

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat

Présenté par :  
**Fatiha BENMAHDI**

Thème :

---

**Etude de la dispersion d'adsorbat en milieux chimiquement  
hétérogènes**

---

*Spécialité* : Chimie de l'eau et environnement ; dessalement et environnement

Soutenue le ..... / ..... / 2019

**Devant le jury :**

Président :	BOUHIDEL Kamel-Eddine	Pr	Université BATNA 1
Rapporteur :	SEMRA Safia	MCA	Ecole Supérieure Maritime
Examineurs :	HAMDAOUI Oualid	Pr	Université ANNABA
	BOUHELASSA Mohammed	Pr	Université CONSTANTINE 3
	BELLOUM Mohamed	Pr	Université BATNA 1
	BOUKHALFA Nora	Pr	Université BATNA 1

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Mohamed BOUHELASSA, Professeur à l'Université Constantine 3, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire d'Innovation des Procédés de l'Environnement (LIPE).

Je voudrais également remercier ma directrice de recherche Dr Safia SEMRA, Maître de Conférence classe A à l'Ecole Nationale Supérieure Maritime, pour la confiance qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail, pour son aide et encouragements.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Kamel-Eddine BOUHIDEL, Professeur au Département de Chimie, Université de Batna 1, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de soutenance. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens également à remercier Monsieur Oualid HAMDAOUI, Professeur au Département Génie de Procédés, Université Badji Mokhtar- Annaba, Madame Nora BOUKHALFA, Professeur au département de Chimie, Université de Batna 1 et Monsieur Mohamed BELLOUM, Professeur au Département de Chimie, Université Batna 1, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce travail :

Monsieur Djamel HADDAD, Professeur à l'Institut d'Hygiène et Sécurité Industrielle, Université BATNA 2, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée durant la partie modélisation de nos résultats.

Monsieur Philippe MANDIN, Professeur des universités, Université de Bretagne Sud, LORIENT-FRANCE, pour m'avoir accueillie dans son équipe de Laboratoire.

Monsieur Mohamed HAMDANI, Professeur au Faculté des sciences, Université Ibn Zohr, AGADIR-MAROC, pour m'avoir accueillie au sein de Laboratoire de Chimie Physique durant mon stage.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle Mounira KOLLI, Maître Assistant A, Université Constantine 3, pour son aide et encouragement et à Mademoiselle Kafia OULMI, Maître de conférences au Département de Chimie, Université de Batna 1, pour ses conseils et surtout pour ses qualités humaines.

Je n'oublierai pas de remercier mon mari, Monsieur Samir CHETOUH, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a donné tout au long de ce travail.

Enfin, je remercie mes amis : Z. Leila, T. Sabrina, A. Chahrazed, K. Sami, L. Afaf, S. Hasna, D. Khedidja, H. Kaoula, tous les ingénieurs des laboratoires et les enseignants de la faculté des sciences de la matière de l'université de BATNA 1 pour leurs soutiens et encouragements.

LOUANGE À ALLAH QUI M'A ACCORDÉ L'ABOUTISSEMENT DE  
CETTE THÈSE.

À MES CHERS PARENTS,

À MON MARI,

À TOUTE MA FAMILLE,

À TOUS MES COLLÈGUES.

# Liste des figures

## Chapitre I : L'adsorption en colonne

<b>Figure I.1.</b> Montage expérimental des expériences en colonne de laboratoire .....	09
<b>Figure I.2.</b> Courbe de percée d'élution : réponse à injection-impulsion et évolution du panache du traceur au sein de la colonne .....	09
<b>Figure I.3.</b> Courbe de percée frontale : réponse à une injection échelon et évolution des profils de concentration à l'intérieur de la colonne .....	10
<b>Figure I.4.</b> Réponse à une à une injection purge-échelon.....	10
<b>Figure I.5.</b> Distribution des temps de séjour : fonction densité de probabilité $E(t)$ .....	12
<b>Figure I.6.</b> Distribution cumulative des temps de séjour $F(t)$ .....	12
<b>Figure I.7.</b> Représentation d'une courbe de percée symétrique .....	14
<b>Figure I.8.</b> Evolution d'un traceur à l'intérieur d'une colonne .....	15
<b>Figure I.9.</b> Caractéristiques d'une courbe de percée .....	16
<b>Figure I.10.</b> Mécanismes responsables de la déformation du signal d'entrée.....	18
<b>Figure I.11.</b> Représentation de la tortuosité des pores d'un milieu poreux .....	20
<b>Figure I.12.</b> Répartition de fluide en milieu poreux saturé.....	22
<b>Figure I.13.</b> L'influence du débit sur la courbe de percée d'un traceur de l'eau .....	23
<b>Figure I.14.</b> Principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux .....	24
<b>Figure I.15.</b> Représentation de la dispersion transversale et la dispersion longitudinale.....	25
<b>Figure I.16.</b> Représentation de la diffusion d'un soluté dans un liquide pur .....	26
<b>Figure I.10.</b> Effet de principaux processus du transport sur la répartition spatiale d'un panache à un temps donné.....	28
<b>Figure I.21.</b> (a): Etapes de transfert externe et interne et (b): Chemin de parcours d'un soluté de la phase liquide vers le site d'adsorption .....	29
<b>Figure I.22.</b> Le profil de concentration.....	34
<b>Figure I.23.</b> Réponses des injections échelon.....	34
<b>Figure I.24.</b> Approche des milieux continus appliquée à l'écoulement unidirectionnel.....	35

## Chapitre II : L'adsorption du phénol sur charbon actif granulaire : expériences en batch

<b>Figure II.1.</b> Structure de charbon actif.....	45
<b>Figure II.2.</b> Les principales fonctions présentes sur la surface d'un charbon actif .....	47
<b>Figure II.3.</b> Montage expérimental de l'adsorption en batch .....	55
<b>Figure II.4.</b> Détermination du point de charge nulle du charbon actif .....	57
<b>Figure II.5.</b> Analyse granulométrique du CAG .....	58
<b>Figure II.6.</b> Effet de la masse de CA sur la rétention du phénol ( $V=100\text{ml}$ ; $C=60\text{ppm}$ ; 2h de contact ; vitesse d'agitation= $250\text{tr. min}^{-1}$ ; $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	59
<b>Figure II.7.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption de phénol sur CAG à $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	60
<b>Figure II.8.</b> Effet du pH sur la rétention du phénol sur CA.....	62
<b>Figure II.9.</b> Effet de la température sur la rétention du phénol par CA .....	63
<b>Figure II.10.</b> Représentation de $\ln Kc$ en fonction de $(1/T)$ .....	64
<b>Figure II.11.</b> Isotherme d'adsorption du phénol en batch à $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	66
<b>Figure II.12.</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol en batch à $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	67
<b>Figure II.13.</b> Application du modèle PS1 pour l'adsorption du phénol sur le CAG .....	68
<b>Figure II.14.</b> Application du modèle PS2 pour l'adsorption du phénol sur le CA .....	69
<b>Figure II.15.</b> Application du modèle d'Elovich .....	69
<b>Figure II.16.</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du phénol sur le CAG ..	70
<b>Figure II.17.</b> Application du modèle de Boyd pour l'adsorption du phénol sur le CAG .....	70

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène

<b>Figure III.1.</b> Le montage expérimental utilisé pour réaliser les essais en colonne .....	75
<b>Figure III.2.</b> DTS d'entrée (injection échelon) et de sortie (injection purge échelon) du traceur inerte KCl ..	77
<b>Figure III.3.</b> Comparaison entre les DTS d'entrée et de sortie du traceur inerte KCl .....	77
<b>Figure III.4.</b> Exemple d'une DTS du KCl pour une longueur de 5.5 cm et un débit de $2\text{ ml/min}$ .....	78
<b>Figure III.5.</b> Influence du débit sur les courbes de DTS .....	79
<b>Figure III.6.</b> Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées .....	80
<b>Figure III.7.</b> Isotherme d'adsorption en colonne du phénol sur le CAG à $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	82
<b>Figure III.8.</b> Influence du débit sur les courbes de percées ( $H=11\text{ cm}$ , $C_0=150\text{ mg/l}$ , $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	83
<b>Figure III.9.</b> Simulation des courbes de percées par le modèle de Thomas .....	94
<b>Figure III.10.</b> Simulation des courbes de percées par le modèle de Wolborska .....	97
<b>Figure III.11.</b> Simulation des courbes de percées par les modèles LDFQ (a) et LDFC.....	98
<b>Figure II.12.</b> Simulation des courbes de percées par le modèle LDFQ.....	99
<b>Figure III.13.</b> Simulation des courbes de percées par l'EAD : comparaison entre l'utilisation de l'isotherme obtenue en batch et celle obtenue en colonne .....	103

## Chapitre IV : Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène

<b>Figure IV.1.</b> Schéma représentatif d'un milieu chimiquement hétérogène modèle avec une répartition uniforme des couches actives.....	109
<b>Figure IV.2.</b> Exemples de différentes distributions de l'hétérogénéité pour la même capacité ( $\gamma = 0.375$ )...	111
<b>Figure IV.3.</b> Distribution identique des couches actives pour trois longueurs de la colonne à même capacité.....	112
<b>Figure IV.4.</b> Comparaison entre les DTS du KCl issue d'un milieu homogène et des différents milieux chimiquement hétérogènes : $L=11\text{ cm}$ ; $Q= 2\text{ ml/min}$ .....	113
<b>Figure IV.5.</b> Exemples de DTS du phénol à différentes hétérogénéités et capacités $\gamma: L=11\text{ cm}$ ; $Q = 2\text{ ml/min}$ ; $C_0= 180\text{ ppm}$ .....	113
<b>Figure IV.6.</b> Influence de la variation de l'épaisseur de la couche active sur l'étalement de la courbe de percées pour $\gamma = 0.125$ .....	113
<b>Figure IV.7.</b> Variation de la variance réduite de la courbe de percée du phénol en fonction de la distribution de l'hétérogénéité, $l_1/L$ , à différentes $\gamma$ .....	115
<b>Figure IV.8.</b> Variation de la variance réduite de la courbe de percée du phénol en fonction de la capacité, $\gamma$ , à différente $l_1/L$ .....	116
<b>Figure IV.9.</b> Surface de réponse pour la variance réduite : (a) corrélation entre les valeurs expérimentale et prédites, (b) couplage entre effet respectifs de l'épaisseur de la couche actives et de la capacité. ....	118
<b>Figure IV.10.</b> Exemple d'influence de la variation de $L$ sur la dispersion de la courbe de percées à même distribution de l'hétérogénéité et même capacité.....	119
<b>Figure IV.11.</b> Variation des variances réduites en fonction de $1/\gamma$ pour trois longueurs de la colonne .....	120
<b>Figure IV.12.</b> Variation des variances réduites en fonction de $1/L$ à différente capacité $\gamma$ .....	121
<b>Figure IV.13.</b> Variation de $\sigma^2(\text{phénol}) / \sigma^2(\text{homogène})$ en fonction de $1/L$ à différente capacité $\gamma$ . ....	121
<b>Figure IV.14.</b> Surface de réponse pour la variance réduite : (a) corrélation entre les valeurs expérimentale et celles prédites, (b) effet de la longueur de la colonne et de la capacité.....	123
<b>Figure IV.15.</b> Exemple de surfaces de réponse de la variance réduite : (a) corrélation entre les valeurs expérimentale et celles prédites, (b) effet de $l_1/L$ et de $\gamma$ ( $L = 11\text{ cm}$ ), (c) effet de $L$ et de $\gamma$ ( $l_1/L = 0.13$ ), (d) effet du $l_1/L$ et de $L$ ( $\gamma = 0.2183$ ).....	125

# Liste des tableaux

## Chapitre I : L'adsorption en colonne

Tableau I.1. Différentes tailles de pores de grains constituant un milieu poreux .....	20
--	----

## Chapitre II : L'adsorption du phénol sur charbon actif granulaire : expériences en batch

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques du phénol utilisé .....	43
Tableau II.2. Les expressions des isothermes et leurs formes linéaires .....	51
Tableau II.3. Les expressions des modèles cinétiques et leurs formes linéaires. ....	54
Tableau II.4. Quantités des fonctions chimiques de surface .....	56
Tableau II.5. Caractéristiques texturale du charbon actif .....	58
Tableau II.6. Les conditions optimales d'adsorption en batch .....	62
Tableau II.7. Constantes thermodynamiques d'adsorption de phénol sur le CA .....	64
Tableau II.8. Les pourcentages de désorption du phénol sur le CAG .....	66
Tableau II.9. Paramètres des isothermes d'adsorption en batch du phénol sur CAG .....	67
Tableau II.10. Paramètres cinétiques de l'adsorption du phénol sur le CAG .....	71

## Chapitre III : Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène

Tableau III.1. Caractéristiques générales des colonnes utilisées .....	75
Tableau III.2. Constantes des isothermes d'adsorption en colonne de Langmuir et de Freundlich .....	81
Tableau III.3. Paramètres expérimentaux d'adsorption en colonne du phénol sur le CAG déterminés à partir des courbes de percées à différentes conditions opératoires .....	85
Tableau III.4. Matrice des réponses des modèles de design quadratiques pour les différents facteurs de réponse de l'adsorption dynamique du phénol sur le CA .....	87
Tableau III.5. Analyse statistique de la variance (ANOVA) pour les différents facteurs de réponse .....	87
Tableau III.6. Résultats de simulation des courbes de percées expérimentales par l'application de trois modèles: Bohart –Adams, Thomas et Yoon-Nelson .....	96
Tableau III.7. Résultats de la simulation des courbes de percée par l'application du modèle de Wolborska .....	97
Tableau III.8. Résultats de simulation et erreurs calculées de l'application des deux modèles LDFQ et LDFC .....	99
Tableau III.9. Les valeurs des paramètres du modèle d'advection-dispersion .....	

## Chapitre IV : Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène

Tableau IV.1. Capacités en terme de $\gamma$ et épaisseurs de la couche active expérimentées .....	103
Tableau IV.2. Valeurs de $l_1/L$ expérimentées pour la variation de Longueur de colonne à même capacité .....	111
Tableau IV.3. Matrice du plan d'expérience du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.4) .....	112
Tableau IV.4. Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.4) .....	118
Tableau IV.5. Matrice du plan d'expérience du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.5) .....	119
Tableau IV.6. Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.5) .....	122
Tableau IV.7. Variations réduites calculées par le polynôme donné par l'équation (IV.4) pour les différentes $L, \gamma$ et $l_1/L$ .....	123
Tableau IV.8. Matrice du plan d'expérience du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.6) .....	124
Tableau IV.9. Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) Eq (IV.6) .....	126

# Nomenclature

Nomenclature	
$C_e$	Concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_p$	Concentration du soluté en phase solide ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$k_f$	Coefficient de transfert de masse externe ( $\text{m/min}^{-1}$ )
$k_s$	La constante de la vitesse de transfert de masse intaparticulaire ( $\text{g L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
$k_{Th}$	Constante de vitesse de Thomas ( $\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
$m_{total}$	La quantité totale du soluté injecté dans la colonne (mg)
$k_a$	constante de vitesse de Bohart-Adams ( $\text{ml/min mg}$ )
$N_0$	capacité volumétrique d'adsorption ( $\text{mg/l}$ ).
$q_e$	La quantité du solute adsorbée par le solide à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$u$	Vitesse linéaire de la solution ( $\text{m/min}$ )
$q_m$	La capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$k_{Th}$	Le coefficient cinétique de Thomas ( $\text{ml/min mg}$ )
$q_{Th}$	la capacité d'adsorption à l'équilibre $q_{Th}$ ( $\text{mg/g de CA}$ )
$q_{total}$	La quantité du solute adsorbée dans la colonne (mg)
$t_b$	Le temps de percée (min)
$t_s$	Le temps de séjour moyen (min)
$C$	La concentration en solution ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_0$	La concentration initiale du soluté ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_s$	La concentration du soluté à l'interface solide-liquide ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_t$	La concentration du soluté au temps $t$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$D_L$	Le Coefficient de dispersion axial ( $\text{m}^2\text{min}^{-1}$ )
$F(t)$	La courbe cumulative de distribution du temps de séjours
$H$	La hauteur de la colonne (cm)
$K_F$	Constante de l'isotherme adsorption de Freundlich [ $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ]
$K_L$	Constante de l'isotherme adsorption de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$m$	Masse de lit (g)
$MTZ$	La longueur de la zone de transfert de masse (cm)
$n$	Paramètre de l'isotherme de Freundlich
$N$	Nombre de point de donnée
$\text{pH}_{ZPC}$	Le pH de point de charge nulle
$Q$	Débit d'injection ( $\text{L min}^{-1}$ )
$R\%$	Performance de la Colonne
$R^2$	Coefficient de corrélation
$R_L$	Facteur de séparation adimensionnel de l'isotherme de Langmuir.
$SSE$	Erreur de la somme carrée
$t_e$	Temps de la limite opératoire ( $C/C_0= 0.95$ ) (min)
$U$	La vitesse linéaire de la solution ( $\text{cm min}^{-1}$ )
$v$	Vitesse de migration ( $\text{cm min}^{-1}$ )
$x$	La direction du flux
$q_e$	Quantité du soluté retenue par le milieu poreux à l'équilibre ( $\text{mg/g d'adsorbant}$ )

$t_{sat}$	Temps de la saturation de la colonne qui correspond au point d'équilibre ( $\frac{C}{C_0} = 1$ ) (min).
$q_{total}$	La quantité totale du soluté adsorbée (g)
$m_{total}$	La masse totale du soluté injecté dans la colonne (g)
$F_x$	Flux à direction x
$\bar{r}$	Rayon moyen des pores (m)
$V_a$	Volume accessible à l'eau (l)
$D_d^{mol}$	Coefficient de diffusion moléculaire (m <sup>2</sup> /min)
$D_d^{eff}$	Coefficient de diffusion effective ((m <sup>2</sup> /min)
$D_d^*$	Coefficient de diffusion qui tient compte la tortuosité du milieu (m <sup>2</sup> /min)
$D_L$	Coefficient de dispersion longitudinale (m <sup>2</sup> /min)
$D_T$	Coefficient de dispersion transversale (m <sup>2</sup> /min)
$D'_T$	Coefficient de dispersion cinématique transversale (m <sup>2</sup> /min)
$D'_L$	Coefficient de dispersion cinématique longitudinale (m <sup>2</sup> /min)
Pé	Nombre de Péclet
Re	Nombre de Reynolds
Sc	Nombre de Schmidt
$Pe'_p$	Péclet dynamique des particules
$d_p$	Diamètre des particules (m)
$J_f$	Flux de transfert de masse externe (g/cm <sup>2</sup> .s)
$C_t^*$	Concentration en solution à l'instant t (g/cm <sup>3</sup> )
$C_t$	Concentration à la surface du grain d'adsorbant (g/cm <sup>3</sup> ),
$k_f$	Coefficient de transfert de masse externe (cm/s).
$C_s$	Concentration dans la phase liquide immobile des pores
S	Concentration de soluté en phase solide proprement dite (g/g).
r	Distance au centre du grain (m)
$r_a$	Vitesse de la réaction d'adsorption
$r_d$	Vitesse de la réaction de désorption
$r_{Réa}$	Vitesse de la réaction
$\beta$	constante liée à l'énergie d'adsorption (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> ).
E	énergie moyenne d'adsorption (kJ mol <sup>-1</sup> ).
$S_{BET}$	surface spécifique déterminée par la méthode BET (m <sup>2</sup> /g)
$V_m$	volume maximal de gaz (N <sub>2</sub> )
$V_M$	volume occupé par une mole de gaz, dans les mêmes conditions (22414 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ).
$N_A$	nombre d'Avogadro (6.023×10 <sup>23</sup> molécule/mole).

$\sigma_{mol}$	l'aire occupée par une molécule d'azote (0.162 nm <sup>2</sup> )
F	fraction de recouvrement de la surface.
$\Delta Q$	variation de l'énergie d'adsorption en (KJ/mol) ;
$K_T$	constante de Temkin en (l/mg)

### lettres grecques

$\sigma^2$	variance (min <sup>2</sup> )
$\sigma'^2$	Variance réduite
$\beta_a$	Coefficient cinétique de Transfert de masse externe (min <sup>-1</sup> )
$\mu_1$	Moment d'ordre 1 ou le temps de séjour moyen (min)
$\varepsilon\%$	Erreur moyenne en pourcentage
$\varepsilon_T$	Porosité totale
$\varepsilon_{ext}$	Porosité externe
$\varepsilon_{int}$	Porosité interne
$\rho$	Masse volumique réelle (g/l)
$\rho_{app}$	Masse volumique apparente (g/l)
$\rho_p$	Masse volumique de particule (g/l)
$\tau_e$	Tortuosité
$\omega$	Surface spécifique des pores (m <sup>2</sup> /g)
$\theta_m$	Fraction d'eau mobile
$\theta_{im}$	Fraction d'eau immobile
$\alpha_L$	Dispersivité longitudinale (m)
$\alpha_T$	Dispersivité transversale (m)
$\delta$	Épaisseur du film externe (cm).
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

### Abréviations

EAD	l'équation d'advection-dispersion
USEPA	Agence Américaine de la Protection de l'Environnement
BET	Brunauer, Emmett et Teller
PS1	Pseudo-premier-ordre
PS2	Pseudo-second-ordre

# Sommaire

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

## Chapitre I : L'adsorption en colonne

I.1. Introduction : Intérêt de l'adsorption en colonne .....	04
I.2. L'adsorption en colonne : Détermination expérimentale .....	08
I.2.1. La courbe de percée .....	08
I.2.2. Concept de la distribution des temps de séjour .....	11
I.3. Interprétation de la courbe de percée .....	14
I.3.1. Evolution d'un traceur à l'intérieur d'un lit fixe : Profil des concentrations .....	14
I.3.2. Processus responsables de la déformation du signal d'entrée .....	18
I.3.2.1. Mécanismes de transport .....	21
I.3.2.1.1. Transport par advection .....	21
I.3.2.1.2. La dispersion hydrodynamique .....	23
I.3.2.1.3. Effets respectifs des mécanismes transport sur la déformation du signal d'entrée d'un soluté .....	28
I.3.2.2. Mécanismes de transfert entre phases .....	29
I.3.2.2.1. La diffusion externe .....	30
I.3.2.2.2. La diffusion interne .....	31
I.3.2.2.3. La cinétique chimique .....	32
I.3.2.2.4. Equilibre d'adsorption .....	33
I.3.2.3. Effets respectifs et couplés du transport/transfert/interaction sur profil de concentration .....	33
I.4. Modélisation de l'adsorption en colonne : L'équation d'advection-dispersion .....	35
I.5. Discussion de l'EAD .....	37
I.5.1. Constantes des processus microscopiques .....	37
I.5.2. Dispersion et hétérogénéité .....	37
I.5.2.1. Notion d'hétérogénéité : volume élémentaire représentatif .....	39
I.5.2.2. Effet supposé de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion globale d'adsorbat .....	41

## Annexe I

## Chapitre II: L'adsorption du phénol sur charbon actif granulaire : expériences en batch

II.1. L'adsorbat : le phénol .....	42
II.2. L'adsorbant : le charbon actif (CA) .....	43
II.2.1. Propriétés physique du charbon actif .....	44
II.2.2. Propriétés chimique du charbon actif .....	46
II.3. Méthodologie d'adsorption en systèmes batch .....	48
II.3.1. Détermination de l'équilibre d'adsorption .....	49
II.3.1.1. Modèle de Freundlich .....	49
II.3.1.2. Modèle de Langmuir .....	50
II.3.1.3. Modèle de Temkin .....	50
II.3.1.4. Modèle de DubininRadushkevich (D-R) .....	50
II.3.1.5. Modèle d'Elovich .....	50
II.3.2. Processus cinétiques .....	52
II.3.2.1. Cinétique de transfert de matière lente .....	52
II.3.2.1.1. Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris .....	52
II.3.2.1.2. Modèle de Boyd .....	53
II.3.2.2. Le modèle pseudo-premier-ordre (PS1) .....	53
II.3.2.3. Modèle de pseudo-second ordre PS2 .....	53
II.3.2.4. Modèle d'Elovich .....	54
II.4. Expériences d'adsorption en batch du phénol sur le charbon actif granulaire (CAG) .....	55
II.4.1. Caractérisation de l'adsorbant .....	55
II.4.1.1. Analyses chimiques de surface : les fonctions de surface .....	55
II.4.1.2. Détermination du point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) .....	56
II.4.1.3. Analyse granulométrique .....	57
II.4.1.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET .....	58
II.4.2. Détermination de l'isotherme d'adsorption .....	59

II.4.2.1. Détermination des conditions optimales d'adsorption .....	59
II.4.2.1.1. Effet du rapport solide-liquide .....	60
II.4.2.1.2. L'effet du temps de contact sur l'adsorption .....	61
II.4.2.1.3. Effet du pH .....	62
II.4.2.1.4. Effet de la température .....	65
II.4.3. Etude de la désorption .....	66
II.4.4. Isotherme d'adsorption.....	67
II.4.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption en batch.....	68
II.4.6. Etude cinétique .....	68
II.4.6.1. Ajustement des résultats expérimentaux.....	71
II.5. Conclusion .....	73

### **Chapitre III: Etude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif granulaire**

III.1. Introduction : Objectifs et dispositif expérimentale .....	74
III.2. Etude expérimentale des mécanismes de transport .....	75
III.2.1. Détermination des distributions des temps de séjour du traceur de l'eau .....	76
III.2.2. Effet de la vitesse d'écoulement.....	79
III.3. Etude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif.....	80
III.3.1. Effet de la concentration initiale du phénol .....	80
III.3.2. Isotherme d'adsorption du phénol sur le CAG .....	81
III.3.3. Effet du débit d'injection .....	83
III.3.4. Modélisation statistique des expériences d'adsorption en colonne .....	83
III.4. Modélisation de l'adsorption en colonne du phénol sur CAG .....	88
III.4.1. Modèles cinétiques .....	88
III.4.1.1. Modèles de Bohart-Adams .....	89
III.4.1.2. Modèle de Thomas .....	90
III.4.1.3. Modèle de Yoon-Nelson .....	91
III.4.1.4. Le modèle de Wolborska .....	91
III.4.1.5. Modèle LDF (Linear Driving Force) .....	92
III.4.1.6. Application des modèles cinétiques à l'adsorption en colonne du phénol .....	93
III.4.2. Discussion .....	100
III.4.3. Modèle d'advection-dispersion.....	101
III.5. Conclusion .....	104

### **Chapitre IV: Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène**

IV.1. Introduction.....	106
IV.2. Modélisation de l'hétérogénéité chimique.....	107
IV.3. Démarche de l'étude de l'influence de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion de l'adsorbat ..	110
IV.3.1. Variation de $(I_1/L)$ pour la même capacité et la même longueur .....	110
IV.3.2. Variation de L pour la même distribution à même échelle d'hétérogénéité chimique...	111
IV.4. Résultats et discussion .....	112
IV.4.1. Effet de l'hétérogénéité à même longueur .....	112
IV.4.2. Modélisation statistique des résultats expérimentaux à longueur constante .....	116
IV.4.3. Effets de la longueur du milieu hétérogène.....	119
IV.5. Conclusion.....	126
Conclusion générale.....	127

#### **Références**

#### **Résumé**

#### **Abstract**

#### **ملخص**

## Introduction générale

Les expériences d'adsorption en colonne à l'échelle du laboratoire sont largement utilisées pour comprendre les processus régissant la migration de polluants en milieux naturels ou encore ceux influençant l'efficacité des procédés de traitement d'effluents en lit fixe. L'intérêt de ces expériences réside dans la détermination des courbes de percée aussi bien d'un soluté inerte (un traceur de l'eau) que d'un soluté susceptible d'être adsorbé. En fonction de leur étalement et asymétrie, les courbes de percée fournissent des informations précieuses sur les processus régissant le transport et l'adsorption ainsi que les valeurs de leurs paramètres respectifs.

