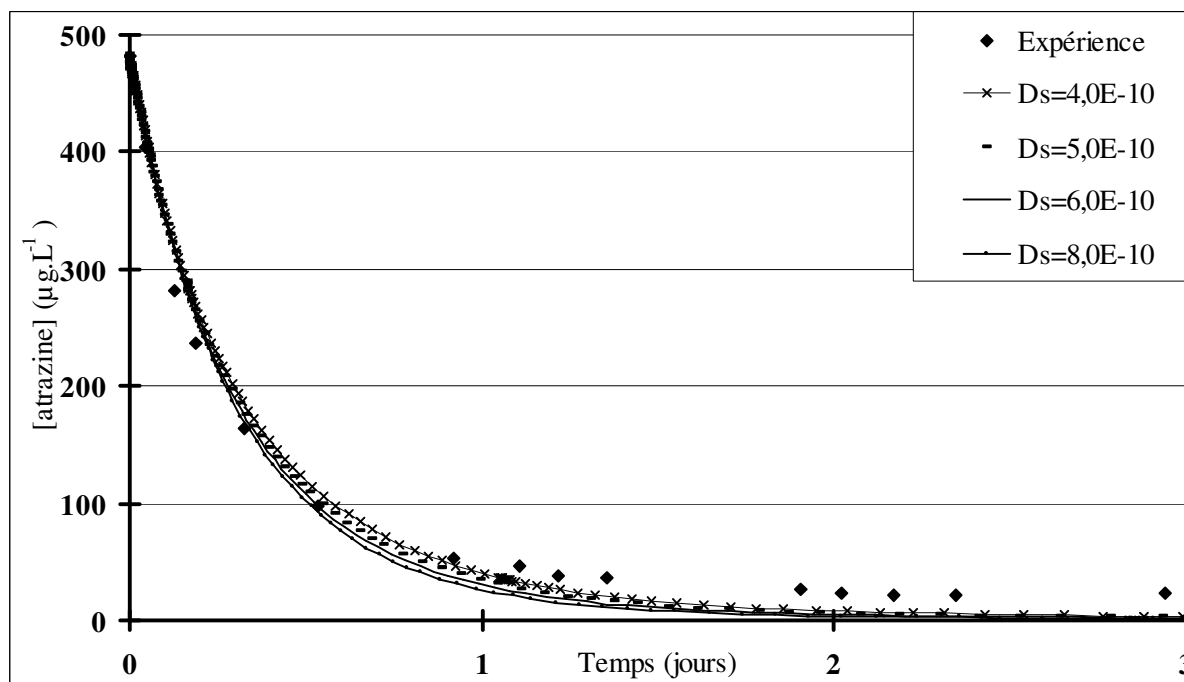
Système ternaire ($C_0 = 934 / 988 / 645 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,637 \text{ g.L}^{-1}$).



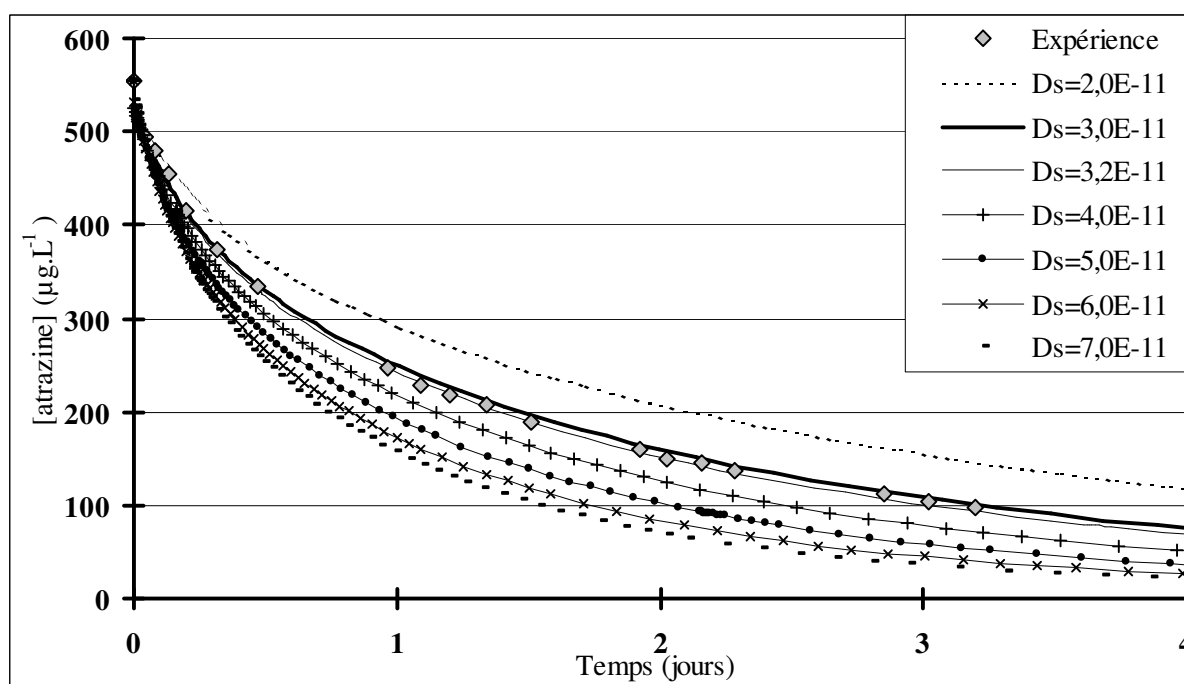
Système ternaire ($C_0 = 1063 / 1002 / 587 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $w = 0,746 \text{ g.L}^{-1}$).

ACQUISITION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION SUPERFICIELLE DES COUPLES PESTICIDES / CAG

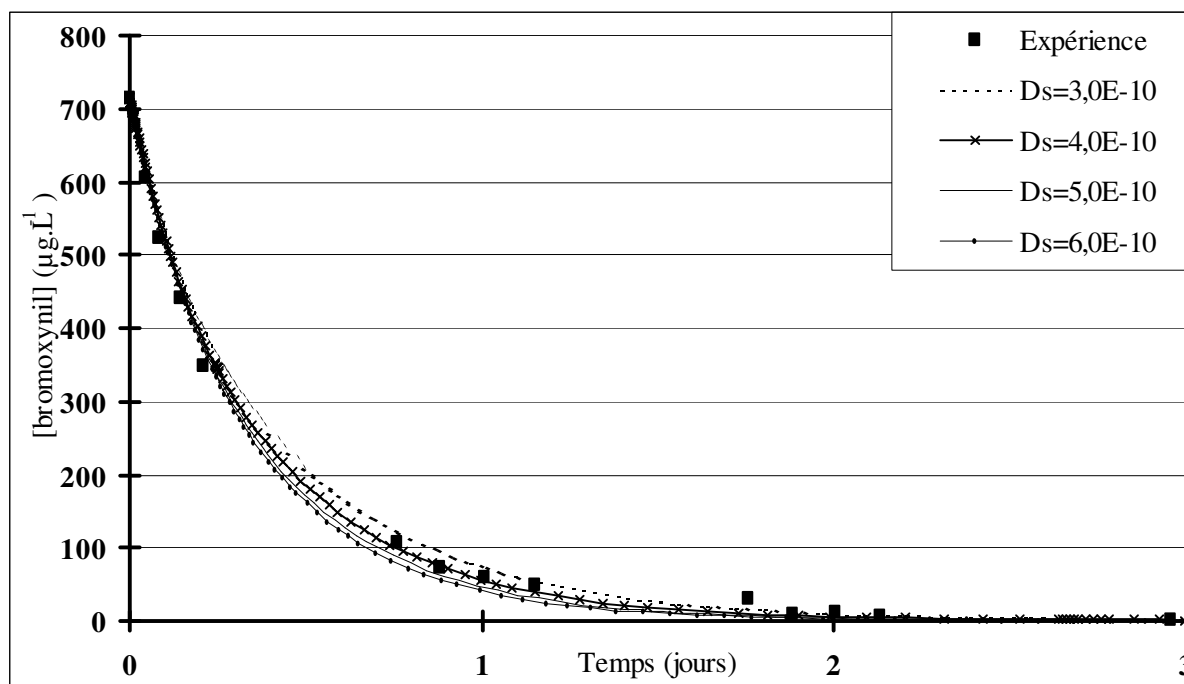
Dans cette annexe, les simulations permettant de déterminer les coefficients de diffusion superficielle des 6 couples pesticide / CAG sont présentées.