Le passage de solutés adsorbés dans un milieu poreux est contrôlé par des processus physiques (advection, dispersion hydrodynamique, transfert entre phases) et des processus chimiques (adsorption, dissolution, précipitation, ...). Ces processus sont directement liés à la nature physique et/ou chimique du milieu poreux ainsi qu'à la nature du soluté. Etant un processus clé du transport, la dispersion globale dépend principalement des propriétés physiques du milieu et de leur variabilité lui attribuant un caractère plus ou moins hétérogène. Selon plusieurs études menées sur des milieux naturels, la variabilité des propriétés adsorbantes du milieu, c'est-à-dire, son hétérogénéité chimique, s'avère également influencer la dispersion des solutés adsorbés pendant leur transport.

Si la littérature est très généreuse en matière d'études portées sur l'influence de l'hétérogénéité chimique (généralement couplée à l'hétérogénéité physique) sur la dispersion à l'échelle macroscopiques, cet effet est très peu étudié à l'échelle de la colonne. Ainsi, si son effet est effectivement bien pris en considération dans la modélisation du transport interactif en aquifère, la modélisation de l'adsorption en lit fixe en prend rarement compte. Or, les rares études menées en colonne de laboratoire ont montré que la dispersion dépendait bien de la variabilité des propriétés chimiques de l'adsorbant, ce qui engendre des écarts importants entre les résultats expérimentaux et les prévisions des modèles.

Le risque de la modélisation et donc de la simulation des courbes de percée sans tenir compte de l'hétérogénéité chimique donnerait des courbes moins étalées qu'elles

devraient être. Sachant que les méthodes d'extrapolation des procédés sont souvent basées sur le calcul des temps caractéristiques de la percée et donc de la zone de transfert de masse, la simulation fournit des valeurs des temps de percées surestimés et celles des temps de percée sous-estimés. L'arrêt du débit d'un procédé lors d'un procédé d'adsorption en lit fixe à un temps de percée surestimé implique une concentration de percée supérieure à ce qu'elle devrait être et donc une moindre efficacité du procédé que prévue. D'un autre côté, ne pas prendre en considérant l'hétérogénéité chimique dans l'étude en laboratoire de la migration de polluants dans les milieux naturels entraînerait probablement des problèmes d'évaluation des risques et d'extrapolation à plus grande échelle.

Il devient donc nécessaire de prendre en considération l'hétérogénéité chimique dans la modélisation de l'adsorption en lit fixe. Cependant, pour ce faire, il est impératif de mettre en évidence expérimentalement la manière dont l'hétérogénéité chimique agit sur la dispersion et jusqu'à quelle mesure. D'autres questions en découlent : Comment représenter quantitativement l'hétérogénéité chimique ? Comment évaluer son influence sur la dispersion ? Quels sont les facteurs influençant la relation hétérogénéité chimique-dispersion ?

Le présent travail a été mené justement dans l'objectif de répondre à ces questions. Il consiste en l'investigation expérimentale de l'effet de l'hétérogénéité chimique du charbon actif à l'échelle de la colonne de laboratoire sur la dispersion d'un adsorbat, le phénol, lors d'un processus d'adsorption non linéaire (isotherme de Langmuir).

Le choix du système charbon actif-phénol se justifie d'un côté par la réputation du phénol en tant que polluant présent dans les effluents de beaucoup d'industries et, d'un autre côté, par l'efficacité connue des systèmes d'adsorption en lit fixe particulièrement sur charbon actif, dans l'élimination du phénol de ces effluents.

La méthodologie consiste au suivi de la variation de la dispersion globale du phénol en termes de variance réduite de sa courbe de percée en fonction de l'intensité de l'hétérogénéité chimique des lits expérimentés. Les milieux hétérogènes sont fabriqués en alternant des couches de grains actifs et des couches de grains non actifs.

Les grains non actifs sont des grains de charbon actif préalablement saturés en phénol. Des tests expérimentaux préliminaires ont démontré qu'aucune désorption n'a lieu en cas d'élution par la solution de fond. Ayant été saturés, ils ne sont plus aptes à retenir davantage de phénol. Les grains actifs sont des grains de charbon actif exempts de phénol, donc aptes à en adsorber. Ainsi, le mélange des deux variétés donne un milieu dont certaines zones sont actives (adsorbantes), et d'autres non-actives (non adsorbante). Cette distribution spatiale discontinue de l'activité du milieu procure au milieu une hétérogénéité chimique à l'échelle de la colonne. Afin de quantifier l'hétérogénéité, la variation de la proportion massique des grains actifs dans le milieu d'une part, et leur distribution à l'intérieur du milieu d'autre part sont considérées. Une étude préliminaire de l'interaction d'un traceur de l'eau (chlorure de potassium) et du phénol en lit fixe homogène où les grains sont tous frais et aptes à adsorber le phénol. Cette partie, elle-même précédée d'une étude en système batch, permettra d'obtenir un maximum d'information sur la nature de l'interaction phénol-charbon actif. Les conclusions de ces deux parties seront prises en compte dans l'étude de la relation entre hétérogénéité chimique du milieu adsorbant et dispersion globale de l'adsorbat lors de d'expériences en colonne. Le travail est présenté en quatre chapitres :

A la suite d'une introduction générale, le premier chapitre présente les concepts théoriques de l'adsorption en colonne et de la courbe de percée. Celle-ci est en effet l'élément clé de l'étude.

Le second chapitre présente la méthodologie de l'expérimentation de l'adsorption en batch, suivie des expériences réalisées ainsi que les conclusions à considérer ultérieurement dans la modélisation des courbes de percées.

Le troisième chapitre du manuscrit comporte une comparaison entre le mécanisme d'adsorption en batch et celui en colonne. La modélisation des courbes de percée tenant comptes des résultats des expériences en batch constitue la base de l'étude en milieu hétérogène. Celle-ci est présentée dans le chapitre 4. Elle est suivie d'une conclusion générale et des perspectives.

**Chapitre I :**

# **L'adsorption en colonne**

# L'adsorption en colonne

## I.1. Introduction : Intérêt de l'adsorption en colonne

Malgré le développement permanent de nouveaux procédés de traitement des effluents liquides ou gazeux, l'adsorption reste un des processus les plus utilisés grâce au large spectre de polluants pouvant être retenus par une grande variété d'adsorbants. Les procédés les plus adoptés sont les procédés dynamiques, en particulier les procédés en lits fixes, et les procédés en batch (statiques).

Les procédés en lit fixe présentent certains avantages par rapport aux systèmes batch tels que la facilité d'opération, la grande efficacité, le plus faible coût (on peut traiter de grands débits d'eaux usées par une quantité adéquate de matériau poreux), la possibilité de régénération (Aksu and Gönen, 2004; Lakshmipathy and Sarada, 2015) ainsi que la possibilité de concentrer des métaux (Sadaf and Bhatti, 2014). De plus, l'adsorption dynamique présente deux avantages particuliers. Le premier consiste en la possibilité de maintenir constante la concentration initiale du fluide en adsorbat contre une diminution continue dans le cas du système statique en raison du transfert vers la phase solide. Le second avantage réside dans le fait qu'il soit impossible d'atteindre des concentrations résiduelles en phase fluide très faibles en mode batch, car il faudrait des quantités énormes d'adsorbant, tandis qu'en colonne, la concentration demeure proche de zéro tant que le point de percée n'est pas atteint.

Des expériences, préalables au dimensionnement ou à la mise en œuvre des procédés d'adsorption, sont généralement réalisées en laboratoire pour déterminer les valeurs des différents paramètres. Ces expériences mêmes peuvent être réalisées en colonne ou en batch. Les premières sont largement utilisées. De manière non exhaustive, on cite quelques études dans le domaine du calcul et de la conception de procédés de traitement des eaux usées domestiques ou industrielles, ayant utilisé les systèmes en colonne :

✓ (Richard et al., 2010) : Réduction de la teneur des composés phénoliques dans les effluents aqueux par l'adsorption sur charbon actif. L'étude a été réalisée en exploitant les courbes de percées obtenues de lits fixes à l'échelle de laboratoire.

✓ (**Wang et al., 2015**) : Elimination du Cr (VI) en solutions aqueuses par des fibres d'échange d'anion. Les effets de différentes conditions opératoires ont été expérimentés. Les modèles de design de procédés d'adsorption en lit fixe ont été testés sur les courbes de percée afin d'évaluer l'adsorption dans diverses conditions opératoires.

✓ (**Anisuzzaman et al., 2016**) : Simulation dynamique de l'adsorption du phénol dans une colonne de charbon actif. L'étude a consisté en l'optimisation des conditions opératoires (débit d'alimentation, la concentration et la hauteur de la colonne) à partir des données expérimentales.

L'orientation en laboratoire vers les expériences en colonne est en effet de plus en plus observée. En recherche, les expériences d'adsorption en colonne ont largement fait leurs preuves et sont utilisées aussi bien pour l'expérimentation de nouveaux matériaux adsorbants que pour l'évaluation des risques liés à la migration de contaminants dans des milieux naturels. Parmi les études les plus récentes ayant adopté les expériences de laboratoire en colonne dans des études environnementales, on trouve les travaux suivants :

✓ (**Latrille et al., 2017**) : L'interaction du  $\text{Sr}^{2+}$  avec les argiles pendant sa migration dans les milieux naturels a été étudiée. La détermination expérimentale des courbes de percées grâce à des colonnes de laboratoire garnies de sol naturel, de 7cm de longueur et de 1 cm de diamètre, a permis la modélisation du comportement du soluté. Les informations obtenues à partir de l'étude expérimentale en colonne sur la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sur les argiles considérées ont permis en effet d'établir l'équation d'advection-dispersion prédisant son transport interactif dans les sols naturels.

✓ (**Arthur et al., 2017**) : Le devenir et le transport de la DNAN (2,4-dinitroanisole) dans le sol a été étudié afin d'évaluer la relation entre l'adsorption de la DNAN et les propriétés du sol. Des expériences en batch et en colonnes de laboratoire ont été réalisées à l'aide des sols prélevés dans des installations militaires aux États-Unis. Les expériences en batch ont mis en évidence une très forte adsorption de la DNAN. Les résultats des expériences en colonne ont confirmé l'impact de la sorption sur le retard de DNAN pendant le transport dans les sols. Plus loin encore, les expériences en colonne ont permis

la prédiction de la quantité de DNAN retenue dans les sols pendant son transport. L'enjeu était en effet de prévenir la contamination des eaux souterraines.

✓ **(Zakari et al., 2016)** : Le comportement et le transport du bisphénol-A (BPA) (2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane) dans un aquifère sableux a été étudié. Des colonnes du milieu naturel étudié ont été expérimentées, les courbes de percées obtenues ont permis, par la simulation, la prédiction de la contamination de l'aquifère par le bisphénol-A.

✓ **(Gaonkar et al., 2016)** : Afin de mieux comprendre et évaluer le passage des pesticides, à travers les sols, dans les eaux souterraines, les auteurs ont étudié le transport des pesticides dans des sols non saturés utilisant des colonnes de laboratoire. Les expériences en colonne ont permis de prendre en considérant aussi bien l'effet de l'adsorption que celui de la dégradation microbienne. Sur la base des résultats expérimentaux, la simulation a par la suite permis la description du comportement des pesticides dans les milieux insaturés.

✓ **(Berlin et al., 2015)** : La dynamique de l'azote dans les sols pendant l'irrigation des différentes cultures agricoles par des eaux usées de textiles a été étudiée. L'étude a été réalisée par des expériences en colonne de laboratoire contaminées par des eaux usées synthétiques. Un modèle a été développé pour la simulation des données des expériences en colonne de laboratoire a permis de prédire le transport et la transformation de l'azote dans ces milieux.

✓ **(Grolimund and Borkovec, 2005)** : L'influence de la présence des particules colloïdales mobiles sur le transport d'un contaminant modèle fortement adsorbé (plomb) a été étudiée au sein de matériaux de sol non calcaire. L'étude a été réalisée par des expériences en colonne de laboratoire afin d'évaluer les risques de décharges. Les courbes de percée obtenues des différentes expériences en colonnes ont été décrites par un modèle capable de prédire correctement le transport.

✓ **(Simonnot et al., 2001)** : Il s'agit de l'étude des risques de propagation des polluants organiques (HAP) vers les ressources en eau par la modélisation des

expériences en lit fixe. Les expériences ont été effectuées en colonne de sable organique ou de sable minéral imprégné d'une huile non polaire. L'analyse des courbes de percée a conduit à la construction des isothermes d'équilibre. En utilisant ces paramètres d'équilibre pour la modélisation du transport, les expériences en colonne ont permis de prévoir le niveau de concentrations auxquelles percent les HAPs.

Le choix en laboratoire entre expériences en colonne et expériences en batch dépend des avantages et inconvénients des unes et des autres. L'intérêt des expériences en batch réside principalement dans leur rapidité et facilité de réalisation comme elles nécessitent peu d'espace et de moyens (**García-Mateos et al., 2015; Goshadrou and Moheb, 2011; Lua and Jia, 2009; Shao et al., 2013**). Cependant, elles présentent l'inconvénient du rapport de masse de solide au volume de liquide, souvent, non représentatif du ratio en colonne, voire du ratio réel à l'échelle de procédé. De plus, l'utilisation de paramètres obtenus en batch pour la simulation d'adsorption dynamique même en laboratoire n'est pas toujours justifiée. En effet, une plus importante adsorption en colonne qu'en batch a été rapportée par certains auteurs (**Nur et al., 2014; Öztürk and Kavak, 2005; Seo et al., 2008; Tofan et al., 2013**), alors que d'autres ont plutôt souligné le contraire (**Chang and Wang, 2002; Hemming et al., 1997; Maraqa et al., 1998; Pastrana-Martínez et al., 2010; Porro et al., 2000**). D'autres ont, quant à eux, mesuré des isothermes équivalentes (**Grathwohl and Susset, 2009; Meza et al., 2008**). Concernant les processus cinétiques, il est connu que leur effet est plus visible en batch qu'en colonne en particulier lorsque le temps caractéristique de l'adsorption proprement dite est plus important que les temps caractéristiques des différents transferts entre phases. Par ailleurs, les expériences d'adsorption en colonne sont favorisées pour étudier le comportement de contaminants dans des milieux poreux car elles permettent des simulations dans des conditions plus réalistes (**Förstner et al., 1991; Jackson et al., 1984; Kjeldsen and Christensen, 1990; Plassard et al., 2000; Van der Sloot et al., 1996**).

Cette revue documentaire souligne l'intérêt porté dans la littérature à l'adsorption en colonne et soutient l'objectif de cette étude qui est de mettre la lumière expérimentalement sur les phénomènes qui la régissent. Nous nous intéressons en particulier à l'évaluation des effets qualitatifs, voire quantitatifs de ces différents

phénomènes afin d'apporter des informations supplémentaires pour une modélisation plus précise de l'adsorption dynamique. Ainsi, ce premier chapitre présente les concepts de base concernant l'adsorption en colonne. Il sera limité à l'adsorption de solutés dissous en phase liquide et au milieu poreux saturé où tout le volume poreux est occupé par le liquide.

## **I.2. L'adsorption en colonne : Détermination expérimentale**

### **I.2.1. La courbe de percée**

L'expérience d'adsorption en colonne consiste en la détermination de la courbe de percée. La figure I.1, montre un montage type permettant de réaliser ce type d'expériences. Traditionnellement, une solution de fond, liquide porteur, est injectée à débit constant, le plus couramment de bas en haut, dans la colonne garnie d'un matériau adsorbant (naturel ou artificiel). Le rôle de cette solution (généralement à faibles concentration de sels) est d'une part de fixer les sites actifs et donc éviter leur entraînement par le courant liquide, et d'autre part d'assurer un écoulement en un régime stationnaire, c'est-à-dire permanent. Après saturation de la colonne avec la solution de fond, une solution d'adsorbat est injectée au même débit. Le suivi de l'évolution de la concentration de l'adsorbat dans le fluide sortant de la colonne détermine la courbe de percée de l'adsorbat dans des conditions de saturation. La courbe de percée est repérée soit par l'instant où elle se produit, soit par le volume de liquide porteur sortant correspondant. Elle donne l'évolution de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en fonction du temps ou du volume de solution passant à travers la colonne. Le soluté ne doit pas être injecté à de trop fortes concentrations pour éviter la formation de courants de convection naturelle transitoire résultant d'un écart de densité (et donc de viscosité) entre le soluté et le fluide (**Sardin, 1998**).

Selon le type d'injection, la courbe de percée peut être une réponse à impulsion ou cumulative :

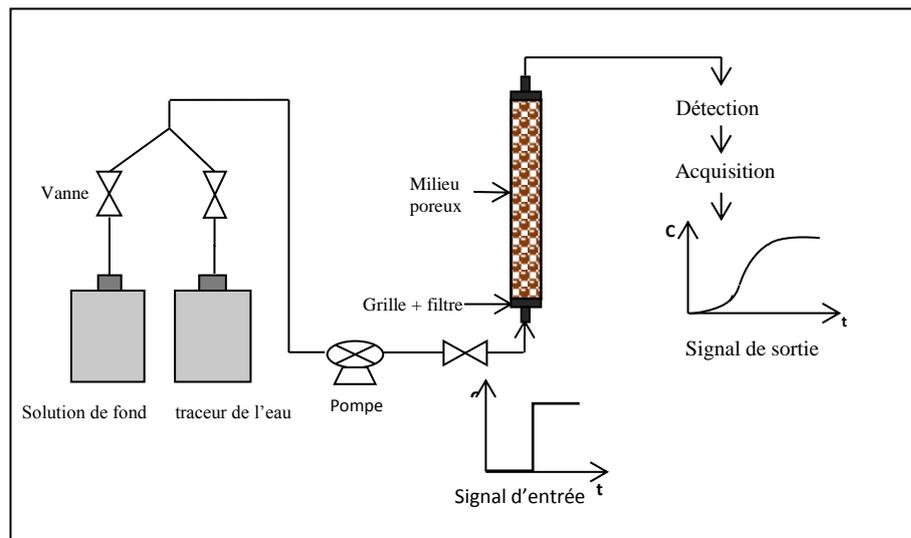


Figure I.1. Montage expérimental des expériences en colonne de laboratoire.

### Injection-impulsion

Il s'agit d'injecter tout l'adsorbat dans le courant de liquide porteur durant un intervalle de temps infiniment faible (instantanément). On obtient une courbe en cloche (voir la figure I.2).

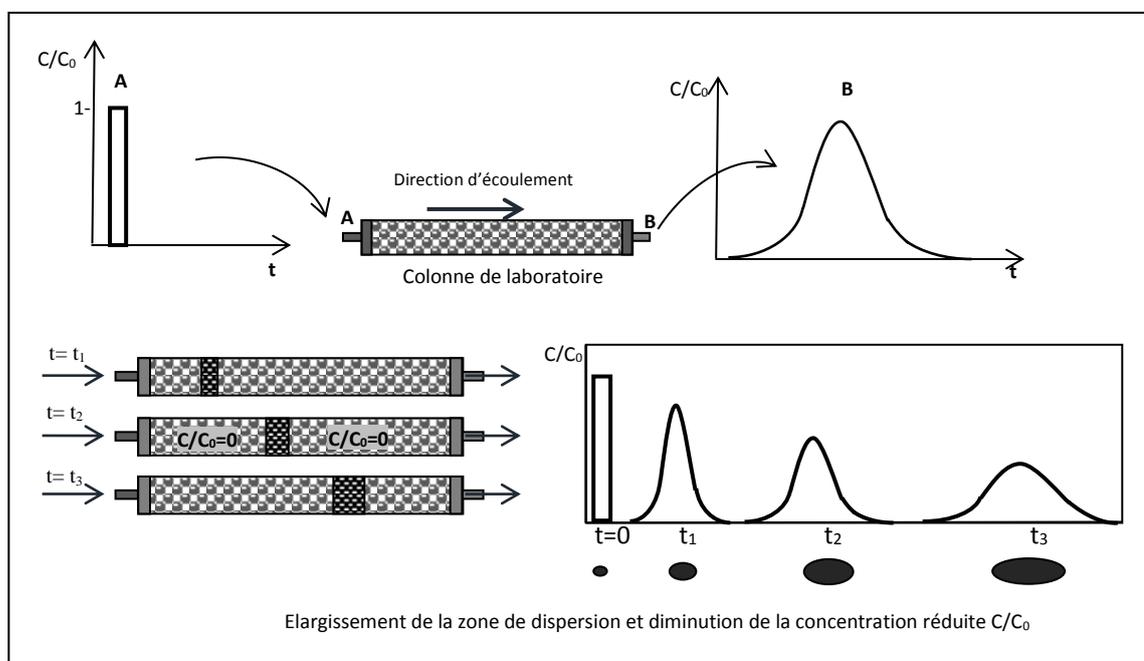
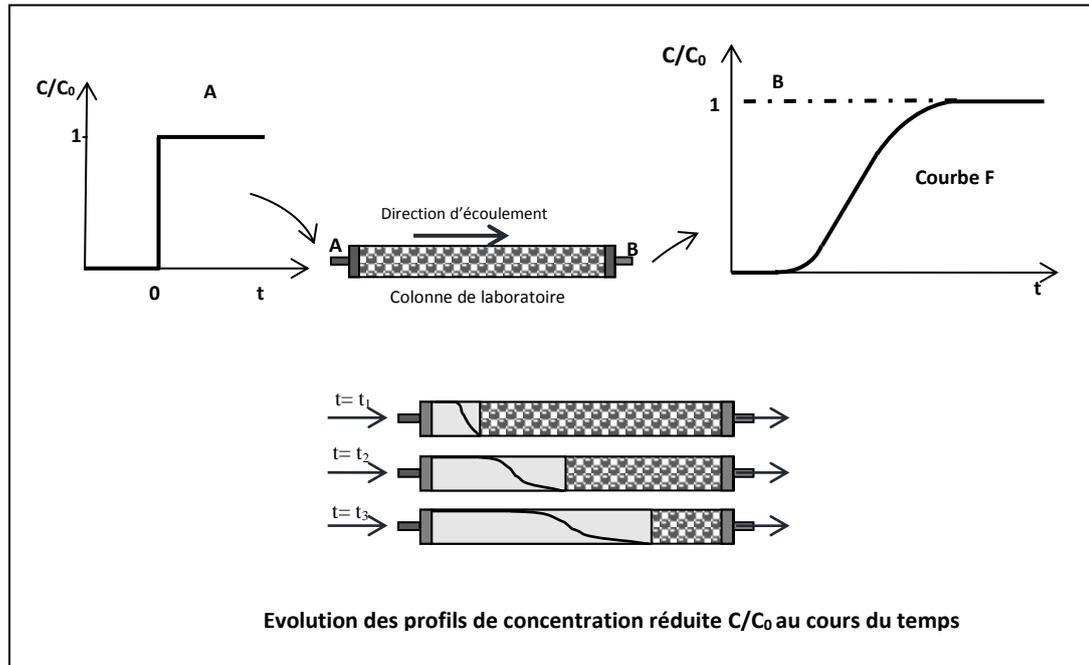


Figure I.2. Courbe de percée d'éluion : réponse à injection-impulsion et évolution du panache du traceur au sein de la colonne.

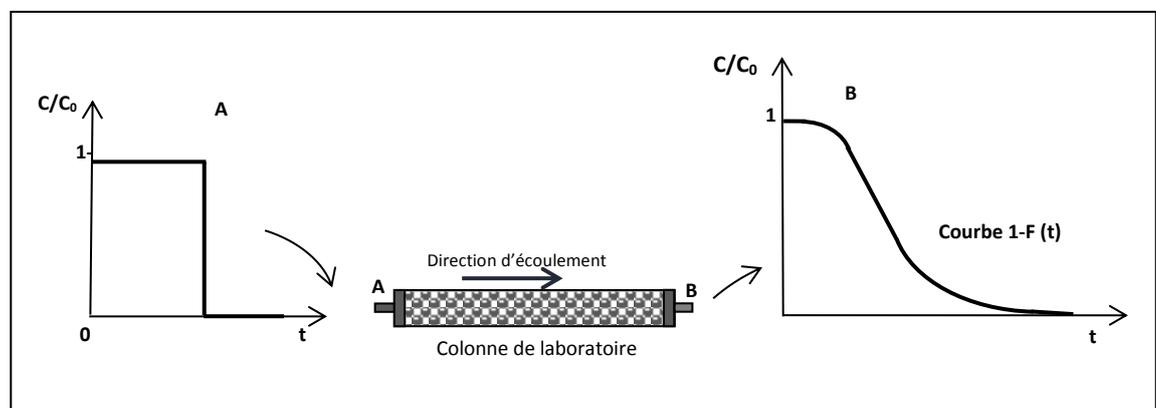
### ***Injection continue (échelon et purge échelon)***

En faisant passer instantanément la concentration du soluté d'une valeur nulle à une valeur  $C_0$  (échelon positif) ou encore faire chuter la concentration de  $C_0$  à la concentration nulle (purge-échelon), la courbe obtenue est une courbe cumulative donnant  $C/C_0$  en fonction de temps (figure I.3).



**Figure I.3.** Courbe de percée frontale : réponse à une injection **échelon** et évolution des profils de concentration à l'intérieur de la colonne.

Le passage de la concentration  $C_0$  à la concentration nulle (purge échelon) donne une courbe telle que représentée en figure I.4.



**Figure I.4.** Réponse à une à une injection **purge-échelon**.

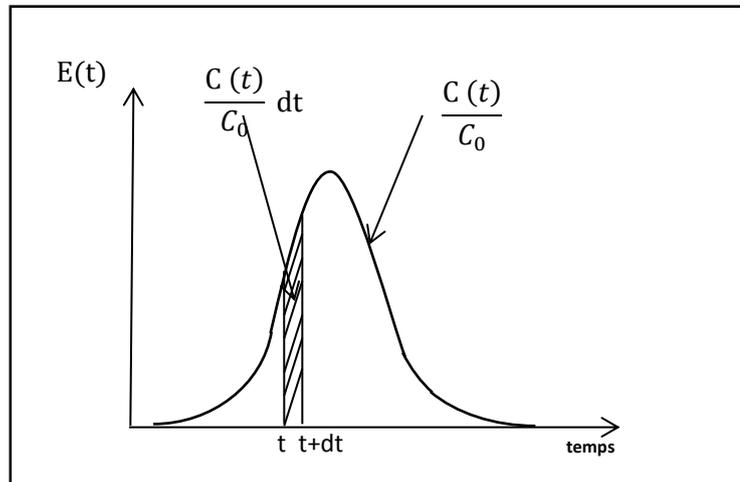
### I.2.2. Concept de la distribution des temps de séjour

Les expériences en colonne reposent essentiellement sur l'analyse de la courbe de percée dont l'interprétation fine requiert une explication à l'échelle microscopique ou moléculaire (**Rusch, 2010**) de la déformation du signal d'entrée d'un soluté. Cette explication consiste à identifier les processus qui se produisent lors du passage des molécules d'un soluté dans la colonne. La théorie de la chromatographie éluto-frontale permet en effet de décrire les interactions entre un soluté en phase liquide et un milieu poreux (**Schweich and Sardin, 1981**). Grâce à la théorie de la chromatographie éluto-frontale, la déformation du signal d'entrée d'un adsorbat, conséquence des différents processus, peut être comparée à la déformation du signal d'entrée d'un soluté inerte (traceur de l'eau) afin justement de déterminer les effets respectifs des différents processus : advection, dispersion hydrodynamique, interaction, transferts entre phases...

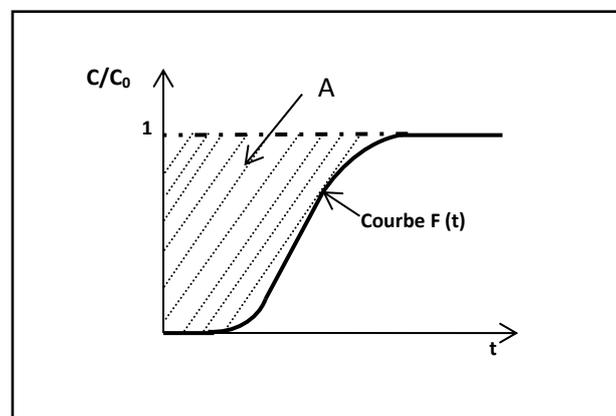
En réalité, la courbe de percée n'est rien d'autre qu'une distribution des temps de séjour. Celle-ci marque la trajectoire et le séjour d'une molécule à l'intérieur de la colonne (ou tout autre milieu, voire réacteur). Le principe est utilisé aussi bien pour une molécule suivant les mêmes chemins que le liquide en écoulement (généralement l'eau), c'est-à-dire une molécule d'un traceur de l'eau, que pour une molécule interagissant avec le milieu et donc présentant un retard par rapport au liquide en écoulement (un traceur interactif). L'interaction pourrait être chimique ou non dont l'adsorption. Plus précisément, la distribution des temps de séjour n'est qu'une distribution statistique des temps individuels de séjour des molécules, dont la signification dépend du type d'injection (**Villermoux, 1993**).

Pour une injection impulsion, la mesure de la concentration du traceur dans le fluide sortant  $C(t)/C_0$  permet de tracer la fonction  $E(t)$ . A l'instant  $t$ ,  $E(t)$  représentant la fraction de débit sortant entre le temps  $t$  et  $t+dt$  et contenant les molécules de traceur ayant séjourné entre  $t$  et  $t+dt$  dans le milieu (figure I.5). Statistiquement,  $E(t)$  est une fonction de densité de probabilité qui définit à l'instant  $t$  la probabilité qu'a une particule élémentaire de fluide de séjourner dans le système pendant une durée comprise entre  $t$  et  $t+dt$  (**Molinari, 1976; Villermoux, 1993**). Pour une injection échelon, la mesure  $C(t)/C_0$  donne lieu à la fonction  $F(t)$  qui représente à un instant  $t$  la fraction de molécules ayant séjourné dans le milieu durant une période inférieure ou égale à  $t$  (figure I.5). Cette

fonction est une distribution de probabilité des temps de séjour. C'est une fonction statistique cumulative, qui n'est rien d'autre que la fonction intégrale de la fonction densité de probabilité  $E(t)$  (Schweich and Sardin, 1981; Villermaux, 1993).



**Figure I.5.** Distribution des temps de séjour : fonction densité de probabilité  $E(t)$ .



**Figure I.6.** Distribution cumulative des temps de séjour  $F(t)$ .

La fonction  $E(t)$  est définie comme suit (Sardin et al., 1991) :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t)}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (\text{I. 1})$$

Etant une fonction densité de probabilité, la fonction  $E(t)$  vérifie :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{I. 2})$$

La courbe F(t) est l'intégral de la fonction E (t) :

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (\text{I. 3})$$

Les courbes E(t) et F(t) sont exploitées en termes de moments statistiques :

➤ le moment d'ordre n :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (\text{I. 4})$$

➤ le moment centré d'ordre n

$$\mu'_n = \int_0^t (t - t_s)^n E(t) dt \quad (\text{I. 5})$$

Par définition, le moment d'ordre 0 est égal à 1. En pratique, les moments les plus intéressants sont le moment d'ordre 1 ( $\mu_1$ ), qui représente le temps de séjour moyen ( $t_s$ ), et le moment centré d'ordre 2 ou variance  $\sigma^2$ , qui caractérise la dispersion de la distribution autour du temps de séjour moyen : c'est l'étalement de la courbe. Enfin, la variance réduite,  $\sigma'^2$ , est également intéressante. Elle représente la dispersion de la courbe lorsqu'elle est tracée en fonction du temps rapporté au moment d'ordre un (**Sardin, 1998**).

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt = A \quad (\text{I. 6})$$

$$\mu_2 = 2 \int_0^{\infty} t \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (\text{I. 7})$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (\text{I. 8})$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\mu_1^2} \quad (\text{I. 9})$$

Pour des courbes de percées symétriques, les valeurs des temps de séjour moyen ( $t_s$ ) et de variance  $\sigma^2$  peuvent être estimées graphiquement (figure I.7) :

$$\langle t_s \rangle = t_{0.5} \quad (\text{I.10})$$

$$\sigma^2 = \frac{\Delta t^2}{2\pi} \quad (\text{I.11})$$

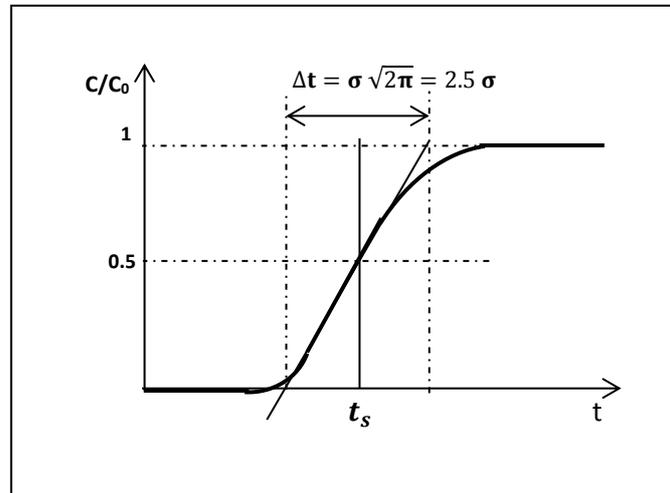


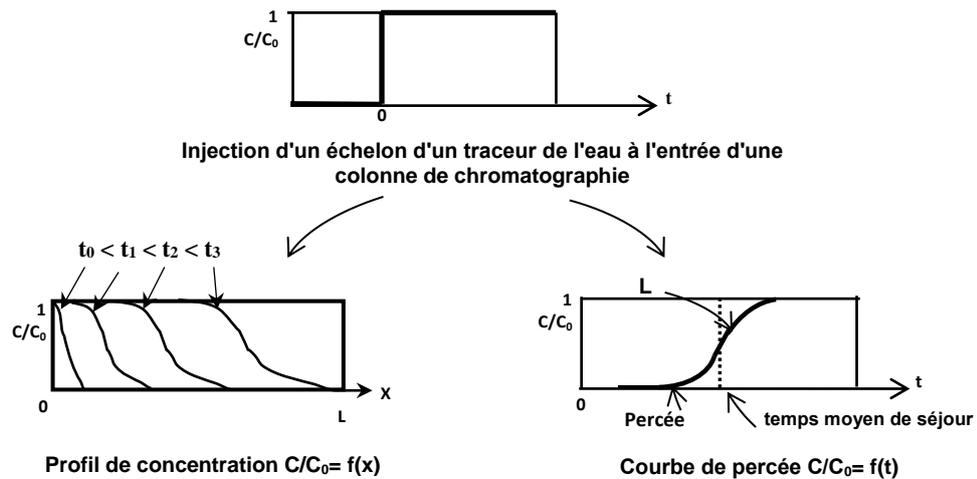
Figure I.7. Représentation d'une courbe de percée symétrique.

### I.3. Interprétation de la courbe de percée

#### I.3.1. Evolution d'un traceur à l'intérieur d'un lit fixe : Profil des concentrations

La détermination expérimentale d'une courbe de percée est soumise aux hypothèses et conditions suivantes (Molinari, 1976; Sardin, 1998) :

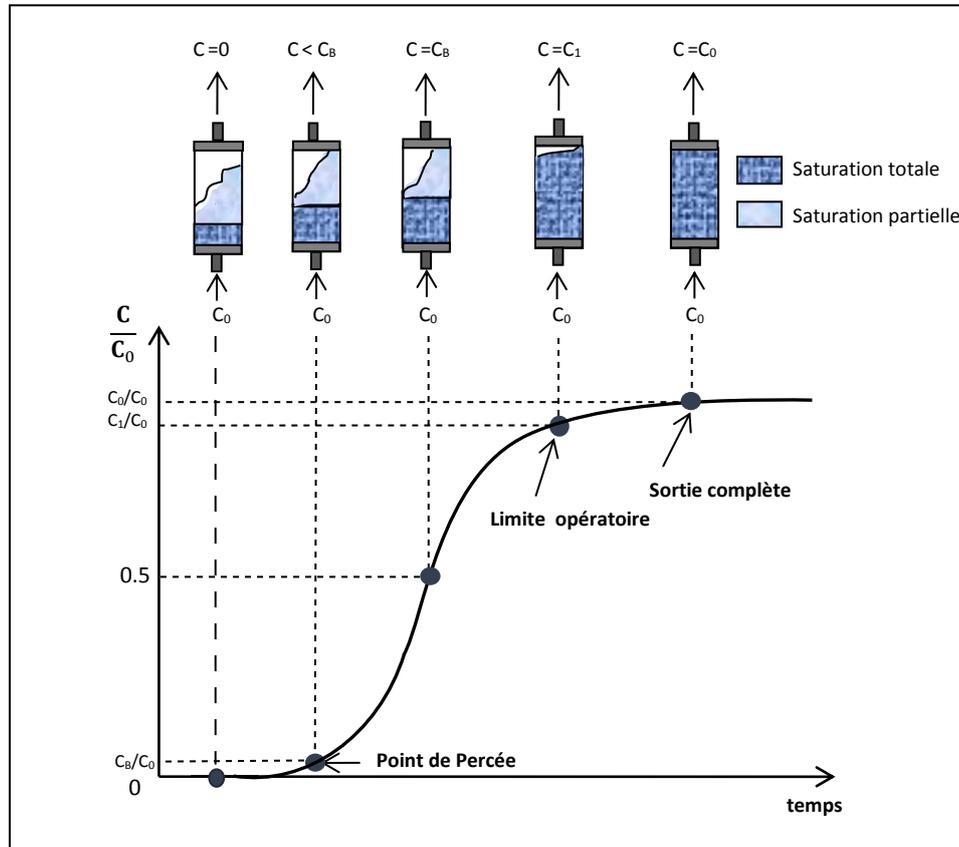
- ✓ Le soluté doit être présent dans le milieu à des concentrations faibles et donc sa sensibilité de détection, à la sortie de la colonne, doit être la plus grande possible ;
- ✓ L'écoulement du liquide porteur est permanent ;
- ✓ L'écoulement se fait par advection forcée, à l'aide d'une pompe, sans mélange en retour ;
- ✓ Le milieu ne se modifie pas aléatoirement au cours de temps.
- ✓ obtenue est une courbe cumulative donnant  $C/C_0$  en fonction de temps (figure I.8) (Coulson, 2002).



**Figure I.8.** Evolution d'un traceur à l'intérieur d'une colonne.

Durant son déplacement, le liquide porteur entraîne l'onde d'adsorbat qui pendant le mouvement global le long de la colonne migre de la phase liquide vers la phase solide. Ce processus d'équilibre d'adsorption se déploie couche par couche, de l'entrée jusqu'à la sortie. Il en résulte dans la phase solide successivement des zones saturées en adsorbat, des zones partiellement saturées et des zones encore exemptes d'adsorbat. Au voisinage des zones saturées, le fluide qui arrive préserve la concentration initiale en adsorbat, moins le solide est saturé, plus le fluide avoisinant lui cède de l'adsorbat et donc voit sa concentration diminuer. Ainsi, le panache d'adsorbat dans le fluide décrit une courbe en fonction de la position au sein de la colonne, appelée profil des concentrations. Ce profil avance progressivement dans le milieu et en avançant, soit il raidit, soit il s'étale selon les mécanismes de transport et de transfert. La zone de saturation partielle est appelée la zone de transfert de masse (ZTM). L'adsorption se fait dans cette zone qui se déplace dans le lit avec le temps. A la sortie de la colonne, tant que la dernière couche de solide est exempte d'adsorbat, le fluide sortant est à la concentration nulle. Plus la zone de saturation partielle avance, plus la concentration du fluide sortant en adsorbat augmente, jusqu'à saturation de la dernière couche du milieu. Le fluide sortant sera alors à la concentration d'injection. L'évolution temporelle de la concentration dans le fluide sortant décrit une sorte de sigmoïde : c'est la courbe de percée.

Sur la figure (I.9), une forme générale d'une courbe de percée est présentée ainsi que les différentes étapes de saturation de la colonne.



**Figure I.9.** Caractéristiques d'une courbe de percée.

L'interprétation d'une courbe de percée met en évidence les caractéristiques suivantes :

- **Le point de percée,  $t_b$  :** C'est le début de percée (le temps au point de début de la montée de la courbe de percée) à partir duquel on détecte du soluté en sortie de la colonne avec une concentration  $C_B$ . En pratique, la percée correspond à la concentration réduite ( $\frac{C_B}{C_0}$ ) égale à 0.1. Ce point en procédé correspond à point de l'arrêt de débit de l'effluent à traiter. Un autre cycle (ou opération) sera relancé après régénération de la colonne.
- **Le point de la limite opératoire,  $t_e$  :** c'est le point à partir duquel la concentration de sortie atteint la limite fixée par l'utilisateur ( $C_1$ ) ; le lit est alors presque saturé ( $\frac{C_1}{C_0} = 0.95$ ).

- **La longueur de la zone de transfert de masse (ZTM) :** comme la cinétique d'adsorption n'est pas instantanée, il n'y a pas une limite claire entre la zone d'adsorbant saturée et non saturée. En fait, l'équilibre se réalise dans une zone plus ou moins large de la colonne, nommée zone de transfert de masse (ZTM) présentée à la figure I.9 (zone de la saturation partielle) (Worch, 2012). Plus cette zone est courte devant la longueur du lit, plus vite l'équilibre d'échange est atteint, plus la courbe de percée est raide et plus le procédé d'adsorption est efficace.

La longueur de la zone de transfert de masse peut être calculée par la relation suivante :

$$ZTM = H \left( \frac{t_e - t_b}{t_e} \right) \quad (I.12)$$

H : hauteur du lit-fixe (L).

- **Le temps moyen de séjour,  $\mu_1$  ou  $t_s$  :** la concentration de sortie atteint une valeur de  $0.5 C_0$  ( $\frac{C}{C_0} = 0.5$ ) pour une courbe de percée symétrique.
- **La quantité de soluté retenue à l'équilibre,  $q_e$  :** lorsque le lit est totalement saturé, on peut déduire la quantité retenue dans la colonne à partir de la courbe de percée par la relation suivante (Sardin, 1998) :

$$q_e = \frac{QC_0 \int_0^{t_{sat}} \left( 1 - \frac{C(t)}{C_0} \right) dt}{m_{lit}} \quad (I.13)$$

Où :

$q_e$  : La quantité du soluté retenue par le milieu poreux rapportée à l'unité de masse du milieu (M/M) ; Q : le débit d'alimentation (L<sup>3</sup>/T) ;  $m_{lit}$  : la masse du lit (M) et  $t_{sat}$  : le temps de la saturation de la colonne qui correspond au point d'équilibre ( $\frac{C}{C_0} = 1$ ).

- **La performance de la colonne, ou encore l'efficacité, (R%) :** elle est exprimée en considérant les temps correspondant aux concentrations ci-après :  $t_s$  et  $t_e$  :

$$R \% = \left( \frac{q_{total}}{m_{total}} \right) 100 = \left( \frac{t_s}{t_e} \right) 100 \quad (I.14)$$

Où :

$q_{total}$  (M) est la quantité totale du soluté adsorbée et  $m_{total}$  (M) est la masse totale du soluté injecté dans la colonne. Pour une concentration initiale  $C_0$  (M/L),  $q_{total}$  et  $m_{total}$  sont calculées par les relations (I.15) et (I.16) respectivement (**Ramirez and da Silva, 2007**) :

$$q_{total} = C_0 Q t_s \quad (I.15)$$

$$m_{total} = C_0 Q t_e \quad (I.16)$$

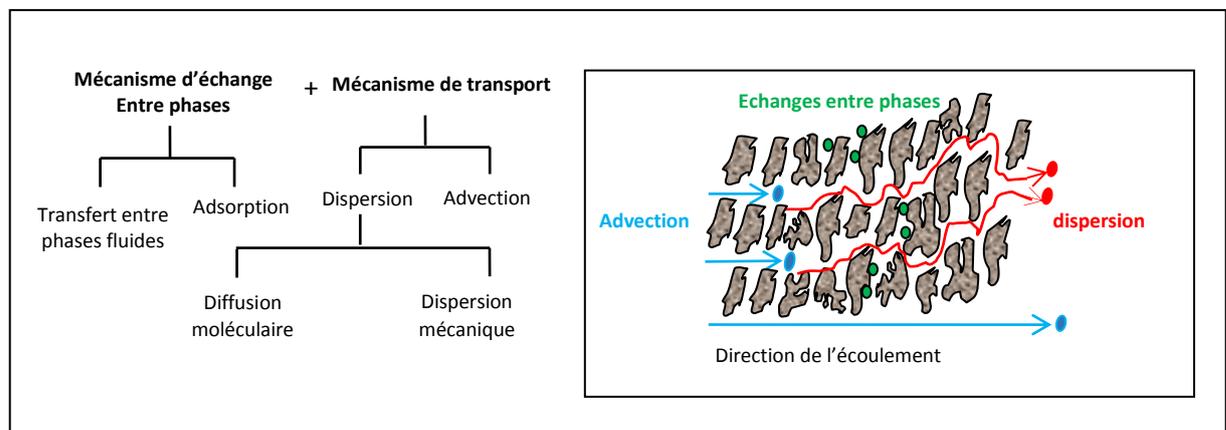
- **La concentration du soluté à l'équilibre,  $C_e$**  : est calculée à partir de la relation suivante (**Aksu and Gönen, 2004**) :

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{Q t_e} = C_0 \left( \frac{t_e - t_s}{t_e} \right) \quad (I.17)$$

L'isotherme d'adsorption en colonne est obtenue, en portant  $q_e$  en fonction de  $C_e$  (**Ouvrard et al., 2002**).

### I.3.2. Processus responsables de la déformation du signal d'entrée

L'évolution du profil de concentration indiquée ci-dessus est due à deux grandes catégories de mécanismes (figure I.10) : les processus macroscopiques, en l'occurrence de transport par le fluide porteur, et les processus microscopiques, c'est-à-dire, les échanges entre phases des molécules de soluté.



**Figure I.10.** Mécanismes responsables de la déformation du signal d'entrée.

Ces différents mécanismes sont directement liés à la structure et aux caractéristiques d'un milieu poreux.

- a) **La porosité** : C'est une grandeur physique, définie comme le rapport du volume de vide sur le volume total d'un milieu poreux considéré. Elle conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un soluté. Si  $V_0$  est le volume de vide, et  $V_T$  le volume total du milieu poreux, la porosité totale ouverte est définie par (Sardin, 1998) :

$$\varepsilon_T = \frac{V_0}{V_T} \quad (\text{I. 18})$$

La porosité est constituée de deux niveaux de pores de diamètre bien différents : les interstices entre les grains (ou les agrégats) dite porosité externe ( $\varepsilon_{ext}$ ), et la porosité propre aux grains ou aux agrégats dite porosité intragranulaire  $\varepsilon_{int}$ .

La porosité interne,  $\varepsilon_{int}$ , est la fraction de volume de vide de l'agrégat même ou du grain au volume de même agrégat ou grain. Elle est reliée à la masse volumique du matériau par (Coulson, 2002) :

$$\varepsilon_{int} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho (1 - \varepsilon_{ext})} \quad (\text{I. 19})$$

Avec :

$\rho$  : Masse volumique réelle du matériau ( $M/L^3$ ).

$\rho_{app}$  : Masse volumique apparente du lit :  $\rho_{app} = \rho_p (1 - \varepsilon_{ext})$ .

$\rho_p$  : Masse volumique de la particule :  $\rho_p = \rho (1 - \varepsilon_{int})$ .

La loi empirique suivante permet de relier la porosité interne au rayon moyen des pores ( $\bar{r}$ ; L) et à la surface spécifique des pores ( $\omega$  ;  $L^2/M$ ) :

$$\varepsilon_{int} = \frac{\omega \cdot \rho_p \cdot \bar{r}}{3} \quad (\text{I. 20})$$

Différents types de porosité interne sont définies par rapport à la taille des pores. Le tableau ci-dessous représente les différents types de pores selon leurs diamètres.

On estime que les macropores ou encore, à un certain degré, les mésopores sont accessibles à la phase fluide alors que les micropores sont considérés comme faisant partie de la phase solide proprement dite, c'est-à-dire non accessibles par le fluide, voire constituant le siège de l'adsorption proprement dite (les sites actifs).

**Tableau I.1.** Différentes tailles de pores de grains constituant un milieu poreux.

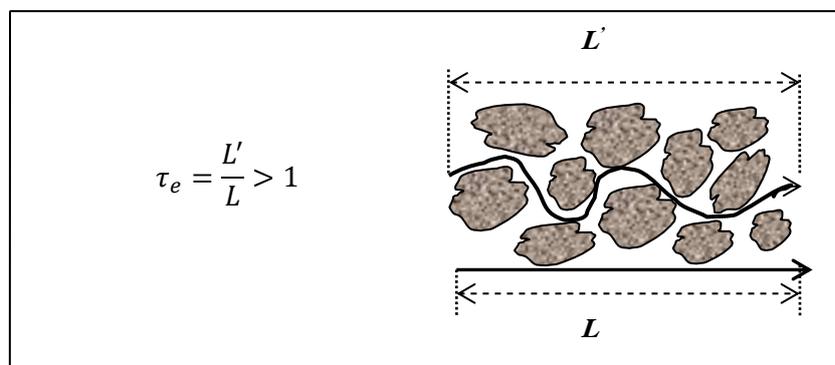
Type du pore	Micropores	Mésopores	Macropores
Diamètres	2 nm	entre 2 et 50 nm	supérieur à 50 nm

La porosité externe est le siège des phénomènes de transport, c'est-à-dire, la porosité ou encore la fraction de volume du lit ouverte à l'écoulement. Elle est liée à la porosité totale par la relation ci-après (Dullien, 2012) :

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{\text{ext}} + (1 - \varepsilon_{\text{ext}})\varepsilon_{\text{int}} \quad (\text{I. 21})$$

- b) **Tortuosité** ( $\tau_e$ ) : Elle est souvent définie comme le rapport de la longueur réelle ou totale ( $L'$ ) du chemin parcouru par une particule de fluide dans un milieu poreux, à la longueur de ce milieu poreux ( $L$ ) qui représente la distance linéaire entre l'entrée et la sortie.

La tortuosité dépend fortement de la porosité du milieu poreux et aussi du diamètre des particules du solide (Sahimi, 2011). Le schéma suivant (figure I.11) représente clairement la tortuosité du milieu poreux :



**Figure I.11.** Représentation de la tortuosité des pores d'un milieu poreux.

- c) **Granulométrie du milieu poreux** : une analyse granulométrique (courbe granulométrique cumulative) permet de classer quantitativement les milieux poreux et de calculer les paramètres granulométriques à savoir : le diamètre moyen (efficace) et le coefficient d'uniformité.
- d) **Surface spécifique** : c'est le rapport de la surface réelle d'un solide à sa masse. On peut la considérer comme une grandeur de mesure du pouvoir d'adsorption de différents adsorbants industriels (Dullien, 2012).