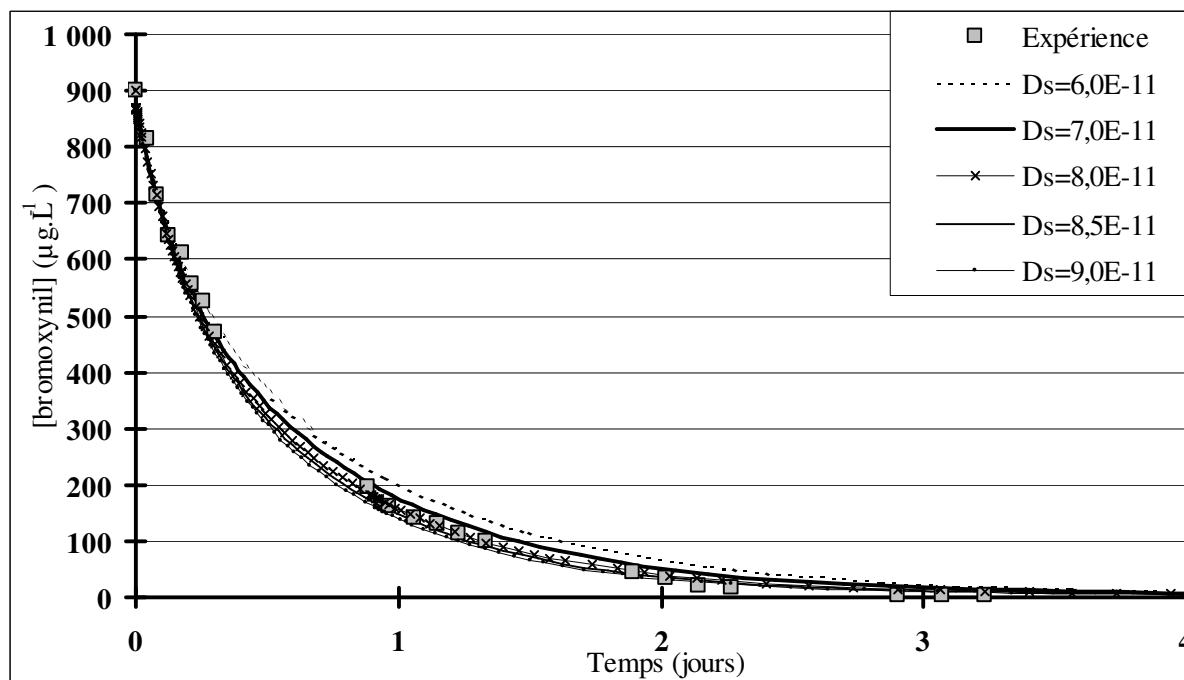
Simulations de l'adsorption de l'atrazine sur F400.