### I.3.2.1. Mécanismes de transport

Le transport d'un soluté dans un milieu poreux est la résultante de deux processus, le premier est l'advection, exprimée par le déplacement de chaque molécule d'un soluté à la vitesse moyenne du mouvement de l'eau, et le deuxième est la dispersion, qui tend à déplacer les molécules aussi bien dans le sens longitudinal de l'écoulement que dans des directions transversales (figure I.10).

#### I.3.2.1.1. Transport par advection

Le transport advectif résulte de l'entraînement du soluté par le mouvement global de l'eau. En l'absence d'autres processus, l'advection confère aux solutés la même vitesse moyenne que celle de l'eau. Le flux advectif du soluté s'exprime par :

$$F_x = u C \quad (I. 22)$$

Avec :

C : concentration du soluté ( $M/L^3$ ).

u: vitesse d'advection ( $L/T$ ), c'est le rapport entre la longueur moyenne parcourue par élément de fluide et le temps de parcours.

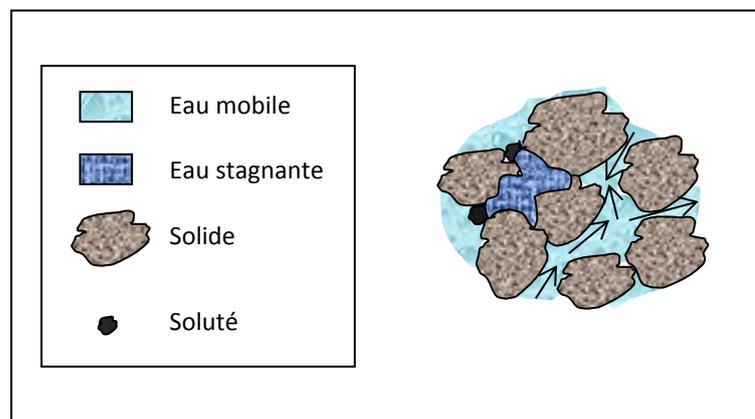
Le temps moyen de parcours dans ce cas est égal au temps de séjour moyen  $t_s$ . Ce dernier permet ainsi de calculer la porosité totale par (Sardin, 1998) :

$$\varepsilon_T = \frac{Q t_s}{V_T} \quad (I. 23)$$

Où :

$Q$  : débit d'écoulement ( $L^3/T$ ) ;  $t_s$  : temps de séjours moyen (T) ;  $V_T$  : volume total du lit ( $L^3$ ).

L'advection peut être altérée par la présence de zones de fluide stagnant, en particulier lorsque les agrégats ou le remplissage ne sont pas réguliers. En présence d'une phase stagnante qui peut piéger une partie du fluide censé être en écoulement (figure I.12), une fraction seulement de la porosité est occupée par le fluide mobile. On définit alors la fraction de volume de fluide mobile rapporté au volume total ( $\theta_m$ ) et la fraction de volume de ce même fluide mais immobile, rapporté au volume total ( $\theta_{im}$ ).



**Figure I.12.** Répartition de fluide en milieu poreux saturé.

En présence d'eau stagnante ou immobile (milieu insaturé), on a la relation (Sardin, 1998) :

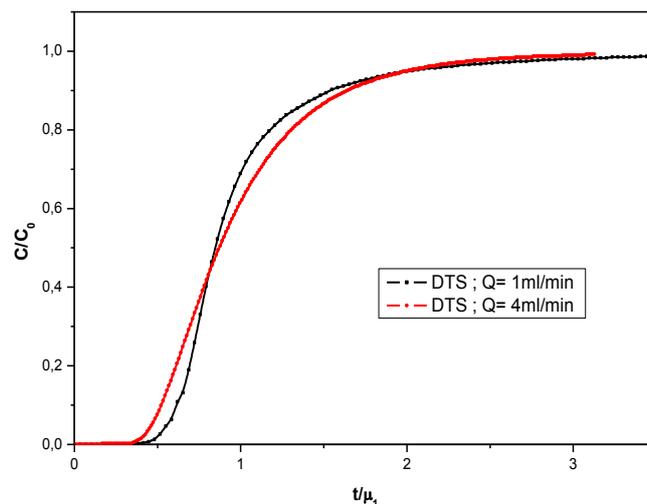
$$\theta_m + \theta_{im} = \frac{V_a}{V_T} < \frac{V_0}{V_T} \quad (I.24)$$

Où :  $V_a$  est le volume accessible à l'eau.

Dans le cas particulier du milieu saturé :

$$\theta_m + \theta_{im} = \varepsilon_T = \frac{V_a}{V_T} = \frac{V_0}{V_T} \quad (I.25)$$

En milieu saturé, la zone de fluide immobile est en générale située dans l'agrégat et dans la couche limite qui entoure cet agrégat (Sardin, 1998). Ce processus peut être mis en évidence par une importante influence du débit sur la courbe de percée d'un traceur de l'eau représentée en fonction du temps rapporté au moment d'ordre 1 (figure I.13). Ceci se traduit simplement par une augmentation de la variance réduite  $\sigma^2$  (Villermaux, 1993).



**Figure I.13.** L'influence du débit sur la courbe de percée d'un traceur de l'eau (KCl dans un milieu de charbon actif) représentée en fonction de  $t/\mu_1$ .

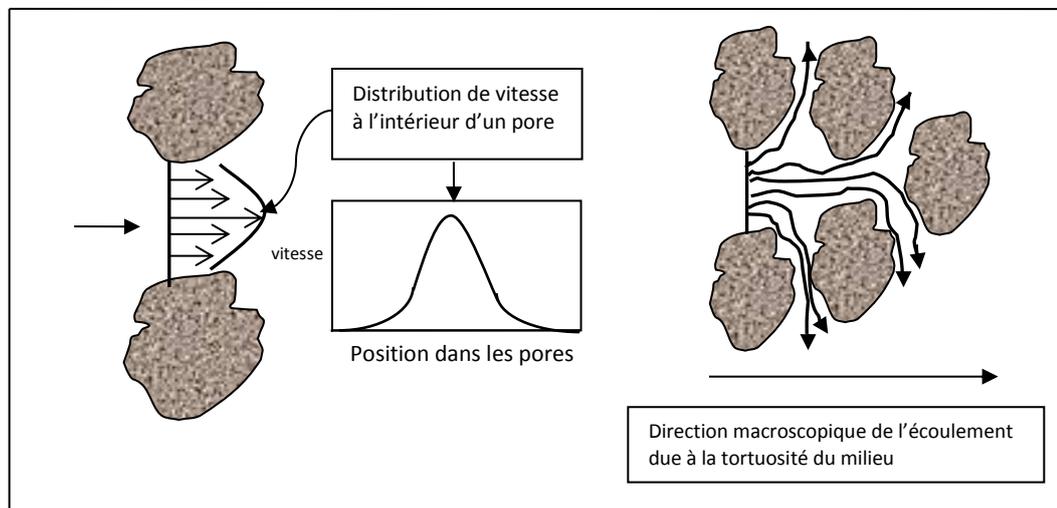
### I.3.2.1.2. La dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique est un terme utilisé pour inclure à la fois deux processus, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique dans un milieu poreux.

#### ➤ La dispersion cinématique (mécanique)

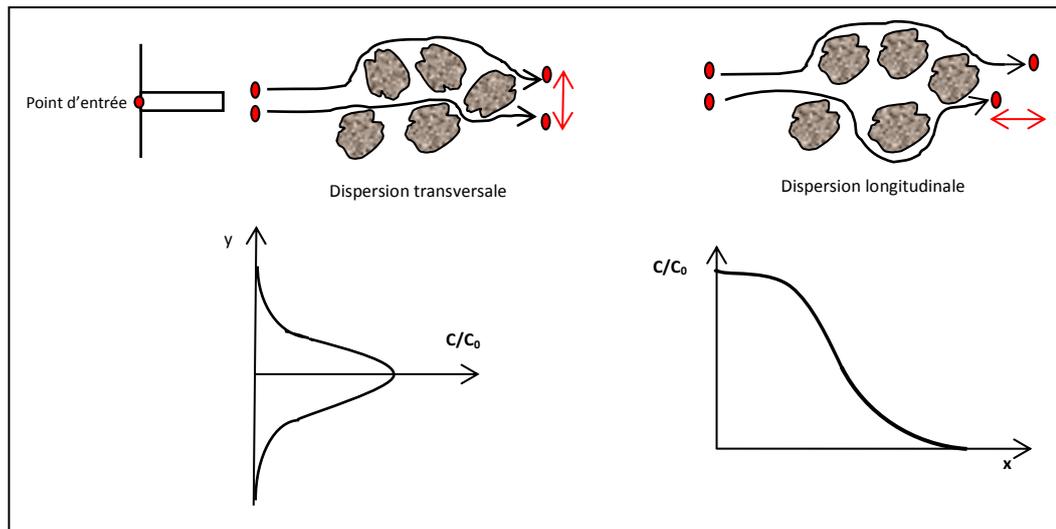
La dispersion mécanique (longitudinale et transversale) est le processus de mélange mécanique qui a lieu dans les milieux poreux suite au mouvement des fluides à travers l'espace poreux au cours du transport advectif. Elle est due au gradient de la vitesse d'écoulement causé par le contournement des particules solides par les molécules du fluide, en raison également de la répartition des voies d'écoulement au sein du milieu poreux. La dispersion est donc directement liée à la tortuosité du milieu dans la direction de l'écoulement du soluté.

Elle dépend également de l'hétérogénéité de distribution des vitesses d'écoulement au niveau microscopique (au sein d'un même pore et d'un pore à l'autre) (Bear, 2013). Ainsi, comme la vitesse moyenne de propagation varie d'un pore à l'autre, les molécules de soluté ne se déplacent pas à la vitesse moyenne de l'écoulement de l'eau en raison de la grande variation des dimensions et des longueurs de pores. Le fluide se déplace plus rapidement aux centres des pores en raison de frictions faibles (pas de résistance des parois), mais la vitesse de déplacement est ralentie le long des parois où les frictions sont les plus grandes (due à la viscosité du fluide). Ainsi, la dispersion mécanique provoque l'étalement de l'onde de soluté et entraîne la dilution des concentrations (figure I.14).



**Figure I.14.** Principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux.

La dispersion longitudinale représente la dispersion dans le sens du mouvement, les chemins parcourus ne sont pas droits. En raison du contournement des grains, les chemins s'évalent dans des directions perpendiculaires à celle de l'écoulement (dans le sens transversal). La dispersion transversale est plus faible que la dispersion longitudinale. La figure (I.15) représente la dispersion longitudinale et la dispersion transversale.



**Figure I.15.** Représentation de la dispersion transversale et la dispersion longitudinale.

### ➤ La diffusion moléculaire

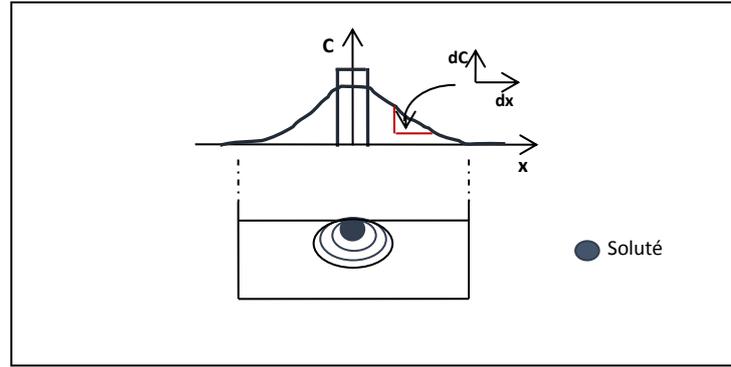
Le processus de diffusion moléculaire dans les pores est un phénomène physique indépendant de la vitesse du fluide, il est dû à l'agitation des molécules transportées au sein du fluide. Ce mouvement est provoqué par les gradients de concentrations pouvant avoir lieu dans toutes les directions (figure I.16). Ainsi, même en absence d'écoulement, les solutés diffusent des zones à fortes concentrations vers celles à faibles concentrations. Dans ces conditions, la diffusion moléculaire suit la loi de Fick.

Le flux s'écrit selon la direction  $x$  comme suit (première loi de Fick) :

$$F_x = -D_d^{\text{mol}} \frac{dC}{dx} \quad (\text{I. 26})$$

Où :

$D_d^{\text{mol}}$  : Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le liquide en absence du solide ( $L^2/T$ ), ses valeurs en eau claire varient, selon les espèces, de  $10^{-9}$  à  $2 \cdot 10^{-9}$   $m^2/s$ .



**Figure I.16.** Représentation de la diffusion d'un soluté dans un liquide pur.

Le coefficient de diffusion dans les milieux poreux est inférieur à celui dans un liquide pur en raison des forces de friction avec les parois des grains. On utilise un coefficient de diffusion qui tient compte la tortuosité du milieu. Ce coefficient est défini comme suit :

$$D_d^* = \frac{D_d^{\text{mol}}}{\tau_e} \quad (\text{I. 27})$$

Du fait que les pores n'occupent pas tout le solide ( $\varepsilon \neq 1$ ) et qu'ils ne soient pas verticaux, le coefficient de diffusion apparent du soluté dans le solide poreux n'est pas égale au coefficient de diffusion moléculaire ( $D_d^{\text{mol}}$ ). On parle de coefficient de diffusion effectif ( $D_d^{\text{eff}}$ ) défini comme suit (**Sardin, 1998**) :

$$D_d^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau_e} D_d^{\text{mol}} \quad (\text{I. 28})$$

Le coefficient de diffusion effectif augmente avec l'augmentation de la porosité et diminue avec l'augmentation de la tortuosité.

Le flux de diffusion dans les milieux poreux s'écrit, selon la première loi de Fick, comme suit :

$$F_x = -D_d^* \varepsilon \frac{dC}{dx} = -D_d^{\text{eff}} \frac{dC}{dx} \quad (\text{I. 29})$$

### ➤ Dispersion hydrodynamique

C'est la résultante de la dispersion mécanique et de la diffusion moléculaire aussi bien dans le sens longitudinal  $D_L$  que dans le sens transversal  $D_T$  :

$$D_L = D'_L + D_d^{\text{mol}} \quad (\text{I.30})$$

$$D_T = D'_T + D_d^{\text{mol}} \quad (\text{I.31})$$

Où :

$D'_L = \alpha_L u$  : Coefficient de dispersion cinématique longitudinal dans le sens de l'écoulement ;

$D'_T = \alpha_T u$  : Coefficient de dispersion cinématique transversale dans les deux directions perpendiculaires à l'écoulement ;

Où :

$\alpha_L$  et  $\alpha_T$  sont la dispersivité longitudinale et la dispersivité transversale respectivement.

La contribution du coefficient de diffusion moléculaire dans l'expression du coefficient de dispersion hydrodynamique peut être évaluée à l'aide de nombre adimensionnel, le nombre de Péclet (Pe) (**Hunt and Skinner, 2008**). Il représente le rapport de deux termes caractéristiques : celui du transfert par convection et celui du transfert par diffusion. Il est égal au produit du nombre de Reynolds par le nombre de Schmidt :

$$Pe = \frac{u d_p}{D_d^{\text{mol}}} = Re \cdot Sc \quad (\text{I.32})$$

Lorsque  $5 \leq Pe \leq 10^5$ , le coefficient de dispersion hydrodynamique devient prépondérant, il augmente linéairement en fonction de la vitesse moyenne des grains et de la dispersivité. D'après (**Kutílek and Nielsen, 1994**), le terme de diffusion moléculaire devient négligeable devant la dispersion cinématique. On peut calculer le coefficient de dispersion hydrodynamique (**Bear, 2013**) selon :

$$D_L = \alpha_L u \quad (\text{I.33})$$

On définit aussi le nombre de Péclet dynamique des particules en fonction de la dispersion comme suit :

$$Pe'_p = \frac{u d_p}{D_L} \quad (I.34)$$

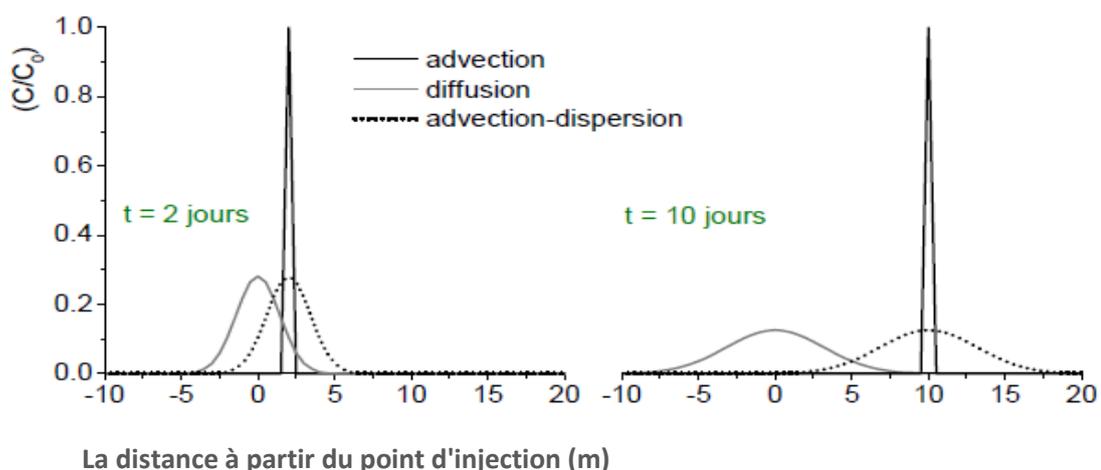
Théoriquement, Villiermaux (**Villiermaux, 1993**) a mentionné que ce nombre est égal à 0.5 pour les grains sphériques. Dans le cas des milieux physiquement homogènes, la dispersivité est environ quatre fois le diamètre moyen des grains de milieu poreux (**Pivovarov 2005**) :

$$D_L = 4 d_p u \quad (I.35)$$

### I.3.2.1.3. Effets respectifs des mécanismes transport sur la déformation du signal d'entrée d'un soluté

La figure ci-dessous montre les effets de principaux processus du transport (advection, diffusion moléculaire et dispersion) sur la répartition spatiale d'un panache à un instant donné (**De Marsily, 1994**). Si l'advection conserve la forme du signal d'entrée avec un retard, la diffusion et la dispersion mécanique tendent quant à elles à étaler le signal de sortie mais en préservant une distribution symétrique.

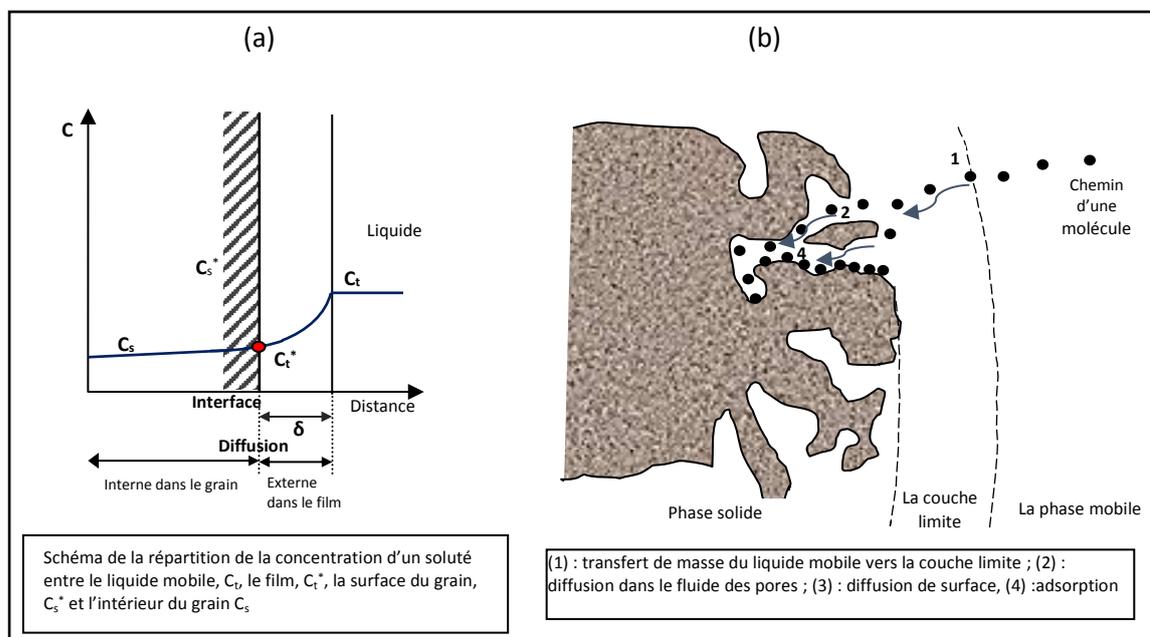
Lorsque l'advection est altérée par la présence d'une fraction de fluide interparticulaire immobile, le pic devient asymétrique avec un affaissement de son sommet et une précocité à gauche (**Sardin, 1998; Villiermaux, 1993**).



**Figure I.17.** Effet de principaux processus du transport sur la répartition spatiale d'un panache à un temps donné (la vitesse d'écoulement= 1m/j ; le coefficient de dispersion= 0.5 m<sup>2</sup>/j).

### I.3.2.2. Mécanismes de transfert entre phases

Le chemin parcouru par une molécule de traceur de l'eau est le même que celui d'une molécule du fluide porteur lui-même, c'est-à-dire influencé par les processus de transport cités ci-haut. Lorsqu'il s'agit d'un soluté susceptible de s'adsorber, le parcours de la molécule vers le site actif est régi par une succession d'étapes de transfert entre phases. La figure I.18 (a) décrit le chemin emprunté par une molécule d'adsorbat en quatre étapes typiques. La première représente la migration à travers une pellicule de fluide immobile à la surface d'adsorbant. Le soluté subit un transfert de la phase de fluide mobile (en écoulement), à travers le fluide immobile de la couche limite entourant le solide, vers la surface de l'adsorbat en phase fluide. La deuxième étape consiste en la diffusion à travers le fluide immobile au sein des espaces intra particulaires (les macropores, voire les mésopores). La troisième étape concerne la diffusion intra particulaire dans les micropores. Celle-ci est souvent confondue avec la rétention par les sites actifs proprement dite. Enfin, la molécule subit la réaction chimique de surface de l'adsorbant et les groupements actifs de surface. La figure I.18 (b) représente la répartition de la concentration du soluté entre le liquide mobile et l'intérieur du grain.



**Figure I.18.** (a): *Etapes de transfert externe et interne (Sigg et al., 2001) et (b): Chemin de parcours d'un soluté de la phase liquide vers le site d'adsorption (Hand et al., 1983).*

Bien que toutes les étapes soient coexistantes en raison de la structure d'une particule de solide, ces étapes sont plus ou moins limitantes. Chaque étape est représentée par un temps caractéristique révélant sa vitesse moyenne de transfert. La comparaison des temps caractéristiques respectifs permet l'identification de la ou des étapes dominantes. Celles dont les temps caractéristiques sont les plus faibles sont considérées comme étapes d'équilibre physique et/ou chimique (**Sardin et al., 1991**). Les cinétiques correspondant aux différentes étapes sont estimées comme suit :

### I.3.2.2.1. La diffusion externe

La diffusion externe contrôle le passage de la molécule à la phase liquide au voisinage immédiat de la surface solide ou à l'entrée des macropores. En considérant un grain d'adsorbant sphérique et en supposant un gradient de transfert linéaire, le flux de matière qui traverse le film  $J_f$  s'écrit selon l'expression suivante (**McKay et al., 1984**):

$$J_f = \frac{D_d^{\text{mol}}}{\delta} (C_t - C_t^*) = k_f (C_t - C_t^*) \quad (\text{I.36})$$

Où :

$J_f$  : Flux de transfert de matière externe ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ).

$C_t$  et  $C_t^*$  sont la concentration en solution à l'instant  $t$  et à la surface du grain d'adsorbant ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), respectivement.

$\delta$  : Épaisseur du film externe (cm).

$D_d^{\text{mol}}$  : Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le fluide ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$k_f$  : Coefficient de transfert de masse externe (cm/s).

Afin de déterminer le coefficient de transfert de masse externe  $k_f$ , plusieurs corrélations semi-empiriques ont été établies. Celles-ci donnent la valeur de  $k_f$  en fonction du diamètre des particules d'adsorbant, du coefficient de diffusion moléculaire de l'adsorbat et de certaines propriétés physico-chimiques du solvant (viscosité, vitesse superficielle...). Les trois nombres adimensionnels, Reynolds (Re), Schmidt (Sc) et Sherwood (Sh) traduisent ces paramètres (**Villermoux, 1993**). Le coefficient de transfert de masse est alors exprimé comme suit :

$$k_f = \frac{Sh D_d^{mol}}{d_p} \quad (I. 37)$$

$$Sh = a Re^b c Sc^d \quad (I. 38)$$

$$Re = \frac{d_p \rho U}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_d^{mol}} \quad (I. 39)$$

Où :  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Selon les expressions ci-haut, l'épaisseur de la couche limite est inversement proportionnelle au coefficient de transfert externe, celui-ci dépendant de la vitesse d'écoulement à travers le nombre de Reynolds. Ceci explique en effet l'influence du débit d'écoulement sur la forme de la courbe de percée comme déjà mentionné pour le liquide inter granulaire immobile.

### I.3.2.2.2. La diffusion interne

En supposant que la phase solide se compose d'un solide poreux résultant de l'agrégation de petites particules entre lesquelles le fluide ne peut pas circuler par convection. Lorsque le soluté ne peut se fixer sur la surface de solide qu'en migrant dans le solide poreux par diffusion moléculaire (**Sardin et al., 1991**). En supposant que la particule d'adsorbant se comporte comme un milieu sphérique quasi homogène, ce processus est régi par la loi de Fick (**Villermoux, 1993**). Cependant, du fait que les pores n'occupent pas tout le solide et qu'ils ne soient pas rectiligne (tortueux), le coefficient de diffusion utilisé dans la loi de Fick est un coefficient apparent, dit coefficient de diffusion effective ( $D_d^{eff}$ ). Le flux de matière interne  $J_p$  s'écrit ainsi comme suit (**Baup, 2000; Sardin, 1998; Weber and Chakravorti, 1974**) :

$$J_p = -D_d^{mol} \frac{\varepsilon}{\tau_e} \left( \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) = -D_d^{eff} \frac{\partial C_s}{\partial r} \quad (I. 40)$$

Ainsi, la loi de Fick s'écrit pour un grain de solide poreux homogène :

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_d^{eff} \left( \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (I. 41)$$

Avec :

$C_s$ : Concentration dans la phase liquide immobile des pores et  $r$  la distance au centre du grain.

$C_p = \varepsilon_{int}C_s + \rho_{app}S$  : concentration locale en soluté dans la phase poreuse (**Sardin et al., 1991**).  $S$  est la concentration de soluté en phase solide proprement dite (masse/masse).

### I.3.2.2.3. La cinétique chimique

Le transfert externe et le transfert interne sont des étapes purement physiques. Ils ne mettent pas encore en jeu l'interaction proprement dite avec les sites actifs. La cinétique chimique est l'étape qui décrit la façon d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La diversité des réactions et des substances mises en jeu conduit à une très grande variété de lois de vitesses de réaction (**Sardin, 1998**).

La vitesse d'une réaction d'adsorption dépend de la nature des interactions entre le soluté et le solide. L'équilibre est atteint rapidement dans les processus physique (physisorption). Par contre, dans les processus chimique (chimisorption), il nécessite une grande énergie d'activation, la cinétique est donc lente (**DRIDI, 1997**).

Quand l'adsorption est lente, il faut introduire la vitesse d'adsorption selon une loi cinétique du premier ordre ou d'ordre plus élevée, basée sur un seul site ou plusieurs sites avec des constantes cinétiques différentes. La vitesse d'adsorption s'exprime par le produit des concentrations des espèces du milieu réactionnel (adsorbat-adsorbat). On introduit la notion de bilan stœchiométrique qui implique une molécule de soluté (A) et un site d'adsorption (s) (**Weber Jr et al., 1991**). Dans ce cas, l'espèce adsorbée se représente par  $As$  et la vitesse de réactions d'adsorption est donnée par la différence entre les vitesses d'adsorption et de désorption.



$$\Gamma_{Réa} = \Gamma_a - \Gamma_{de} \quad (I.43)$$

Avec :  $r_a$  et  $r_d$  sont les vitesses d'adsorption et désorption, respectivement.

Expérimentalement, si le processus d'adsorption est lent par rapport à la vitesse d'écoulement, le soluté et la phase adsorbée ne peuvent pas atteindre un équilibre. Dans ce cas, la réaction est décrite par un modèle cinétique. Ces modèles peuvent avoir un effet important sur la formulation mathématique de l'adsorption en colonne.

Au contraire, si le processus d'adsorption est rapide en comparaison avec la vitesse d'écoulement, le soluté va atteindre un équilibre avec la phase adsorbée, c'est-à-dire une vitesse ( $r_{\text{Réa}}$ ) nulle à l'équilibre (**Sardin, 1998**) ( $r_a - r_d = 0$ ). Dans ce cas, la réaction est décrite par d'un modèle d'équilibre.

#### **I.3.2.2.4. Equilibre d'adsorption**

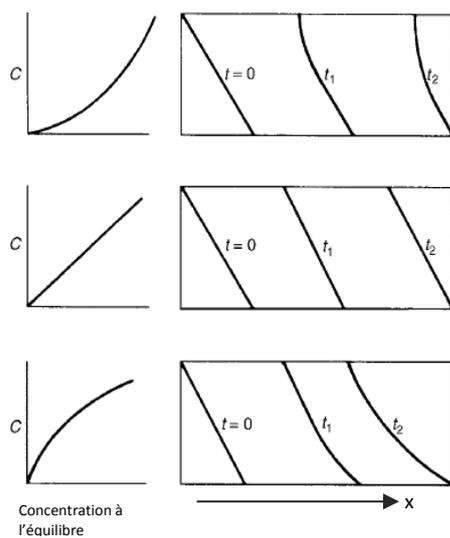
Lorsque le processus d'adsorption proprement dite est rapide devant l'écoulement du liquide porteur, l'équilibre thermodynamique est atteint et l'adsorption est représentée par une loi de répartition à l'équilibre des molécules d'adsorbat entre phase fluide (immobile à l'intérieur de la particule) et les sites actifs. Cette loi est appelée isotherme d'adsorption. Plusieurs modèles, théoriques ou empiriques, ont été proposés pour décrire les équilibres thermodynamique d'adsorption. Les plus utilisés seront exposés dans le chapitre suivant. Il est cependant impératif de distinguer le processus d'adsorption favorable du processus défavorable. En effet, une adsorption favorable aura tendance à être d'autant plus favorable que la concentration initiale d'adsorbat en phase liquide est importante, tandis qu'une adsorption défavorable a tendance à être d'autant moins favorable que la concentration initiale d'adsorbat en phase liquide est importante (**Coulson, 2002**).

#### **I.3.2.3. Effets respectifs et couplés du transport/transfert/interaction sur profil de concentration et courbe de percée cumulative**

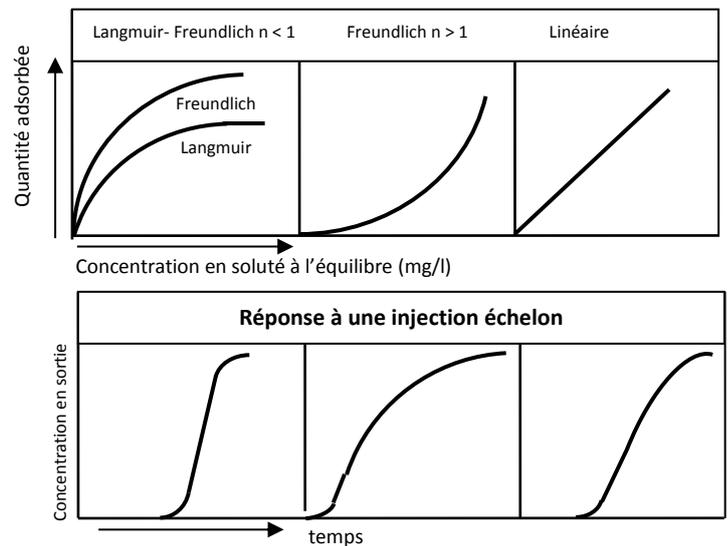
Les processus de transfert créent des disparités des vitesses de déplacement individuelles des molécules. Ces disparités créent des gradients de concentration supplémentaires et si la dispersion tend à étaler l'onde de soluté et donc la courbe de percée le plus souvent de manière symétrique, les processus de transfert quant à eux créent une dissymétrie du profil de concentration au cours du temps pendant son déplacement à l'intérieur de la colonne. Il en résulte également de ce fait une dissymétrie de la courbe de percée. Ainsi, une courbe cumulative qui perce précocement indique un

transfert externe limitant (en injection impulsion une longue traînée), alors qu'une courbe présentant une longue traînée avant la saturation (en injection impulsion une importante asymétrie de la courbe en cloche) indique une étape de diffusion intra particulaire limitante. Ces effets sont en fait additionnés à celui de la dispersion hydrodynamique et sont inclus dans l'étalement global de la courbe de percée représenté par la variance  $\sigma^2$  (Sardin et al., 1991).

Par ailleurs, lors d'une adsorption favorable, plus le liquide avance, plus les concentrations en phase liquide sont uniformes en raison de la rétention rapide. Ainsi, une adsorption favorable tend à réduire les gradients de concentrations et donc à réduire la dispersion aussi bien du profil que de la percée. En effet, un profil de concentration a tendance à se raidir au fur et à mesure qu'il avance dans le milieu. La courbe de percée est typiquement raide également. L'adsorption favorable s'oppose en fait à la dispersion. Au contraire, une adsorption défavorable aura comme effet de créer, en plus des gradients des concentrations dus au contournement des grains, des gradients supplémentaires en raison de la longueur de la zone de transfert de matière. Il en résulte que le profil de concentration est d'autant plus étalé qu'il avance dans le milieu. La courbe de percée est également visiblement étalée (Coulson, 2002) (figure I.19 et I.20).



**Figure I.19.** Le profil de concentration dans une colonne en fonction de la forme de l'isotherme (Coulson, 2002).



**Figure I.20.** réponses des injections échelon en fonction de la forme de l'isotherme d'adsorption (Sardin, 1998).

#### I.4. Modélisation de l'adsorption en colonne : L'équation d'advection-dispersion

La modélisation de l'adsorption en colonne repose sur l'approche des milieux continus où les flux de transport par le liquide porteur sont additionnés aux flux d'accumulation aussi bien en phase liquide que sur la particule. C'est une approche systémique qui assimile la colonne à un système avec des flux d'entrée/sortie, et qui a pour objet de quantifier les flux en prenant en compte les contributions hydrodynamiques, thermodynamiques et cinétiques (Simonnot et al., 2001).

Généralement, la modélisation d'adsorption en colonne repose sur les hypothèses générales suivantes (Sardin 1998) :

- ✓ La colonne de section constante contient une fraction de phase solide bien répartie et une porosité ouverte homogène ;
- ✓ La porosité ouverte est totalement accessible au fluide par convection (le milieu est saturé) ;
- ✓ Le fluide est incompressible, le débit volumique est constant ;
- ✓ La température est constante.

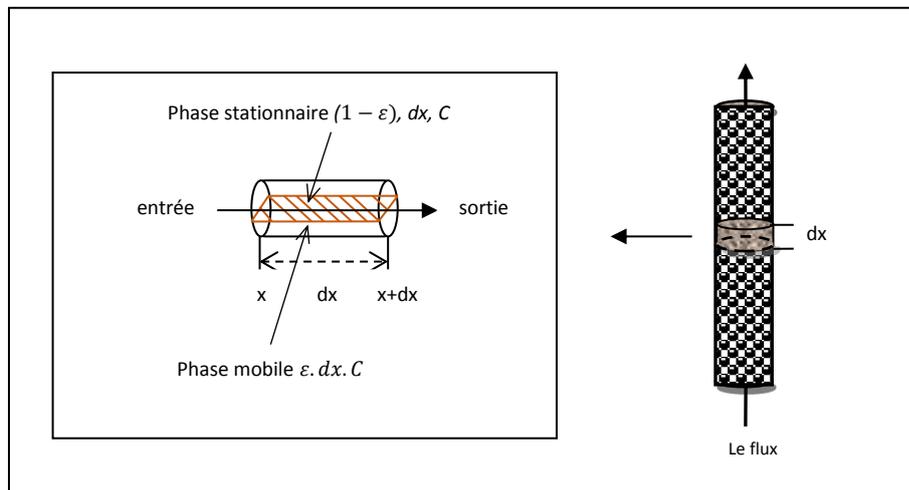


Figure I.21. Approche des milieux continus appliquée à l'écoulement unidirectionnel.

Un bilan de matière du soluté est alors écrit entre l'entrée à  $x$  d'une tranche du milieu d'épaisseur  $dx$  et sa sortie à  $x+dx$  (figure I.21) (voir annexe I). Pour un soluté inerte, le bilan mène à la fameuse équation d'advection-dispersion qui s'écrit :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{I. 45})$$

Dans le cas d'un adsorbat, le terme d'accumulation sur la particule est ajouté tel que :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left[ \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{I. 46})$$

Avec :

$C_p(x, t)$  : Concentration du soluté dans la phase stationnaire, exprimée en masse de soluté par volume apparent de particule.

Cette concentration résulte des différents processus microscopiques au sein de la particule, à savoir les différentes étapes de transfert et l'étape d'adsorption proprement dite. Lorsque les effets des cinétiques microscopiques ne sont pas négligeables, l'EAD nécessite le plus souvent une deuxième, voire d'autres équations représentatives de ces processus microscopiques. En réalité, l'établissement de l'équation d'advection-dispersion et la prise en compte des équations des processus de transfert et d'adsorption consiste à représenter de manière hiérarchique tous les processus de l'échelle microscopique à l'échelle de la colonne. Ceci constitue la difficulté principale de la solution analytique du système d'équations. En effet, la solution d'un problème de transport au niveau microscopique n'est pas pratique et peut être même impossible (**Bear and Bachmat, 2012**).

Lorsque les phénomènes microscopiques ne sont pas limitant, le terme d'accumulation en phase stationnaire s'exprime soit par l'isotherme d'adsorption, soit par la loi cinétique d'adsorption. Selon l'expression représentative du processus d'adsorption, l'EAD pourrait être linéaire ou non, plus ou moins facile à résoudre. De nombreuses

études de laboratoires ont montré que l'adsorption de nombreux solutés est non linéaire (Aksu and Gönen, 2004; Izquierdo et al., 2010).

Quel que soit le système d'équation modélisant l'adsorption en colonne, la solution analytique ou numérique à  $x = L$  donne l'expression de la courbe de percée  $C(t)$ .

## I.5. Discussion de l'EAD

### I.5.1. Constantes des processus microscopiques

La résolution de l'EAD nécessite des constantes cinétiques et thermodynamiques relatives aux processus global de l'adsorption. Généralement, ces constantes sont déterminées à partir d'expériences en batch (Arthur et al., 2017; Dardouri and Sghaier, 2016; García-Mateos et al., 2015; Goshadrou and Moheb, 2011; Lua and Jia, 2009; Shao et al., 2013; Zhou et al., 2013). Cependant, la littérature rapporte des écarts entre la quantité adsorbée en colonne et celle adsorbée en batch (Chang and Wang, 2002; Hemming et al., 1997; Malkoc et al., 2006; Maraqa et al., 1998; Pastrana-Martínez et al., 2010; Plassard et al., 2000; Porro et al., 2000). Selon (Chang and Wang, 2002; Hemming et al., 1997; Wang et al., 2009), la différence observée est attribuée au rapport solide/liquide ( $S/L$ ), mais d'autres facteurs peuvent avoir une influence, comme la cinétique de l'adsorption, la différence des protocoles expérimentaux (débit, agitation, temps du contact,...) (Allen et al., 1995), la présence de zones d'eau stagnantes (Porro et al., 2000), la différence des processus de transfert de masse dans les deux modes opératoires en batch et en colonne (Amacher and Selim, 1994).

La question qui se pose alors est la suivante : Est-il toujours judicieux d'utiliser la valeur des constantes relatives aux processus microscopiques obtenues des expériences d'adsorption en batch dans la modélisation de l'adsorption en colonne ? Cette question s'impose en effet car contrairement au système statique, les phénomènes microscopiques semblent forcés, voire accélérés par l'écoulement permanent.

### I.5.2. Dispersion et hétérogénéité

L'on rappelle que les caractéristiques de l'adsorption sont directement liées à l'étalement de la courbe de percée (variance). Celui-ci représente en fait la dispersion

globale du soluté et il est connu qu'il dépend aussi bien du mécanisme de dispersion hydrodynamique que des processus microscopiques, en l'occurrence le transfert de matière entre phases fluides et l'adsorption proprement dite. En effet, les cinétiques (physiques et/ou chimiques) accroissent l'étalement de la DTS. Un équilibre d'adsorption défavorable augmente également l'étalement, alors qu'un équilibre favorable aura plutôt l'effet opposé.

Même en tenant compte des processus microscopiques, plusieurs études expérimentales ont souligné l'insuffisance du coefficient de dispersion hydrodynamique pour représenter la dispersion globale de la courbe de percée. L'étude expérimentale de Tevissen (**Tevissen, 1993**) sur l'adsorption linéaire du chrome hexavalent dans des sols naturels a mis en évidence des variances supérieures à ce qui était prévu. De même, Lefèvre *et al.* (**Lefèvre et al., 1996**) avaient remarqué des courbes de percées de l'échange isotopique des chlorures de calcium plus dispersées que prévues par les modèles considérant les processus mis en jeu. Les milieux adsorbants expérimentés étaient composés de mélanges de bentonite et de sable de quartz. Les premières explications ayant été données étaient liées à une sous-estimation d'une limitation par quelque cinétique d'un processus microscopique. Appert-Collin *et al.* (**Appert-Collin et al., 1999**) ont par conséquent modélisé ses courbes expérimentales de l'adsorption de HAP en colonnes de sols organiques naturels en imaginant l'existence de deux types de sites actifs, le premier offrant une adsorption rapide, tandis que le second présentait une adsorption lente. Le modèle était donc à deux cinétiques. Il faut noter que les milieux utilisés par Appert-collin, Tevissen et Lefèvre, présentaient une certaine variabilité spatiale de la composition chimique et donc offraient à l'adsorbat différents types d'interaction. La variabilité spatiale de la composition est une sorte d'hétérogénéité chimique et est beaucoup plus mentionnée dans les études de la migration des contaminants dans les milieux naturels à des échelles beaucoup plus grandes que celle de la colonne de laboratoire. Effectivement, l'hétérogénéité chimique, combinée à l'hétérogénéité physique, est connue depuis très longtemps comme phénomène influençant la dispersion globale des solutés adsorbés à l'échelle de l'aquifère (**Bear, 1972; Brusseau and Rao, 1990; De Smedt and Wierenga, 1984; Gelhar et al., 1992; Neuman, 1990; Nützmann et al., 2002; Sahimi, 1995; Toride et al., 2003**). Cependant, à l'échelle de la colonne de laboratoire, voire à l'échelle industrielle, les milieux sont physiquement homogènes mais

peuvent par contre présenter une hétérogénéité chimique conséquente. Pourtant, l'hétérogénéité chimique est rarement considérée dans la modélisation de l'adsorption en colonne. Quelques études s'y sont néanmoins intéressées, en particulier à son effet sur la dispersion d'une courbe de percée (**Bosma and Zee, 1993; Brusseau and Zachara, 1993; Semra et al., 2008**). L'étude expérimentale menée par Semra *et al.* (**Semra et al., 2008**) a permis de mettre en évidence une relation directe entre l'augmentation de la dispersion de la courbe de percée d'un adsorbat (en terme de variance) et l'augmentation de la valeur du paramètre quantifiant l'hétérogénéité chimique pour les mêmes conditions hydrodynamiques et de capacité globale du milieu. De leur côté, Dardouri et Sghaier (**Dardouri and Sghaier, 2016**) ont montré que l'étalement de la courbe de percée du bleu de méthylène dans des sols non saturés, augmentait avec l'hétérogénéité. Toutes les études précédentes indiquent que la variance calculée par le modèle advectif-dispersif dont le coefficient de dispersion est celui correspondant aux courbes de percée du traceur de l'eau, est nettement inférieure à la variance calculée à partir des courbes expérimentale. Les études consacrées à la relation entre hétérogénéité et dispersion globale (étalement de la courbe de percée) soulignent toutes l'insuffisance du coefficient de dispersion hydrodynamique à représenter l'adsorption en colonne, pourtant représentant correctement les courbes de percée du traceur de l'eau (**Semra, 2003**).

#### **1.5.2.1. Notion d'hétérogénéité : volume élémentaire représentatif**

Discuter la manière dont affecterait l'hétérogénéité chimique d'un milieu adsorbant la dispersion globale de la courbe de percée d'un adsorbat nécessite la compréhension préalable de la notion d'hétérogénéité et de ses différentes échelles.

Les propriétés physiques, géochimiques et hydrodynamiques des milieux naturels sont plus ou moins variables dans l'espace autour d'une valeur moyenne sur ce même espace. L'importance de cette variabilité, appelée aussi hétérogénéité, dépend de la nature de la propriété, de la direction de l'observation et de la dimension de l'échantillon physique. Pour une dimension donnée, la taille pour laquelle les valeurs mesurées deviennent presque égales définit le volume Élémentaire Représentatif de la propriété (VER) (**Banton and Bangoy, 1997**). Plus celle-ci présente une grande variabilité, plus le VER qui s'y rapporte est grand. La notion de VER est généralement exprimée en terme de longueur appelée longueur caractéristique de l'échelle de l'hétérogénéité, ou tout simplement

échelle d'hétérogénéité. Pour des dimensions d'échantillon supérieures à cette longueur, le milieu est dit homogène par rapport à la grandeur mesurée, c'est-à-dire que la valeur de la propriété en question ne dépend plus de la position. Dans le cas contraire, le milieu est hétérogène.

On retrouve une certaine hiérarchie des échelles d'hétérogénéité (**Sahimi, 2011**) :

- ✓ **Les hétérogénéités micro et mésoscopiques** : elles sont rencontrées au niveau des pores, des grains ou des agrégats. C'est le cas de catalyseurs (échelle microscopique (**Ahn et al., 1996**)) et celui des colonnes de laboratoire. Les échelles de longueurs typiques sont de l'ordre de la centaine de microns pour les grains, et de la dizaine de millimètres pour les colonnes chromatographiques.
- ✓ **Les hétérogénéités macroscopiques** : c'est le cas lors des études effectuées sur terrain, bien qu'on soit souvent amené à attribuer des valeurs effectives moyennes aux prélèvements de terrain que l'on considère homogènes. Les échelles concernées par cette catégorie varient de l'ordre de quelques centimètres à l'ordre de la dizaine de mètres.
- ✓ **Les hétérogénéités méga et gigascopiques** : elles concernent les grandes dimensions telles que les réservoirs hydrologiques ou encore les régions comprenant plusieurs réservoirs.

Aussi, selon la nature de la propriété étudiée, les hétérogénéités peuvent être regroupées en deux grandes classes :

- ✓ **L'hétérogénéité physique** : elle représente la variabilité de la conductivité hydraulique due à la variabilité de la taille et de la tortuosité des pores. Elle n'est considérée qu'à l'échelle macroscopique ou à une échelle plus grande. Elle a un effet direct sur la vitesse de l'écoulement et la dispersion hydrodynamique, c'est-à-dire, sur les mécanismes de transport. Les deux grandeurs sont ainsi très variables et sont plutôt représentées par des tenseurs que par des coefficients unidimensionnels constants.
- ✓ **L'hétérogénéité (géo) chimique** : elle consiste en la variabilité de la composition géologique et/ou chimique du milieu. On peut l'observer à des échelles allant de celle du grain (variabilité de la nature des sites actifs sur un catalyseur) jusqu'à des dimensions

mégascopiques (aquifères stratifiés). Elle engendre une variabilité des propriétés de l'interaction de l'adsorbat avec le milieu.

### **I.5.2.2. Effet supposé de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion globale d'un adsorbat**

A l'échelle de laboratoire où le milieu est physiquement homogène, la variabilité des propriétés chimique étant inévitable, engendre une variabilité de la sorption, et donc une variabilité de la concentration de l'adsorbat en phase solide. Par conséquent, une variabilité de la concentration de l'adsorbat en phase fluide. Lorsque l'hétérogénéité est à l'échelle du grain, c'est-à-dire lorsqu'il y a différents sites sur le même grain, mais que tous les grains sont identiques, la variabilité d'un grain à un autre est peu importante et les concentrations en phase fluide sont quasiment les mêmes dans la même zone (positions proches). Lorsque l'hétérogénéité chimique est à une échelle plus grande, c'est-à-dire d'un grain à un autre, les disparités de concentration en phase fluide dans la même zone sont importantes, ces disparités sont en réalité des gradients qui vont s'ajouter aux gradients de concentrations dus à la dispersion mécanique. Ainsi, la dispersion globale serait augmentée.

A l'issue de cette discussion, une seconde question se pose quant à la modélisation de l'adsorption en colonne : Jusqu'où peut-on ignorer l'effet de l'hétérogénéité, et comment pourrait-on inclure ses effets dans l'équation d'advection-dispersion ?

La présente étude est une investigation expérimentale qui vise à apporter des réponses aux deux questions posées, à savoir quels paramètres représentatifs des processus microscopiques à considérer dans l'EAD, et quel est l'effet d'une hétérogénéité chimique sur l'adsorption en colonne ?

## **Annexe I : Modèle mathématique de transport**

## Annexe I : Modèle mathématique de transport

Le flux de diffusion dans les milieux poreux s'écrit comme suit :

$$F_x = -D_d^{\text{eff}} \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

L'équation de conservation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left( \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (2)$$

Quand le milieu est unidimensionnel :  $\frac{\partial F_y}{\partial y} \rightarrow 0$  et  $\frac{\partial F_z}{\partial z} \rightarrow 0$ , l'équation (2) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad (3)$$

D'après l'équation (1) :

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D_d^{\text{eff}} \frac{dC}{dx} \right) = -D_d^{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

L'équation finale de transport par diffusion pur dans un milieu poreux unidimensionnel devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d^{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Le flux advectif du soluté s'exprime par la relation suivante :

$$F_x = u C \quad (6)$$

L'équation de conservation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left( \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (7)$$

Quand le milieu est unidimensionnel :  $\frac{\partial F_y}{\partial y} \rightarrow 0$  et  $\frac{\partial F_z}{\partial z} \rightarrow 0$  l'équation (7) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad (8)$$

D'après l'équation (6) :

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (u C) = u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

L'équation de transport par advection pur dans un milieu unidimensionnel est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

## 1. Modèle mathématique de transport d'un soluté inerte

L'équation de transport est obtenue à partir de bilan de matière sur une tranche d'épaisseur  $dx$  : Le bilan de matière s'écrit par : Flux entrant = flux sortant+ Accumulation

Le flux est la somme du flux advectif et du flux dispersif :

$$\text{Flux entrant} = u A \varepsilon C|_x - D_L A \varepsilon \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x \quad (11)$$

$$\text{Flux sortant} = u A \varepsilon C|_{x+dx} - D_L A \varepsilon \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x+dx} \quad (12)$$

$$\text{Accu} = \frac{\partial C}{\partial t} (\varepsilon A dx) \quad (13)$$

Le bilan s'écrit :

$$u A \varepsilon C|_x - D_L A \varepsilon \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x = u A \varepsilon C|_{x+dx} - D_L A \varepsilon \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x+dx} + \frac{\partial C}{\partial t} (\varepsilon A dx) \quad (14)$$

On divise sur  $A \varepsilon$ , on obtient :

$$u C|_x - D_L \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x = u C|_{x+dx} - D_L \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x+dx} + \frac{\partial C}{\partial t} dx \quad (15)$$

$$u C|_x - u C|_{x+dx} = \left( D_L \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x - D_L \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x+dx} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} dx \quad (16)$$

Sachant que :

$$C|_{x+dx} - C|_x = \frac{\partial C}{\partial x} dx \quad (17)$$

La forme finale de l'EAD du transport d'un traceur inerte s'écrit comme suit :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (18)$$

## 2. Modèle mathématique du transport de soluté réactif

Nous avons suivi les mêmes étapes précédentes :

$$\text{Flux entrant} = u A \varepsilon C|_x - D_L A \varepsilon \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x \quad (19)$$

$$\text{Flux sortant} = u A \varepsilon C|_{x+dx} - D_L A \varepsilon \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x+dx} \quad (20)$$

$$\text{Accu} = \frac{\partial C}{\partial t} (\varepsilon A dx) + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) A C_p dx] \quad (21)$$

Le bilan de matière s'écrit :

$$u C|_x - D_L \frac{\partial C}{\partial x}|_x = u C|_{x+dx} - D_L \frac{\partial C}{\partial x}|_{x+dx} + \frac{\partial C}{\partial t} dx + \frac{\partial (1 - \varepsilon)}{\partial t} C_p dx \quad (22)$$

La forme finale de l'EAD du transport réactif s'écrit comme suit :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left[ \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (23)$$

**a) Interaction linéaire (adsorption linéaire)**

L'isotherme d'adsorption linéaire s'écrit comme suit :

$$q = K_d C \quad (24)$$

Donc :

$$C_p = \rho K_d C \quad (25)$$

Avec :

$K_d$  : coefficient de distribution entre phase stationnaire et phase mobile.