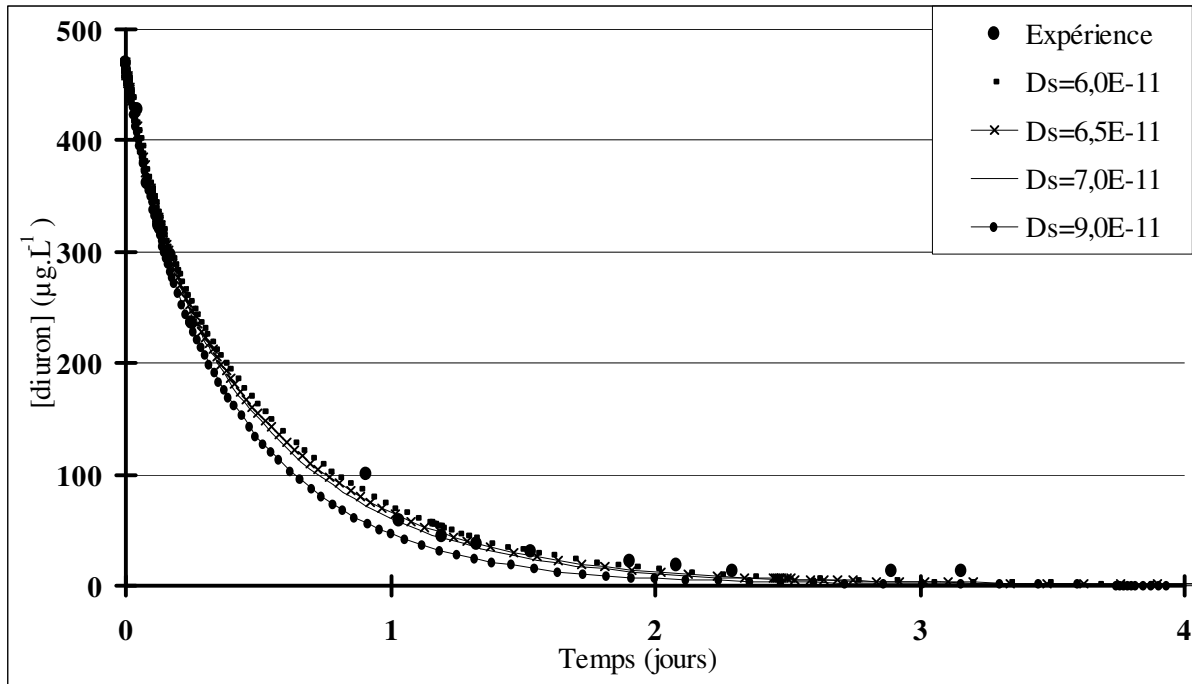
Simulations de l'adsorption de l'atrazine sur TE60.



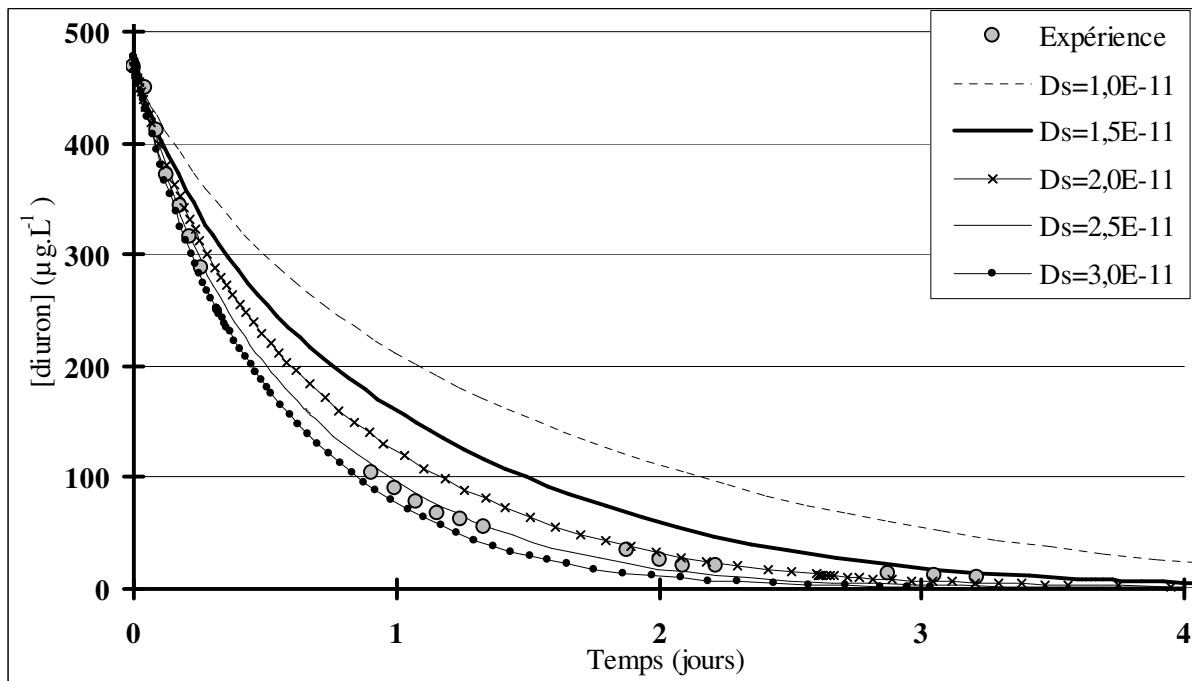
Simulations de l'adsorption du bromoxynil sur F400.