L'équation (25) peut être introduite dans l'équation (23) comme il suit :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \left[ 1 + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho K_d \right] \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (26)$$

$$\text{On pose : } K'_d = \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho K_d \quad (27)$$

Où :  $K'_d$  est la capacité moyenne globale ou facteur de capacité global adimensionnel.

L'équation (26) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_L}{(1 + K'_d)} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{u}{(1 + K'_d)} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (28)$$

Le facteur de retard (R), du traceur réactif par rapport au traceur de l'eau, est défini par :

$$R = 1 + K'_d \quad (29)$$

$$\text{On pose : } D_{Lr} = \frac{D_L}{R} \quad \& \quad U_r = \frac{u}{R}$$

Où :  $D_{Lr}$  est le coefficient de dispersion effectif et  $U_r$  est la vitesse effective.

L'équation (28) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Lr} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U_r \frac{\partial C}{\partial x} \quad (30)$$

## **b) L'interaction non linéaire**

### **Le modèle non linéaire de Freundlich**

$$C_p = \rho K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (31)$$

L'équation (23) devient :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \rho K_F \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C^{\frac{1}{n}}}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (32)$$

L'équation (32) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \left[ 1 + \frac{1}{n} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho K_F C^{\left( \frac{1-n}{n} \right)} \right] \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (33)$$

Le coefficient de retard local dépend de la concentration en solution et est égal à :

$$R_F = \left[ 1 + \frac{1}{n} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho K_F C^{\left( \frac{1-n}{n} \right)} \right] \quad (34)$$

L'équation (33) devient :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + R_F \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (35)$$

### **Le modèle non linéaire de Langmuir**

L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'écrit comme suit :

$$C_p = \rho \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (36)$$

L'équation (23) devient :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \right) = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (37)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} \left[ 1 + \rho q_m K_L \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{(1 + K_L C)^2} \right) \right] = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (38)$$

On pose :

$$R_L = \left[ 1 + \rho q_m K_L \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{(1 + K_L C)^2} \right) \right] \quad (39)$$

L'équation (38) devient :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + R_L \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (40)$$

## **Chapitre II :**

**L'adsorption du phénol sur charbon  
actif granulaire : expériences en batch**

## L'adsorption du phénol sur charbon actif granulaire : expériences en batch

L'adsorption du phénol sur le charbon actif granulaire a été choisie comme interaction modèle pour l'étude expérimentale des processus et phénomènes régissant l'adsorption en colonne. Une première étape consiste à déterminer les paramètres physico-chimiques de l'adsorption en système batch afin d'en comparer les résultats avec ceux des expériences ultérieures en colonne. Un rappel de la méthodologie des expériences en système batch est présenté, suivi des différentes expériences réalisées dans le cadre de notre étude.

### II.1. L'adsorbat : le phénol

Le phénol, molécule polluante présente dans les effluents de beaucoup d'industries, a souvent été utilisé comme adsorbat modèle dans l'étude de l'efficacité de l'adsorption en tant que procédé de traitement des eaux (**Dąbrowski et al., 2005, Altenor et al., 2009**). Les principales propriétés du phénol sont les suivantes :

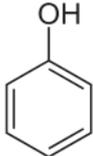
- ♦ A l'état solide, il se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, dans les conditions normales de température et de pression. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge ;
- ♦ Sa solubilité dans l'eau est d'environ 80 à 84 g/l sur une large gamme de température. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, ... ;
- ♦ Il peut réagir avec les oxydants puissants, comme le chlore. Cette réaction donne des composés cancérigènes, appelés chlorophénols ;
- ♦ à chaud, le phénol liquide attaque certains métaux ainsi que certains plastiques ;
- ♦ son caractère acide s'exprime par une déprotonation de la liaison OH entraînant la formation des ions phénolates  $C_6H_5O^-$ , leur forte solvatation (formation de liaison H avec l'eau) permet d'expliquer les propriétés acides faibles des phénols dans l'eau (pKa situé entre 8 et 10 à 20 °C) ;



II. 1

Le phénol utilisé est de marque *RECTAPUR<sup>TM</sup>* avec un très haut degré de pureté (98%). Le tableau II.1 résume ses principales propriétés physicochimiques.

**Le tableau II.1.** *Propriétés physicochimiques du phénol utilisé.*

Composé	Phénol
Marque	RECTAPUR <sup>TM</sup>
Masse molaire (g/mol)	94.11
Pka	9.95
Solubilité (g/l) à 20 °C	76,04
Diamètre cinétique (Å°)	5.83
Log K <sub>oc</sub>	1.46
surface moléculaire (Å <sup>2</sup> )	30.49
q <sub>m</sub> théorique (mg/g de charbon)*	409.97
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> /s)	8.8×10 <sup>-6</sup>
structure chimique	

\* la quantité maximale adsorbée du phénol, calculée à partir de la relation :  $q_m = \frac{S_{BET} \times M}{\sigma_{mol} \times N_A}$   
 Où M est la masse molaire du phénol ;  $\sigma_{mol}$  est l'aire occupée par une molécule du phénol.

L'analyse du phénol est effectuée par spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu 1600 à la longueur d'onde  $\lambda_{max} = 270$  nm. La courbe d'étalonnage du phénol a été réalisée pour une série d'échantillons de concentrations différentes (voir annexe 2).

## II.2. L'adsorbant : le charbon actif (CA)

Plusieurs matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour la réduction de la pollution. Cependant, l'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif grâce à sa grande capacité d'adsorption de différents polluants tels que la matière organique, la matière inorganique, les métaux... Ce pouvoir d'adsorption est dû à sa structure poreuse qui lui confère une grande surface spécifique (Nakagawa et al., 2004, Ahmaruzzaman, 2008, Alhamed, 2009, Kumar and Jena, 2016). L'agence américaine de la protection de l'environnement (USEPA) avait désigné l'adsorption sur charbon actif granulaire comme la meilleure technologie pour le traitement de nombreux polluants organiques (Sotelo et al., 2012).

Le charbon actif est produit à partir de matériaux d'origine carbonés tels que les noix de coco (Olafadehan et al., 2012, Tan et al., 2008), le bois (Choy et al., 2005), les noix de jujube (Pandharipade et al., 2012), la ligne (Hayashi et al., 2000), etc.

La préparation du charbon actif se déroule en trois étapes principales : préparation des précurseurs (rinçage, séchage et broyage), activation soit physique soit chimique, et enfin carbonisation.

Durant l'activation chimique, le précurseur est imprégné avec des agents chimiques (des acides, des bases ou des sels) tels que  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ , ..., puis carbonisé (pyrolyse) sous atmosphère inerte à des températures modérées (450 à 900°C).

Avec l'activation physique, la préparation se fait par carbonisation à des températures comprises entre 600-900°C, en l'absence d'oxygène (sous atmosphère inerte) ou par oxydation de matériau carbonisé à une atmosphère oxydant (la vapeur d'eau, le dioxyde carbone) à une température supérieure à 250° C (Pandharipade et al., 2012, Yahya et al., 2016). L'activation physique résulte d'un traitement thermique et consiste en deux procédés de base : carbonisation ou pyrolyse et activation proprement dite. Généralement, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, l'oxygène et l'air sont utilisés comme agent activant.

### II.2.1. Propriétés physique du charbon actif

Les caractéristiques du charbon actif, telles que la granulométrie, la distribution de la taille des pores et les groupement fonctionnels de surface, et le pH de charge nulle, jouent un rôle important dans l'adsorption, car elles déterminent les interactions entre les matières organiques et l'interface de charbon actif (Li et al., 2002, Alam et al., 2009). Les propriétés de soluté telles que la taille moléculaire, la solubilité, le pKa et la distribution des électrons influent aussi sur l'affinité entre les substances organiques et la surface du charbon actif (Terzyk, 2004).

- **La granulométrie** : Elle conditionne la vitesse d'adsorption. Plus le grain est petit, plus le transfert de masse vers le centre de grain est rapide.

- **Le taux de cendre** : Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est faible, plus la capacité du charbon actif est importante.
- **Porosité** : Elle représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80% et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Elle joue un rôle important au niveau des capacités et cinétiques d'adsorption (Wei et al., 2006).
- **La densité apparente** : Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel.
- **Texture** : Le charbon actif est d'une texture poreuse qui permet d'augmenter la surface d'adsorption. Elle peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission (MET) mettant en évidence les méso et micropores, ou encore en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation des macropores. La texture donne une appréciation qualitative de la capacité d'adsorption de surface.
- **La structure** : On peut assimiler la structure des charbons actifs à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, comparable à du papier chiffonné. Cette structure typique explique les surfaces spécifiques importantes caractéristiques des charbons actifs.

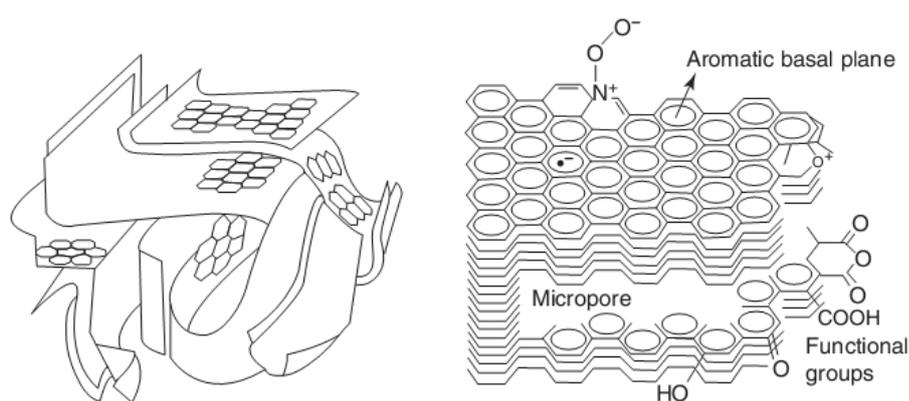


Figure II.1. Structure de charbon actif (Kurzweil, 2009).

- **La surface spécifique** : La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du CA ( $\text{m}^2/\text{g}$  de CA) accessible aux atomes et aux molécules. Elle joue un rôle important au niveau des capacités et cinétiques d'adsorption (**Wei et al., 2006**). La surface spécifique peut être déterminée selon la méthode BET (**Brunauer et al., 1938**). Des molécules d'azote ( $\text{N}_2$ ) s'adsorbent à la surface du charbon actif pour former une monocouche moléculaire. En déterminant le nombre des molécules nécessaire pour former cette couche, nous pouvons déterminer la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) en  $\text{m}^2/\text{g}$  selon la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \times \sigma_{\text{mol}} \times N_A}{V_M} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

$V_m$  : volume maximal de gaz ( $\text{N}_2$ ) , déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption, nécessaire pour recouvrir 1 g de charbon actif d'une seule couche de gaz (la monocouche) ( $\text{m}^3/\text{g}$ ) dans les conditions standard de température et de pression (273 K et 760 Torr).

$V_M$  : volume occupé par une mole de gaz (supposé parfait), dans les mêmes conditions ( $22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  molécule/mole).

$\sigma_{\text{mol}}$  : l'aire occupée par une molécule d'azote ( $0.162 \text{ nm}^2$ ) (**Wei et al., 2006**).

## II.2.2. Propriétés chimique du charbon actif

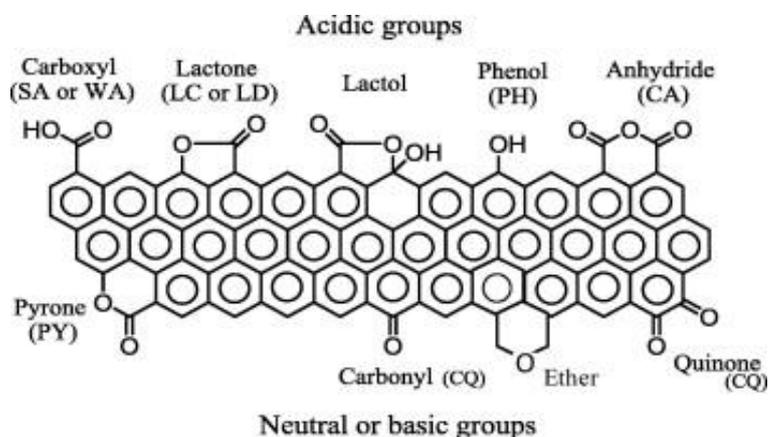
### ➤ Les fonctions de surface

La nature chimique de surface de charbon est l'un des facteurs les plus importants qui déterminent ses propriétés d'adsorption (**Dąbrowski et al., 2005**). La méthode de dosage de Boehm (**Boehm, 1966**), la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photoélectrique sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface.

La présence d'hétéroatomes sur la surface de CA, tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore, forment des groupes organiques fonctionnels de caractères acides et basiques (amphotère) et qui contrôlent son comportement en fonction du milieu. Les principaux groupements fonctionnels sont : les cétones, les éthers, les amines et les phosphates (figure II.2). Ces groupes fonctionnels

sont concentrés sur les bords des couches de graphène (Pantea et al., 2003). La plupart de ces groupes sont oxygénés en raison de la tendance des carbones à s'oxyder même à température ambiante (Cárdenas-López et al., 2007, Li et al., 2011). Certains auteurs suggèrent que la distribution des groupes fonctionnels à la surface des CA dépend de la taille des pores (Park et al., 2003, Dąbrowski et al., 2005).

Altenor *et al.* (Altenor et al., 2009) ont mentionné que les groupes basiques de la surface de CA favorisent l'adsorption du phénol. En effet, des interactions donneur-accepteur d'électrons se produisent entre le cycle aromatique du phénol et l'oxygène libre des sites basiques de surface (Dąbrowski et al., 2005, Moreno-Castilla, 2004).



**Figure II.2.** Les principales fonctions présentes sur la surface d'un charbon actif (Li et al., 2011).

### ➤ Le pH au point de charge nulle

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption sur le CA en raison de l'état d'ionisation des groupements fonctionnels de la surface du CA et de la charge de l'adsorbat, ionisée ou neutre (Srivastava et al., 2006, Hua et al., 2012).

Le pH de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zero Charge) permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon actif et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface. Si le charbon et la molécule sont tous les deux chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorable.

Le pH de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

- Si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , alors la charge nette est positive.
- Si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , alors la charge nette est négative.

Parmi les méthodes permettant de déterminer le pH de charge nulle, on cite la méthode décrite par Lopez-Romon *et al.* (**Lopez-Ramon et al., 1999**). Elle consiste à introduire une masse fixe de CA dans 50 ml d'une solution de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  (0.1M) à différentes valeurs du pH initial. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 48 heures à température ambiante. Après filtration de la solution, le pH final est mesuré. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est le point où la courbe  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$  intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$  (**Altenor et al., 2009**).

### II.3. Méthodologie d'adsorption en systèmes batch

En général, les expériences en batch permettent l'étude de l'équilibre d'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide, dans des conditions opératoires bien définies. En général, les expériences en batch sont réalisées dans le but de déterminer le temps de mise à l'équilibre du système adsorbant-adsorbat, les paramètres cinétiques de transfert entre phases, ainsi que les paramètres de cinétique et d'équilibre d'adsorption.

Les expériences en système batch sont réalisées selon un montage simple. Elles ne nécessitent pas beaucoup d'espace et permettent l'obtention de toutes les variables d'intérêt. Elles sont réalisées en mélangeant une solution contenant une concentration spécifique d'adsorbat et une certaine quantité d'adsorbant dans des conditions de fonctionnement bien définies, dites optimales. Le mélange solide-liquide est ensuite agité à une vitesse constante pendant le temps d'équilibre et à une température constante.

#### II.3.1. Détermination de l'équilibre d'adsorption

A l'équilibre, la solution est séparée de l'adsorbant afin d'en mesurer la concentration résiduelle de l'adsorbat. Plusieurs méthodes de séparation peuvent être utilisées : la filtration, la décantation ou la centrifugation. La mesure de la concentration

résiduelle du soluté dans la solution permet de calculer la quantité du soluté adsorbée sur la surface du solide à l'équilibre par la relation suivante (**Singh and Verma, 2018**):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) v}{m} \quad (\text{II. 1})$$

Où :

$q_e$ : quantité adsorbée sur la surface d'un g d'adsorbant (M/M).

$C_e$ : concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre (M / L<sup>3</sup>).

$C_0$ : concentration initiale de soluté en solution (M / L<sup>3</sup>).

V: volume de solution introduit au départ (L<sup>3</sup>).

m : masse d'adsorbant introduite au départ (M).

A une température donnée (maintenue constante pour la détermination des conditions d'équilibre), la relation  $q_e = f(C_e)$  est la loi de l'isotherme d'adsorption qui fournit des informations thermodynamiques sur la distribution à l'équilibre de l'adsorbat entre phase liquide et solide. Plusieurs modèles mathématiques sont proposés par la littérature, plus ou moins fondés théoriquement. Ci-après, les hypothèses de base des modèles les plus utilisés. Les expressions des lois d'isothermes et leurs formes linéaires sont regroupées au tableau II.2. La forme linéaire permet de déterminer graphiquement, à partir des résultats expérimentaux, les valeurs des paramètres de la loi d'isotherme (voir tableau II.2).

### II.3.1.1. Modèle de Freundlich

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement particulièrement pour l'adsorption des liquides. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivante: l'adsorption est supposée se produire sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes et par les deux types d'adsorption physique et chimique (**Xu et al., 2013**), tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface, l'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur

d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur  $1/n$  (tableau II.6). Il n'y a pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat (**Freundlich, 1906**).

### II.3.1.2. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1916 (**Langmuir, 1916**), est un modèle d'adsorption très simple. Développé initialement pour représenter les phénomènes de chimisorption sur des sites d'adsorption localisés, ce modèle repose sur les hypothèses suivantes : les molécules sont adsorbées sur des sites identiques (énergétiquement équivalents), chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule (formation d'une monocouche) et il n'y a pas d'interactions entre les molécules de solutés adsorbées.

### II.3.1.3. Modèle de Temkin

Ce modèle prend en compte les interactions entre les molécules de l'adsorbat et l'adsorbant, de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue linéairement avec le recouvrement de la surface. C'est le modèle qui estime l'effet de la température sur l'adsorption (**Temkin and Pyzhev, 1940**).

### II.3.1.4. Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) repose sur le fait que le potentiel d'adsorption ( $\epsilon$ ) est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement ( $\frac{q_e}{q_m}$ ). Ce modèle fournit des informations sur le type de processus d'adsorption à partir de l'énergie libre d'adsorption (**Dubinin and Radushkevich, 1947**).

### II.3.1.5. Modèle d'Elovich

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption ; le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches.

**Tableau II.2.** Les expressions des isothermes et leurs formes linéaires.

Isotherme	La forme non linéaire	La forme linéaire	Tracé
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
<b>Elovich</b>	$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp(-q/q_m)$	$\ln \frac{q_e}{q_m} = \ln(K_e C_e) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{q_m}$ vs. $q_e$
<b>Temkin</b>	$q_e = B_T \ln(K_T C_e)$ $B_T = q_m \frac{RT}{\Delta Q}$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$	$q_e$ vs. $\ln C_e$
<b>Dubinin -Radushkevich</b>	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ Avec : $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta (\varepsilon)^2$	$\ln q_e$ vs. $\varepsilon^2$

**Les paramètres des différentes isothermes sont définis par :**

$C_e$  (mg/l): concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

$K_F$  ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) et  $n$ : paramètres de Freundlich; il est relié à la variation de l'énergie d'interaction durant l'adsorption, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement. Une valeur de  $\frac{1}{n}$  comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable.

$q_m$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$K_L$ : constante de Langmuir (l/mg).

$\frac{q_e}{q_m}$ : fraction de recouvrement de la surface.

$\Delta Q$ : variation de l'énergie d'adsorption en (KJ/mol) ;  $K_T$ : constante de Temkin en (l/mg) ;  $q_m$ : quantité adsorbée maximale déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir (mg/g).

$\beta$ : constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ).

$\varepsilon$ : potentiel de Polanyi, sachant que :

$K_e$ : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L/mg).

$E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) : énergie moyenne d'adsorption. La valeur de cette énergie donne des prédictions sur le type de processus d'adsorption où :

- $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption.
- $8 < E < 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : la sorption est dominée par chimisorption.

### II.3.2. Processus cinétiques

Rappelons que le chemin parcouru par une molécule d'adsorbat vers les sites actifs est régi par une succession d'étapes de transfert entre phases : le transfert à travers une pellicule de fluide immobile à la surface d'adsorbant, la diffusion à travers le fluide immobile au sein des espaces intra particulaires (les macropores, voire les mésopores), et enfin la diffusion intra particulaire dans les micropores, voire la rétention par les sites actifs proprement dite. Pour décrire la cinétique globale de l'adsorption, plusieurs modèles basés sur l'hypothèse d'une étape limitante (la plus lente) sont appliqués. Deux catégories de modèles se distinguent néanmoins : les modèles considérant une cinétique de l'adsorption proprement dite limitante, et ceux supposant une étape de transfert de matière plutôt limitante, qu'elle soit dans la couche limite entourant la particule ou intra particulaire. Les expressions des modèles cinétiques et leurs formes linéaires sont regroupées dans le tableau II.3. La linéarisation est également intéressante dans le cas de modèles cinétiques car elle permet de déterminer les valeurs des paramètres du modèle appliqué aux résultats expérimentaux.

#### II.3.2.1. Cinétique de transfert de matière lente

##### II.3.2.1.1. Modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)

Le modèle de Weber et Morris (**Weber and Morris, 1963**) ou modèle de diffusion intra particulaire présente un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Ce modèle représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la racine du temps (voir tableau II.3). Si l'évolution est une droite qui passe à l'origine, la vitesse d'adsorption serait contrôlée par la diffusion intra particulaire pendant toute la période d'adsorption (**Demiral and Gündüzoğlu, 2010, Seliem et al., 2013**). Cependant, si l'évolution montre plus d'une zone linéaire, et si la

pende de la première zone n'est pas nulle, la diffusion du film contrôle initialement la vitesse de l'adsorption (**Hameed and Rahman, 2008**). Les autres droites correspondent aux étapes successives de transfert de masse avec des vitesses décroissantes : diffusion intra particulaire dans les macro, méso et micropores de l'adsorbant (**Aroua et al., 2008**).

#### **II.3.2.1.2. Modèle de Boyd**

Le modèle de Boyd est souvent utilisé pour mieux comprendre le mécanisme de transfert de masse. Il est mieux connu sous le nom de modèle de diffusion du film de Boyd. Ce modèle suppose que les particules d'adsorbant sont sphériques et permet de distinguer la diffusion externe de la diffusion intra particulaire. Lorsque la droite qui représente l'évolution de  $[-0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e)]$  en fonction du temps (voir tableau II.2) passe à l'origine, la diffusion intra particulaire est l'étape limitante contrôlant le processus d'adsorption (**Tsibranska and Hristova, 2011, Kalavathy et al., 2005**).

#### **II.3.2.2. Le modèle pseudo-premier-ordre (PS1)**

Lagergren (**Lagergren, 1898**) a proposé un modèle cinétique simple appelé : modèle de pseudo premier ordre (PS1). Ce modèle suggère que le taux d'adsorption est proportionnel à la différence entre la quantité du soluté adsorbée au temps  $t$  ( $q_t$ ; mg/g) et la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ; mg/g). Une bonne corrélation à un modèle cinétique de pseudo-premier ordre indique que l'étape limitante de la réaction est principalement régie par une physisorption.

#### **II.3.2.3. Modèle de pseudo-second ordre (PS2)**

Ce modèle développé par Ho et McKay (**Ho and McKay, 1998**), suppose une hétérogénéité des sites de fixation ainsi qu'une énergie d'adsorption constante et indépendante du taux de recouvrement de sites. Un ajustement des résultats expérimentaux par le modèle cinétique de pseudo-second ordre suggère que la vitesse globale du processus d'adsorption est contrôlée par la chimisorption qui implique des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant.

### II.3.2.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich établi en 1934 suppose que les sites actifs à la surface du solide sont hétérogène (Chowdhury et al., 2011). Un ajustement des résultats expérimentaux par le modèle cinétique d'Elovich (voir tableau II.3) indique que la réaction est principalement régie par une chimisorption en tant qu'étape limitante (Tan et al., 2009).

**Tableau II.3.** Les expressions des modèles cinétiques et leurs formes linéaires.

Modèle cinétique	Forme non linéaire	Forme linéaire	Tracé
Modèle PS1	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs. $t$
Modèle PS2	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ vs. $t$
Elovich	$-\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(a\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t$ vs. $\ln t$
Boyd	$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt)$ Avec : $F = q_t/q_e$ $D_d^{eff} = B r^2 / \pi^2$	$-0.4977 - \ln(1 - F) = Bt$	$-0.497 - \ln(1 - F)$ vs. $t$
Diffusion intraparticulaire	$q_t = K_{id} t^{\frac{1}{2}} + C$ $D_{id} = \pi \left( \frac{K_{id} r}{6q_e} \right)^2$	$q_t = K_{id} t^{\frac{1}{2}}$	$q_t$ vs. $t^{1/2}$

Avec :

$k_1$  : constante de vitesse du PS1 (min<sup>-1</sup>).

$k_2$  : constante de vitesse de PS2 (g/mg.min).

$a$  : est le taux d'adsorption initial (mg/g.min) liée à la vitesse de la chimisorption.

$\beta$  : est une constante (g/mg) liée à la surface externe

$K_{id}$  : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g min<sup>1/2</sup>).

$B$  : constante cinétique obtenue à partir de la courbe  $[-0.4977 - \ln(1 - F)]$  en fonction du  $t$ .