Simulations de l'adsorption du bromoxynil sur TE60.



Simulations de l'adsorption du diuron sur F400.



Simulations de l'adsorption du diuron sur TE60.

**Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle :
Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et
les cinétiques compétitifs d'adsorption.**

RESUME

Face à la pollution persistante des eaux naturelles par les pesticides, le charbon actif en grain (CAG) représente une réelle possibilité de traitement, de plus en plus souvent mis en œuvre en potabilisation. L'efficacité de ce traitement dépend des équilibres et des cinétiques d'adsorption, de l'hydrodynamique du réacteur et de la compétition avec la matière organique naturelle contenue dans les eaux brutes destinées à la potabilisation. Dans ce cadre, l'objectif de cette recherche est double : élaborer un protocole d'acquisition des paramètres d'équilibre et de cinétique d'adsorption compétitive et concevoir un logiciel de simulation de l'adsorption sur lit de CAG.

L'approche théorique s'appuie sur :

- (1) le modèle de la diffusion de surface homogène (HSDM) qui prend en compte le coefficient de transfert de masse externe (k_f) et le coefficient de diffusion superficielle (D_s) pour modéliser la cinétique d'adsorption,
- (2) la théorie de la solution adsorbée idéale (IAST) pour modéliser la compétition et
- (3) l'introduction d'un composé fictif (EBC) qui représente la matière organique naturelle.

Le travail expérimental consiste d'une part à réaliser des isothermes d'adsorption sur l'eau ultra pure, l'eau réelle et l'eau réelle diluée par de l'eau ultra pure afin d'obtenir les paramètres d'équilibre. D'autre part, des cinétiques d'adsorption, effectuées sur colonne différentielle d'adsorption (DCBR), permettent d'acquérir les coefficients de diffusion superficielle.

Les programmes de simulation ont été conçus, écrits et validés sur plusieurs résultats issus de la littérature. Ces programmes ont ensuite été impliqués dans le protocole global de simulation du filtre de charbon actif en grain réel. Pour une eau naturelle, ce protocole a été mis en œuvre sur trois pesticides et deux charbons actifs en grain.

Mots clés : Adsorption - Charbon Actif - Pesticide - Modélisation - Compétition - HSDM - EBC - IAST.

**Elimination of pesticides onto granular activated carbon bed in presence of natural organic matter :
Development of a protocol associating experiments and numerical calculations in order to simulate
competitive equilibria and kinetics of adsorption.**

ABSTRACT

Faced with the persistent contamination of natural raw waters by pesticides, granular activated carbon (GAC) is an efficient treatment, more and more used in drinking water plants. Its performances depend on the equilibria and kinetics of adsorption, on the hydrodynamics of the reactor and on the competition with the natural organic matter contained in raw waters. Within this framework, the aim of this research was double : first to elaborate a protocol in order to acquire equilibrium and kinetic parameters for competitive adsorption and secondly to develop a simulation software for the adsorption onto GAC beds.

The theoretical part is based on :

- (1) the homogeneous surface diffusion model (HSDM) which takes into account both the external mass transfer coefficient (k_f) and the superficial diffusion coefficient (D_s) for the adsorption kinetics,
- (2) on the ideal adsorbed solution theory (IAST) for the competition and
- (3) on the definition of an equivalent background compound (EBC) for the natural organic matter.

The experimental work consists, on one hand, to achieve isotherms with ultra pure water, natural water and natural water diluted with ultra pure water in order to obtain equilibrium parameters. On the other hand, adsorption kinetics are carried out in a differential column batch reactor (DCBR) in order to determine superficial diffusion coefficients.

Numerical simulation programs were conceived, written and validated with results found in the literature. Then, they were involved in the global simulation protocol for real GAC filters. For one natural water, this protocol was performed with three pesticides and two granular activated carbons.

Key words : Adsorption - Activated Carbon - Pesticide - Modeling - Competition - HSDM - EBC - IAST.