$D_d^{eff}$  : coefficient de diffusion effective (m<sup>2</sup>/min).

$C$  : constante donnant une indication de l'épaisseur de la couche limite. Plus sa valeur est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse d'adsorption est importante.

$D_{id}$  : coefficient de diffusion intraparticulaire (m<sup>2</sup>/min).

$r$  : rayon moyen des particules de CA (m) et  $F$  : fraction partielle à l'équilibre  $F = q_t/q_e$ .

## II.4. Expériences d'adsorption en batch du phénol sur le charbon actif granulaire (CAG)

L'étude de l'adsorption en batch a été réalisée selon le montage ci-dessous. Une masse du CAG et un volume de la solution de phénol bien définis sont introduits dans un réacteur à double enveloppe. Le mélange est ensuite agité magnétiquement avec une vitesse d'agitation constante (250 tr/min), pendant le temps d'équilibre, à une température constante de 25°C, fixée à l'aide d'un thermostat de marque RCS LAUDA par recirculation d'eau à travers la double enveloppe. Le suivi de la concentration résiduelle du phénol en solution est effectué par spectrophotométrie UV-Visible.

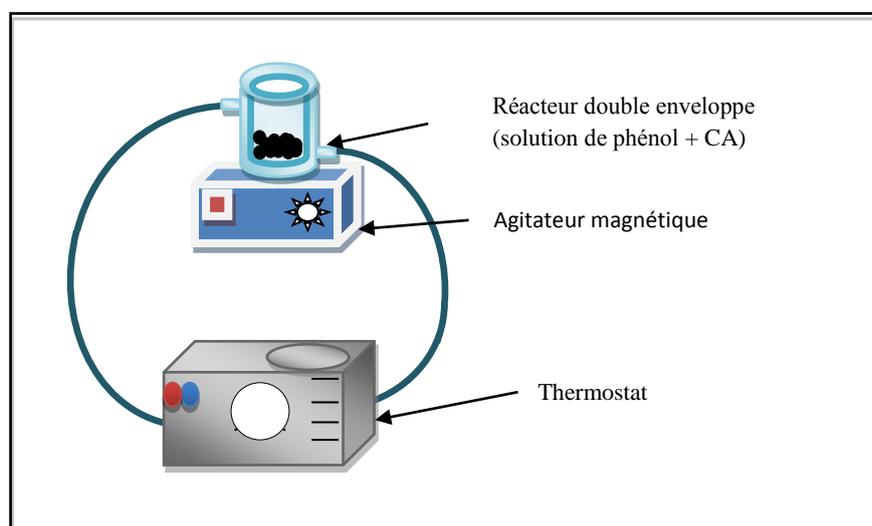


Figure II.3. Montage expérimental de l'adsorption en batch

### II.4.1. Caractérisation de l'adsorbant

Pour caractériser le charbon actif granulaire utilisé (CAG de marque PICAHYDRO F 20-W), les analyses suivantes ont été effectuées : les fonctions de surface, le pH de charge nulle, la granulométrie, et la surface spécifique.

#### II.4.1.1. Analyses chimiques de surface : les fonctions de surface

La détermination des fonctions de surface est effectuée selon la méthode de Boehm (Boehm, 1966). Des solutions de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{HCl}$  sont préparées à la même concentration (0.02 M). Un volume de 25 ml de chaque solution est mélangé avec 0,2 g de CA et agité pendant 48 heures à l'aide d'un agitateur magnétique à la

température ambiante. Le contenu est ensuite filtré à l'aide d'un papier filtre. Pour déterminer les fonctions acides, les solutions de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$  en excès sont titrées par une solution de  $\text{HCl}$ , pour le dosage des fonctions basiques, la solution d' $\text{HCl}$  en excès est titrée par une solution de  $\text{NaOH}$ . Sachant que,  $\text{NaHCO}_3$  neutralise les groupements carboxyliques,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralise les groupements carboxyliques et les groupements lactones,  $\text{NaOH}$  neutralise les groupements carboxyliques, lactones et phénoliques et le  $\text{HCl}$  neutralise les groupements basiques. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

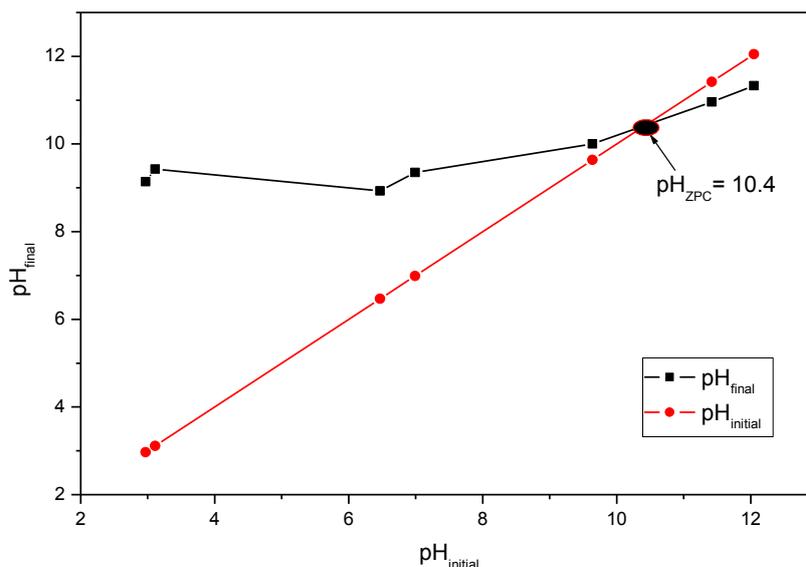
**Le tableau II.4.** *Quantités des fonctions chimiques de surface.*

Fonction	Carboxylique	lactone	Phénolique	basique
Quantité de groupement meq/g	0.083	0.080	0.40	1.76

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le charbon actif utilisé présente une surface de groupements fonctionnels à caractère basique, dû à la nature de l'agent chimique dont il est imprégné et aussi à la présence d'oxygène libre sur les sites basiques de Lewis, attribués souvent aux électrons  $\pi$  des plans graphitiques (**Wibowo et al., 2007**). L'analyse par spectrophotomètre infrarouge a permis la détermination qualitative des fonctions de surface.

#### II.4.1.2. Détermination du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

La méthode utilisée est celle décrite par Lopez-Romon *et al.* (**Lopez-Ramon et al., 1999**). Elle consiste à introduire une masse fixe du CA dans 50 ml d'une solution de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  (0.1M) à différentes valeurs du pH initial. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 24 heures à température ambiante, après filtration de la solution, le pH final est mesuré. Sur la courbe ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ ) en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$  (Figure II.4), la valeur du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  correspond alors au point pour lequel le  $\text{pH}_{\text{final}}$  est égal au  $\text{pH}_{\text{initial}}$ .



**Figure II.4.** Détermination du point de charge nulle du charbon actif.

La valeur du point de charge nulle est égale à 10.4. Nous constatons qu'il y a une concordance entre ce résultat et les teneurs des fonctions acides et basiques de surface. Ainsi, la surface de CA est chargée positivement pour les valeurs de pH inférieures à  $pH_{PZC}$ , la solution deviendra alors moins acide (consommation des protons de la solution), alors que pour les valeurs supérieures, la surface est chargée négativement et la solution deviendra plus acides (libération des protons de surface).

### II.4.1.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée par tamisage. Les diamètres des tamis sont compris entre 1.6 et 0.315 mm. Le plus grand pourcentage de grains a été retenu par le tamis de diamètre supérieur à 1.6 mm (59.14 %). La figure II.5 montre l'analyse granulométrique du CA utilisé.

Le diamètre moyen des grains a été calculé à partir de l'analyse granulométrique, la valeur du diamètre moyen  $d_{moy}$  est égale à 0.6 mm. Dans tous les essais, un diamètre de grains inférieur à 1.6 mm et supérieur à 1.25 mm a été utilisé afin d'obtenir un diamètre moyen des grains égal à 1.425 mm et aussi pour éviter ultérieurement le colmatage de la colonne par les particules fines.

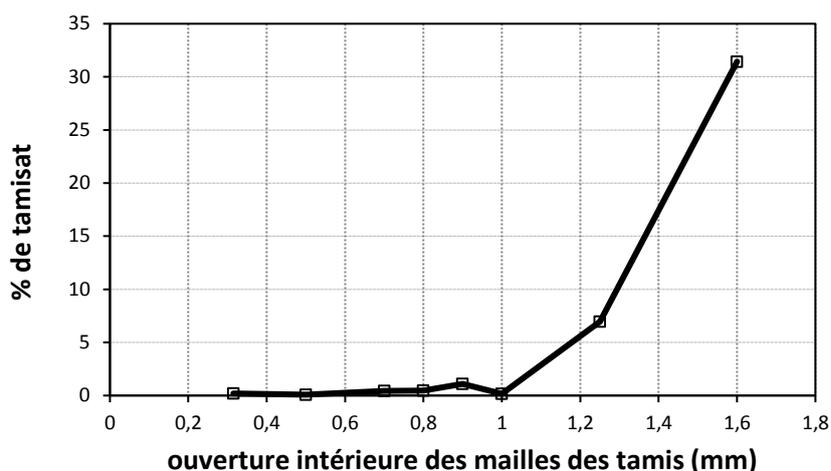


Figure II.5. Analyse granulométrique du CAG.

#### II.4.1.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET

La surface spécifique a été déterminée selon la méthode BET (**Brunauer et al., 1938**). La mesure de la surface spécifique et du volume poreux a été réalisée au laboratoire privé LACIBGROUPE Laboratory.

Les principales caractéristiques du CA sont rassemblées dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Caractéristiques texturale du charbon actif

Surface spécifique BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	900
granulométrie moyenne (mm)	0.6
densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.4-0.5
Volume poreux $\text{cm}^3/\text{g}$	0.63
teneur en cendres % *	8
pH <sub>PZC</sub>	10.44
Fonction de surface	Basique
Indice d'iode ( $\text{mg}/\text{g}$ ) *	800
Humidité (%) *	6
Dureté (%) *	90
Coefficient d'uniformité *	1.5-1.8

\*La fiche technique du produit commercial.

## II.4.2. Détermination de l'isotherme d'adsorption

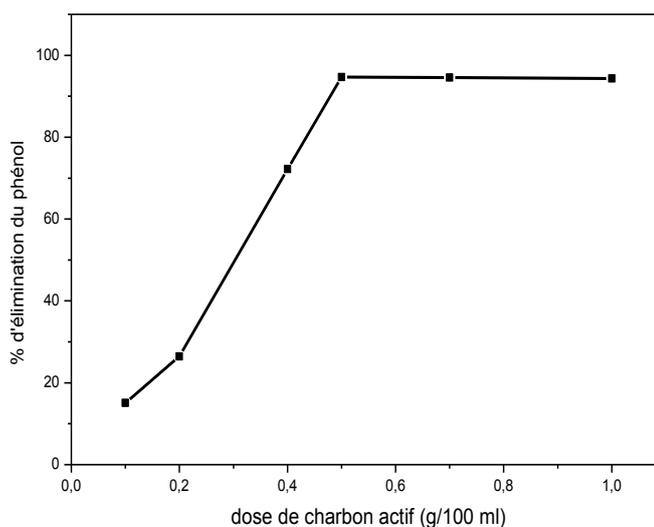
### II.4.2.1. Détermination des conditions optimales d'adsorption

L'étude de l'équilibre d'adsorption en batch nécessite la détermination des meilleures conditions opératoires permettant d'atteindre cet équilibre. Ces conditions optimales concernent particulièrement les facteurs clés suivant : le rapport solide-liquide (S/L), le temps de contact, la concentration initiale, la taille des particules, l'agitation, le pH et la température.

#### II.4.2.1.1. Effet du rapport solide-liquide

Le principe de détermination du rapport solide-liquide optimal est le suivant : des masses variables de l'adsorbant sont introduites successivement dans un volume de solution d'adsorbat. Au cours des expériences, les mêmes conditions opératoires sont maintenues. Le mélange ensuite est agité jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La meilleure élimination d'adsorbat correspond au meilleur rapport solide-liquide.

Dans cette expérience, différentes masses de CA (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 et 1g) ont été introduites successivement dans 100 ml de solutions de phénol à  $60 \text{ mg. L}^{-1}$ , agitées jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint puis filtrées. Les quantités maximales adsorbées pour différentes masses de CA sont représentées sur la figure II.6.



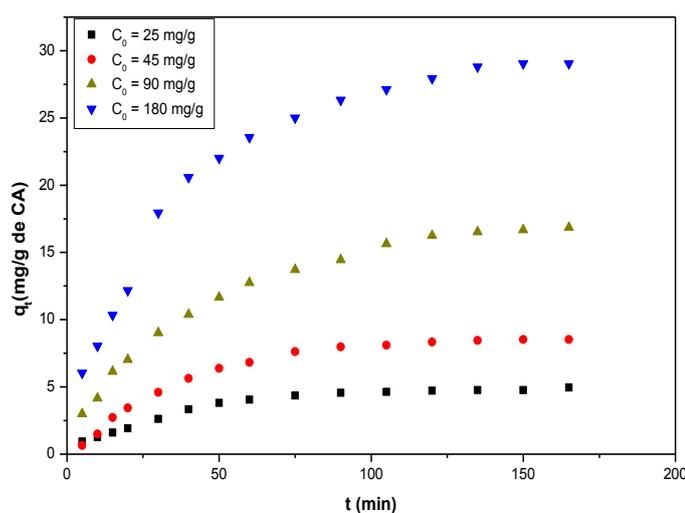
**Figure II.6.** Effet de la masse de CA sur la rétention du phénol ( $V=100\text{ml}$  ;  $C= 60 \text{ ppm}$  ;  $2\text{h}$  de contact ; vitesse d'agitation= $250 \text{ tr. min}^{-1}$  ;  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

La quantité du phénol adsorbée augmente de façon significative avec la masse du CA de 15.11% jusqu'à 94.66% pour une augmentation de la dose de CA de 0.1 à 0.5 g avant d'atteindre un palier. Le meilleur rapport solide liquide (m/V) pour une bonne élimination du phénol est donc de 0.5g de CA par 100 ml de solution du phénol.

#### II.4.2.1.2. L'effet du temps de contact sur l'adsorption

Pour déterminer le temps de contact optimal, un mélange d'adsorbant et d'adsorbant et mis sous agitation à une température constante. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration d'adsorbant restant en solution. Lorsque la quantité d'adsorbant résiduelle reste inchangée, l'on considère que l'équilibre est atteint, le temps de contact y correspondant est le temps optimal. Il est normalement maintenu pour toutes les expériences.

L'effet du temps de contact a été déterminé par l'agitation de 1 g de CAG avec 200 ml d'une solution de phénol de quatre concentrations différentes (25, 45, 90 et 180 ppm). Le mélange a été mis dans un réacteur à double enveloppe à une température de 25°C sous une agitation fixe. Des échantillons de 5 ml ont été prélevés et filtrés par un filtre seringue de diamètre de pores 0.45  $\mu\text{m}$ . La concentration résiduelle en de phénol en solution a été ensuite analysée par spectrophotomètre UV-Visible. Les courbes obtenues sont données sur la figure II.7 :



**Figure II.7.** Effet du temps de contact sur l'adsorption de phénol sur CAG à 25°C ;  $m=1\text{g}$  ;  $V=200\text{ ml}$  ; vitesse d'agitation =250 t/min et le pH naturel du CA 6.8).

Ces courbes donnent les quantités adsorbées en fonction du temps. Elles sont caractérisées par une forte augmentation de la capacité d'adsorption (forte affinité adsorbant-adsorbat) dans les premières minutes de contact charbon actif- phénol. Puis, après une heure de contact, l'augmentation ralentit jusqu'à obtenir un plateau au bout de deux heures, celui-ci permet de déterminer les capacités maximales d'adsorption. La concentration initiale du phénol n'influe pas sur le temps d'équilibre, mais elle présente un effet significatif sur la capacité d'adsorption. Lorsque la concentration initiale du phénol augmente, la capacité d'adsorption sera augmentée, ce qui suggère une adsorption favorable. Quelle que soit la concentration, le temps d'équilibre est atteint au bout de deux heures, c'est ce temps qui a été maintenu dans toutes les expériences.

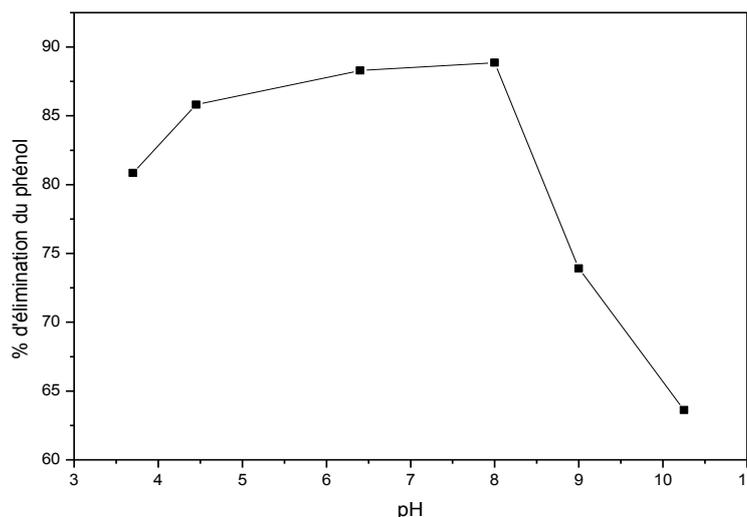
#### II.4.2.1.3. Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption du phénol sur le CA, car le processus d'adsorption dépend de l'état d'ionisation des groupements fonctionnels de la surface du CA et de la charge de l'adsorbat, ionisée ou neutre (**Srivastava et al., 2006**); (**Hua et al., 2012**).

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption du phénol, des échantillons de CA de masse définie sont introduits dans des solutions d'adsorbat avec différentes valeurs du pH. Le mélange est agité pendant le temps d'équilibre. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont déterminées et la meilleure adsorption correspond au pH optimal d'adsorption.

Ainsi, des échantillons de CA de masse égale à 0.5 g sont introduits dans 100 ml de solutions de phénol à 60 mg/l dans des béchers à double enveloppe de 250 ml. Le pH est varié entre 3 et 11 par ajout soit de quelques gouttes de solutions de HCl 0.1 M ou de NaOH 0,1 M. Le mélange CA-phénol est agité pendant 2 h à 250 tr/min à 25°C. La figure II.8 représente l'effet du pH sur le taux d'adsorption du phénol.

Un effet significatif du pH sur l'adsorption du phénol a été observé. Il peut s'expliquer par les interactions donneur-accepteur d'électrons  $\pi$ - $\pi$  entre le noyau aromatique du phénol (accepteur d'électron) et l'oxygène libre des sites basiques de surface (donneur d'électron) (**Hamdaoui and Naffrechoux, 2007**, **Dąbrowski et al., 2005**, **Moreno-Castilla, 2004**).



**Figure II.8.** Effet du pH sur la rétention du phénol sur CA ( $V=100\text{ml}$  ;  $C=60\text{ ppm}$  ;  $t_{\text{agitation}}=2\text{ h}$  ; vitesse d'agitation= $250\text{ tr. min}^{-1}$  ;  $T=25\text{ °C}$  et  $\text{pH}=6,8$ ).

Le taux d'adsorption de phénol sur CA augmente de 80,85 à 88,85 mg/g pour des valeurs de pH comprises entre 3,7 et 8, le maximum d'adsorption est atteint entre des pH de 6,5 et 8. Aux pH supérieur au pKa (9,95), le phénol est sous forme de phénolates ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ) et la surface du CA est chargée négativement (pH supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}=10,45$ ). Il existe des forces de répulsion entre les ions phénolates et la surfaces du CA (**Cañizares et al., 2006**). Ces forces tendent à diminuer la capacité d'adsorption du phénol sur le CA (**Liu et al., 2010**). Par conséquent, un pH de 6,8 a été choisi comme valeur optimale de l'adsorption du phénol sur le CA (c'est le pH naturel du CA dans la solution de phénol).

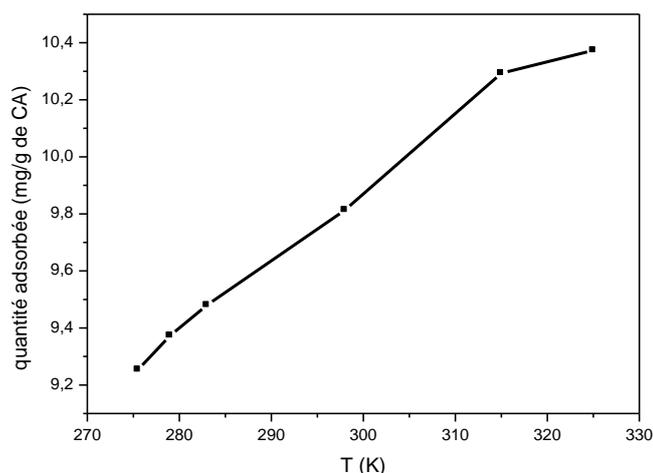
Les conditions opératoires sélectionnées pour les essais d'adsorption en batch sont regroupées dans le tableau II.6.

**Tableau II.6.** Les conditions optimales d'adsorption en batch.

Rapport S/L	Temps de contact	Température	pH
0,5 g de CA/100 ml	2 h	25 °C	6,8

#### II.4.2.1.4. Effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption est étudiée pour les mêmes conditions opératoires pour une concentration de 60 ppm en phénol. La figure (II.9) présente l'influence de la température.



**Figure II.9.** Effet de la température sur la rétention du phénol par CA ( $V=100\text{ml}$  ;  $C=60\text{ ppm}$  ;  $2\text{ h}$  de contact ; vitesse d'agitation= $250\text{ tr. min}^{-1}$  et  $\text{pH}=6.8$ ).

La quantité de phénol adsorbée augmente avec l'augmentation de la température de la solution. Lorsque la température augmente de 275.5 à 325 K, la quantité adsorbée  $q_e$  augmente de 9.25 à 10.37 mg/g, ce qui signifie que l'adsorption du phénol est un processus endothermique. Des résultats similaires ont été obtenus par (Singh et al., 2008).

Ce résultat peut être confirmé par le calcul de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ). Les équations suivantes nous permettent de déterminer les paramètres thermodynamique du processus d'adsorption (Hu et al., 2011) :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II. 2})$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{II. 3})$$

$$K_c = \frac{q_e \times \rho_{CA}}{C_e} \quad (\text{II. 4})$$

Avec :

R : constante des gaz parfait ( $8.31\text{ Pa. m}^3.\text{mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

T : température absolue (K).

$K_c$  : constante thermodynamique de distribution adsorbant-adsorbé.

$\rho_{CA}$  : masse volumique apparente de CA ( $m^3/g$ ).

$q_e$  : quantité du phénol adsorbée à l'équilibre (g/g).

$C_e$  : concentration du phénol à l'équilibre ( $g/m^3$ )

Les paramètres thermodynamique ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) sont déterminés en traçant  $\ln K_c$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (figure II.10). D'après l'équation (II.7) en calculant  $\Delta H^\circ$  à partir de la pente et  $\Delta S^\circ$  à partir de l'ordonnée à l'origine. Sachant que la pente représente ( $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ ), l'ordonnée à l'origine représente ( $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ ), et  $\Delta G^\circ$  pouvant être calculé à partir de l'équation (II.2).

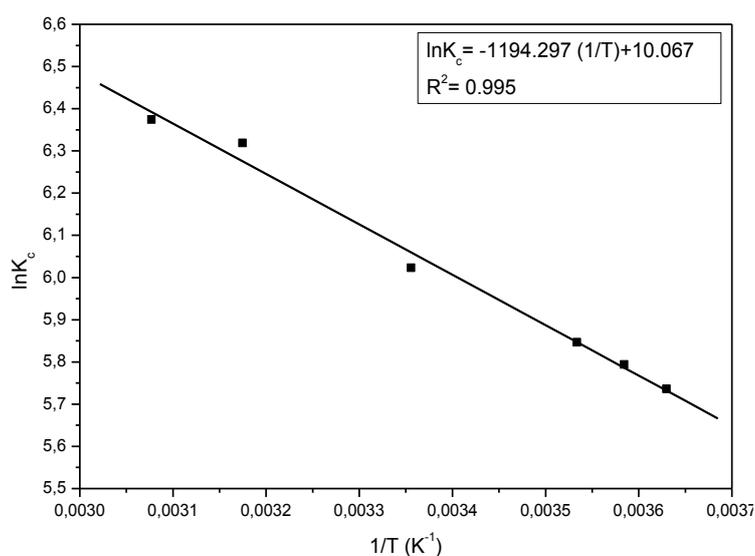


Figure II.10. Représentation de  $\ln K_c$  en fonction de  $(1/T)$ .

Tableau. II.7. Constantes thermodynamiques d'adsorption de phénol sur le CA.

T (K)	Ln K <sub>c</sub>	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol. K)
325	6.374	-17.224		
315	6.318	-16.548		
298	6.023	-14.922	9.929	83.698
283	5.846	-13.756		
279	5.793	-13.439		
275.5	5.736	-13.139		

Ces résultats impliquent les conclusions suivantes :

- ✓ Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que l'adsorption du phénol sur le CA est un processus spontané. Lorsqu'on augmente la température, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  deviennent plus négatives, donc l'adsorption est encore plus favorable aux températures élevées. Les valeurs de  $\Delta G^\circ < -20$  KJ/mol indiquent une physisorption (**Yu et al., 2004**).
- ✓ la valeur positive de  $\Delta H^\circ$  confirme le processus endothermique de l'adsorption du phénol sur CA. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  inférieures à 20 KJ/mol, indiquent une physisorption (**Liu, 2009**).
- ✓ Les valeurs positives de l'entropie montrent une augmentation du degré de liberté des espèces adsorbées (affinité du charbon au phénol) et une augmentation du désordre à l'interface CA/phénol.

### II.4.3. Etude de la désorption

L'étude de la désorption nous permet de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption. Pour cela, nous avons utilisé une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour la désorption du phénol. Özkaya (**Özkaya, 2006**) et Rengaraj et al (**Rengaraj et al., 2002**) avaient démontré qu'une concentration de 0.1 à 0.15 M était suffisante pour une désorption quantitative du phénol. Le choix du NaOH peut être attribué à la formation de phénolate de sodium, ce dernier peut faciliter la désorption du phénol de surface de CA (**Özkaya, 2006, Rengaraj et al., 2002**). La désorption du phénol sur le CAG a été donc effectuée en mélangeant le CA séparé de filtrat à 50 ml de NaOH 0.1 M et en les mettant sous agitation pendant 2 heures à 25 °C. La concentration du phénol au bout du temps d'agitation, considéré suffisant pour l'équilibre, a été mesurée.

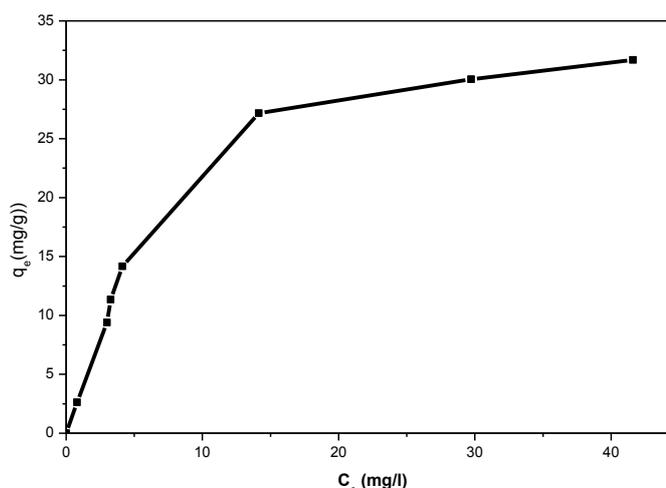
Les résultats obtenus (tableau II.8) montrent que la concentration de 0.1 M de NaOH est insuffisante pour une désorption quantitative du phénol (entre 30 et 38%). Özkaya (**Özkaya, 2006**) avait trouvé un pourcentage de 61 % pour une concentration de NaOH égale à 0.15 M. A ce stade, nous pouvons cependant considérer que, dans les conditions expérimentales en batch ou même en colonne, l'adsorption du phénol sur ce CA est un processus irréversible. Dąbrowski *et al.* (**Dąbrowski et al., 2005**) avait mentionné un résultat identique.

**Tableau II.8.** Les pourcentages de désorption du phénol sur le CAG.

$C_0$ (mg/l)	quantité adsorbée (mg/g)	Quantité désorbée (mg/g)	% désorbé
50	9.37	3.586	38.278
70	12.93	4.326	33.462
90	16.09	5.053	31.406
100	17.25	5.280	30.608

#### II.4.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est obtenue dans les conditions optimales déterminées précédemment (masse de charbon actif 0.5g ; volume de la solution 100 ml, temps de contact 2 h et température 25°C et pH 6.8). En représentant pour chaque concentration initiale la quantité adsorbée à l'équilibre par gramme de solide  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration du phénol dans la solution à l'équilibre  $C_e$  (mg/l). La figure II.11 illustre l'isotherme d'adsorption du phénol sur le CAG utilisé.



**Figure II.11.** Isotherme d'adsorption du phénol en batch à 25°C ;  $m=0.5$  g ;  $V=100$  ml ; la vitesse d'agitation =250 t/min ; le temps d'agitation 2h et le pH 6.8).

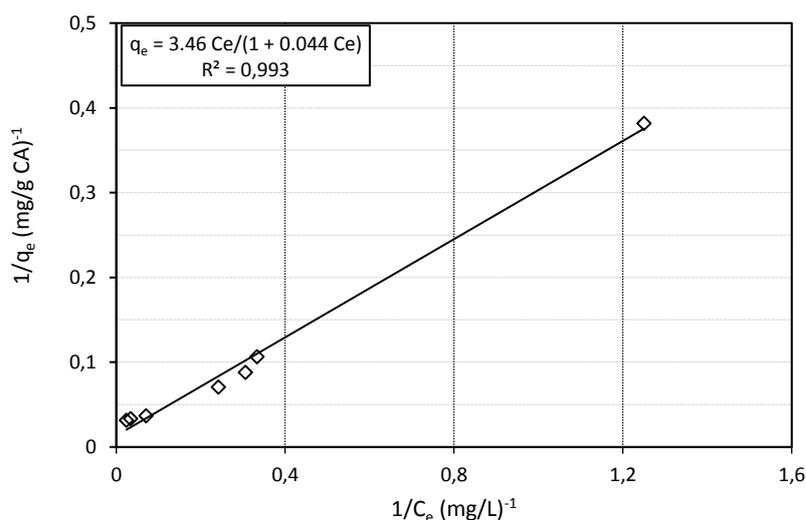
La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau (isotherme du type L) indiquant une faible formation de multicouche. Nous considérons dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents (l'adsorption est homogène). Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé ; les pores sont de dimension très faible (mésopore ou micropore). Ceci doit être confirmé par une modélisation de l'isotherme d'adsorption.

### II.4.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption en batch

Le tableau II.9 résume les valeurs des constantes de différents modèles extrapolées à partir des formes linéaires de ces modèles (voir tableau ci-dessus). Ainsi, la figure II.12 représente les modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption de notre système.

**Tableau. II.9.** Paramètres des isothermes d'adsorption en batch du phénol sur CAG.

Modèle	Paramètre	Valeurs
<b>Freundlich</b>	$k_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	4.51
	n	1.68
	$R^2$	0,904
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	76,92
	$K_L$ (L/mg)	0,044
	$R^2$	0,993
<b>Elovich</b>	$q_m$ (mg/g)	20.40
	$K_E$ (L/mg)	0.252
	$R^2$	0,798
<b>Temkin</b>	$k_T$ (L/mg)	1.445
	$\Delta Q$ (KJ/mol)	23.85
	$R^2$	0,975
<b>D-R</b>	$q_m$ (mg/g)	21,11
	E (KJ/mole)	1.00
	$R^2$	0,815



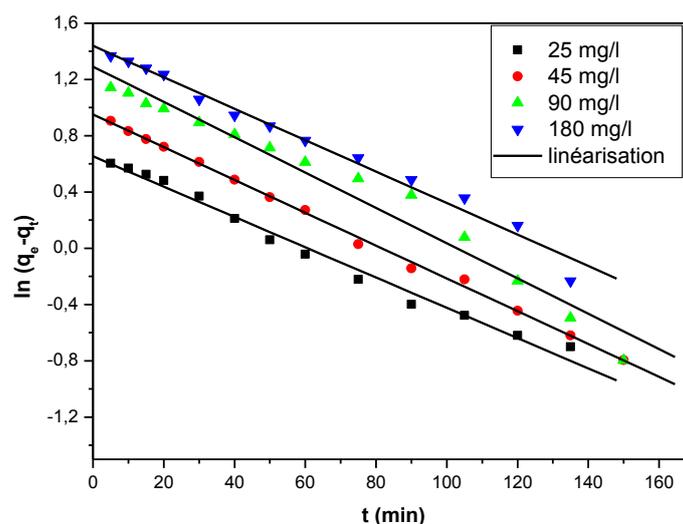
**Figure II.12.** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol en batch par le modèle de Langmuir à 25°C ;  $m=0,5$  g,  $V=100$  ml,  $V_{ag}=250$  t/min,  $t_{cont}=2$  h.

D'après les données de la régression linéaire (tableau ci-dessus), il apparaît clairement qu'avec un coefficient de corrélation proche de l'unité ( $R^2= 0,993$ ), le modèle de Langmuir représente le mieux l'adsorption de phénol sur CAG pour lequel la quantité d'adsorption maximale est de 76.92 mg/g. Plusieurs auteurs (**Liu et al., 2010, Ayrañci and Duman, 2005, Namane et al., 2005, Kumar et al., 2007, Jia and Lua, 2008, Lua and Jia, 2009, Gundogdu et al., 2012, Song et al., 2013**) avaient trouvé des résultats similaires.

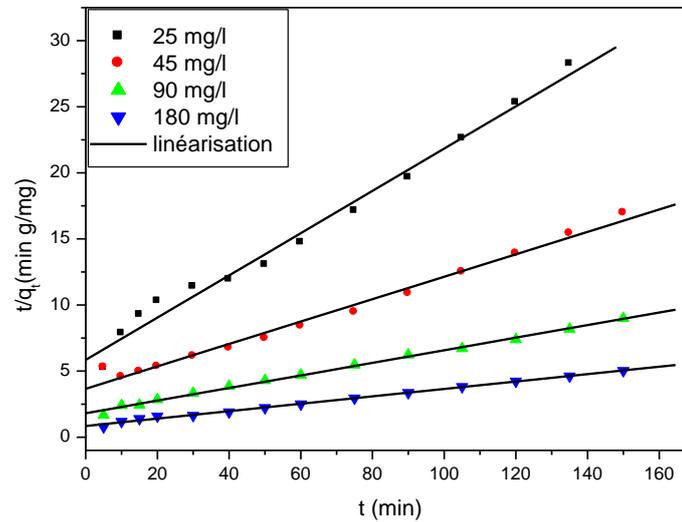
## II.4.6. Etude cinétique

### II.4.6.1. Ajustement des résultats expérimentaux

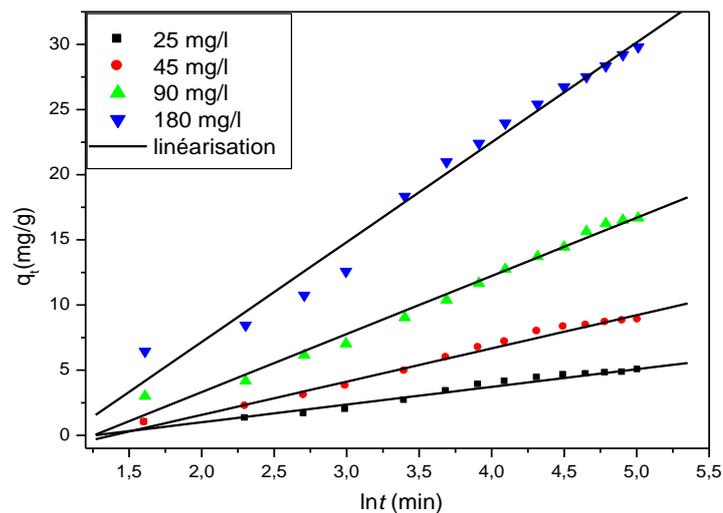
Les différents modèles de cinétiques présentés dans le tableau (II.3) ont été testés pour ajuster les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Les paramètres des différents modèles ont été déterminés par linéarisation de l'équation modélisant le processus cinétique. Les figures II.13-II.17 montrent les différentes comparaisons entre résultats expérimentaux et modèles. Le tableau II.10 regroupe les paramètres calculés pour chaque modèle ainsi que les coefficients de corrélations de la régression linéaire.



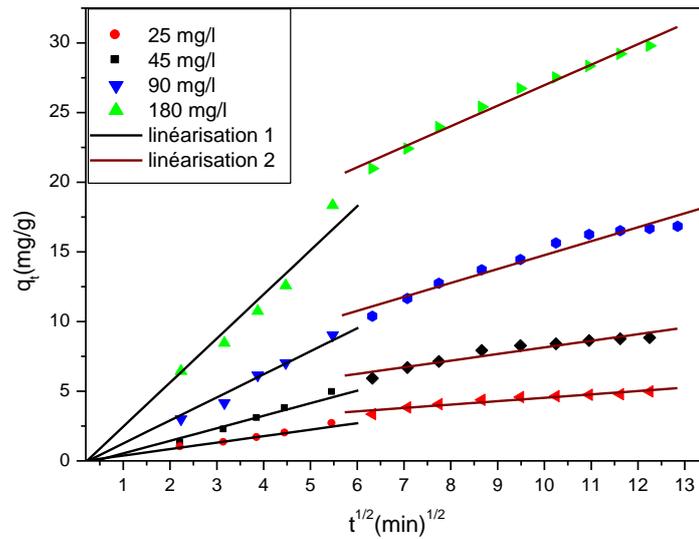
**Figure II.13.** Application du modèle PS1 pour l'adsorption du phénol sur le CAG ( $T= 25^{\circ}\text{C}$  ;  $m=1\text{ g}$  ;  $V=200\text{ml}$  ; la vitesse d'agitation  $=250\text{ t/min}$  ; le temps d'agitation 2h et le pH 6.8).



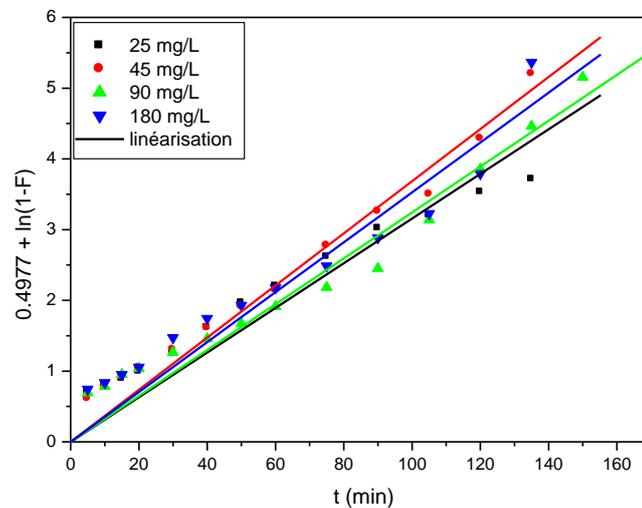
**Figure II.14.** Application du modèle PS2 pour l'adsorption du phénol sur le CA ( $T= 25^{\circ}\text{C}$  ;  $m=1\text{ g}$  ;  $V=200\text{ml}$  ; la vitesse d'agitation  $=250\text{ t/min}$  ; le temps du contact 2h et le pH 6.8).



**Figure II.15.** Application du modèle d'Elovich ( $T= 25^{\circ}\text{C}$  ;  $m=1\text{ g}$  ;  $V=200\text{ml}$  ; la vitesse d'agitation  $=250\text{ t/min}$  ; le temps d'agitation 2h et le pH 6.8).



**Figure II.16.** Application du modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du phénol sur le CAG ( $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m=1\text{ g}$  ;  $V=200\text{ml}$  ; la vitesse d'agitation  $=250\text{ t/min}$  ; le temps d'agitation  $2\text{h}$  et le  $\text{pH}=6.8$ ).



**Figure II.17.** Application du modèle de Boyd pour l'adsorption du phénol sur le CAG ( $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m=1\text{ g}$  ;  $V=200\text{ ml}$  ; la vitesse d'agitation  $=250\text{ t/min}$  ; le temps d'agitation  $2\text{h}$  et le  $\text{pH}=6.8$ ).

**Tableau II.10.** Paramètres cinétiques de l'adsorption du phénol sur le CAG.

Modèle cinétique	Paramètres	Concentration			
		25	45	90	180
	$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	4.96	8.53	16.84	29.04
PS1	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0231	0.0333	0.0289	0.0301
	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	4.247	10.496	19.56	30.58
	$R^2$	0.974	0.986	0.968	0.948
PS2	$K_2$ (g/mg.min)	0.0043	0.0019	0.0012	0.0009
	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	6.25	11.79	20.99	35.72
	$R^2$	0.993	0.993	0.998	0.997
Elovich	$\beta$ (g/mg)	0.737	0.392	0.224	0.130
	$\alpha$ (mg/g.min)	0.384	0.638	1.269	2.645
	$R^2$	0.966	0.983	0.987	0.971
Diffusion externe	$B$ (min <sup>-1</sup> )	0.031	0.036	0.032	0.035
	$D_d^{eff}$ (m <sup>2</sup> /min)	$6.38 \times 10^{-9}$	$7.41 \times 10^{-9}$	$6.59 \times 10^{-9}$	$7.21 \times 10^{-9}$
	$R^2$	0.875	0.965	0.946	0.905
Diffusion intra particulaire	$K_{id(1)}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0.464	0.900	1.654	3.163
	$D_{id(1)}$ (m <sup>2</sup> /min)	$1.53 \times 10^{-9}$	$5.79 \times 10^{-9}$	$19.5 \times 10^{-9}$	$71.52 \times 10^{-9}$
	$R^2_{(1)}$	0.992	0.984	0.985	0.991
	$K_{id(2)}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0.242	0.474	1.001	21.472
	$D_{id(2)}$ (m <sup>2</sup> /min)	$0.41 \times 10^{-9}$	$1.60 \times 10^{-9}$	$7.16 \times 10^{-9}$	$15.4 \times 10^{-9}$
	$R^2_{(2)}$	0.957	0.955	0.977	0.991

#### II.4.6.2. Discussion

A partir des résultats de la régression linéaire des différents modèles regroupés dans le tableau II.8, il apparaît clairement, que le modèle PS2 représente le mieux nos résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.99 ( $R^2_{moy} = 0,995$ ). Gundogdu *et al.* (Gundogdu et al., 2012) et Ma et al (Ma et al., 2013) avaient trouvé que le modèle de PS2 décrivait bien les résultats expérimentaux de l'élimination du phénol par d'autres types de charbons actifs. Wu *et al.* (Wu et al., 2009) avaient mentionné que le modèle PS2 était adapté à l'adsorption des molécules de faible poids moléculaire sur des adsorbant de petites particules.

Pour clarifier le mécanisme de transfert de masse, nous avons appliqué le modèle de la diffusion intra particulaire, en traçant la quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction du  $t^{1/2}$ . La figure II.16 montre que les droites modélisant le processus d'adsorption ne passent pas à l'origine. D'autre part, deux droites distinctes sont obtenues pour chaque concentration. Une droite, qui passe à l'origine, représentant la partie de forte augmentation de la

quantité adsorbée en fonction de la racine du temps, et une deuxième droite représentant le plateau. Les études de Ioannou et Simitzis (**Ioannou and Simitzis, 2009**), Liu *et al.* (**Liu et al., 2010**) et Varghese *et al.* (**Varghese et al., 2004**) sur d'autres types de charbon, ont abouti à des résultats similaires. La première droite représente la diffusion intra particulaire et la deuxième correspond au processus d'équilibre final (**Cheung et al., 2007**).

L'existence de deux droite montre que la diffusion du phénol dans les pores de charbon actif n'est pas la seule étape limitante (**Ghodbane and Hamdaoui, 2008, Mohanty et al., 2005**), la diffusion externe est aussi non négligeable et doit être considérée (**Seliem et al., 2016**).

D'après les résultats montrés dans le tableau (II.10), les constantes de vitesse de diffusion et des coefficients de diffusion intra particulaires dans la première étape ( $K_{id(1)}$  ;  $D_{id(1)}$ ) sont plus élevées que celles de la seconde étape ( $K_{id(2)}$  ;  $D_{id(2)}$ ). Ainsi, les valeurs des coefficients de diffusion dans les pores ( $D_{id}$ ) augmentent avec l'augmentation de la concentration. Elles sont comprises entre  $1.6 \times 10^{-9}$  et  $1.6 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/min. D'après (**Srihari and Das, 2008**), ces valeurs indiquent que la diffusion intra particulaire est une étape limitante de la vitesse d'adsorption mais n'est pas la seule étape. Pour cela, l'application du modèle de Boyd modèle, permet de trancher.

La figure II.17 représente la modélisation du processus d'adsorption par le modèle de Boyd, pour les différentes concentrations. Nous remarquons que les droites de ce modèle, qui passent à l'origine, n'ajustent pas les points expérimentaux. Les valeurs du coefficient de corrélation (tableau II.10) confirment que la diffusion intra particulaire ne représente pas l'étape limitante dans le processus d'adsorption. Ce résultat confirme que la vitesse d'adsorption est contrôlée par les deux mécanismes de diffusion, la diffusion externe et la diffusion intra particulaire. Gundoglu *et al.* (**Gundogdu et al., 2012**) avait trouvé le même résultat pour l'adsorption du phénol sur un charbon actif préparé.

## II.5. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'étude en batch des mécanismes de l'adsorption du phénol sur un charbon actif commercial. L'influence de différentes conditions opératoires telles que la masse de l'adsorbant, le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale du phénol a été étudiée pour déterminer les conditions optimales pour la mesure de la loi d'isotherme.

Le meilleur rapport solide liquide (m/V) pour une bonne élimination du phénol est de 0.5g de CA par 100 ml de solution du phénol. Le taux d'adsorption le plus grand obtenu correspond aux valeurs de pH compris entre 3.7 et 8.

L'étude de l'influence du temps de contact sur la cinétique d'adsorption montre que l'équilibre de l'adsorption s'établit au bout de 120 minutes. La concentration initiale du phénol n'influe pas sur le temps d'équilibre, mais elle présente un effet significatif sur la capacité d'adsorption. Lorsque la concentration initiale du phénol augmente la capacité d'adsorption sera augmentée.

Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du phénol sur le charbon actif est un processus spontané et endothermique. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  indiquent une physisorption.

La modélisation de l'isotherme d'adsorption en batch montre que le modèle de Langmuir représente le mieux l'adsorption du phénol sur le CAG avec une capacité d'adsorption maximale égale à 76.94 mg/g du CA. Les molécules du phénol sont alors adsorbées sur des sites identiques, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule (formation d'une monocouche) et il n'y a pas d'interactions entre les molécules de soluté adsorbées.

L'étude de la cinétique en mode batch a montré que le mécanisme d'adsorption est bien décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol dans la solution. La vitesse d'adsorption est contrôlée par les deux mécanismes de diffusion, la diffusion externe et la diffusion intra particulaire.

- AHMARUZZAMAN, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in colloid and interface science*, 143, 48-67.
- ALAM, M. Z., AMEEM, E. S., MUYIBI, S. A. & KABBASHI, N. A. 2009. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 155, 191-198.
- ALHAMED, Y. A. 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal of hazardous materials*, 170, 763-770.
- ALTENOR, S., CARENE, B., EMMANUEL, E., LAMBERT, J., EHRHARDT, J.-J. & GASPARD, S. 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1029-1039.
- AROUA, M. K., LEONG, S., TEO, L., YIN, C. Y. & DAUD, W. M. A. W. 2008. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead (II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. *Bioresource Technology*, 99, 5786-5792.
- AYRANCI, E. & DUMAN, O. 2005. Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of hazardous materials*, 124, 125-132.
- BOEHM, H. P. 1966. Chemical identification of surface groups. *Advances in catalysis*. Elsevier.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60, 309-319.
- CAÑIZARES, P., CARMONA, M., BARAZA, O., DELGADO, A. & RODRIGO, M. A. 2006. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of hazardous materials*, 131, 243-248.
- CÁRDENAS-LÓPEZ, C., CAMARGO, G., GIRALDO, L. & MORENO-PIRAJÁN, J. 2007. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química*, 32, 61-71.
- CHEUNG, W., SZETO, Y. & MCKAY, G. 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource technology*, 98, 2897-2904.
- CHOWDHURY, S., MISHRA, R., SAHA, P. & KUSHWAHA, P. 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265, 159-168.
- CHOY, K. K., BARFORD, J. P. & MCKAY, G. 2005. Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste—process design, evaluation and sensitivity analysis. *Chemical Engineering Journal*, 109, 147-165.
- DAJBROWSKI, A., PODKOŚCIELNY, P., HUBICKI, Z. & BARCZAK, M. 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- DEMIRAL, H. & GÜNDÜZOĞLU, G. 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, 101, 1675-1680.
- DUBININ, M. & RADUSHKEVICH, L. Evaluation of microporous materials with a new isotherm. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1947. 331-334.
- FREUNDLICH, H. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 1100-1107.
- GHODBANE, I. & HAMD AOUI, O. 2008. Removal of mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 301-309.
- GUNDOGDU, A., DURAN, C., SENTURK, H. B., SOYLAK, M., OZDES, D., SERENCAM, H. & IMAMOGLU, M. 2012. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 2733-2743.
- HAMD AOUI, O. & NAFFRECHOUX, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and

- equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous materials*, 147, 381-394.
- HAMEED, B. & RAHMAN, A. 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 576-581.
- HAYASHI, J. I., KAZEHAYA, A., MUROYAMA, K. & WATKINSON, A. P. 2000. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38, 1873-1878.
- HO, Y.-S. & MCKAY, G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183-191.
- HU, Y.-N., WANG, H.-Y., CAO, G.-P., MENG, C. & YUAN, W.-K. 2011. The adsorption of toluenediamine from the wastewater by activated carbon in batch and fixed bed systems. *Desalination*, 279, 54-60.
- HUA, C., ZHANG, R., LI, L. & ZHENG, X. 2012. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbon prepared from crofton weed. *Desalination and Water Treatment*, 37, 230-237.
- IOANNOU, Z. & SIMITZIS, J. 2009. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of hazardous materials*, 171, 954-964.
- JIA, Q. & LUA, A. C. 2008. Concentration-dependent branched pore kinetic model for aqueous phase adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 136, 227-235.
- KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S. & MIRANDA, L. R. 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust. *Journal of colloid and interface science*, 292, 354-362.
- KUMAR, A. & JENA, H. M. 2016. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *Journal of cleaner production*, 137, 1246-1259.
- KUMAR, A., KUMAR, S., KUMAR, S. & GUPTA, D. V. 2007. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 155-166.
- KURZWEIL, P. 2009. Capacitors| electrochemical double-layer capacitors: carbon materials.
- LAGERGREN, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- LANGMUIR, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38, 2221-2295.
- LI, L., QUINLIVAN, P. A. & KNAPPE, D. R. 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085-2100.
- LI, N., MA, X., ZHA, Q., KIM, K., CHEN, Y. & SONG, C. 2011. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry. *Carbon*, 49, 5002-5013.
- LIU, Q.-S., ZHENG, T., WANG, P., JIANG, J.-P. & LI, N. 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157, 348-356.
- LIU, Y. 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 1981-1985.
- LOPEZ-RAMON, M. V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C. & CARRASCO-MARIN, F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, 1215-1221.
- LUA, A. C. & JIA, Q. 2009. Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, 150, 455-461.

- MA, Y., GAO, N., CHU, W. & LI, C. 2013. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 7, 158-165.
- MOHANTY, K., DAS, D. & BISWAS, M. 2005. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, 115, 121-131.
- MORENO-CASTILLA, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94.
- NAKAGAWA, K., NAMBA, A., MUKAI, S. R., TAMON, H., ARIYADEJWANICH, P. & TANTHAPANICHAKOON, W. 2004. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, 38, 1791-1798.
- NAMANE, A., MEKARZIA, A., BENRACHEDI, K., BELHANECH-BENSEMRA, N. & HELLAL, A. 2005. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of hazardous materials*, 119, 189-194.
- OLAFADEHAN, O., JINADU, O., SALAMI, L. & POPOOLA, L. 2012. Treatment of brewery wastewater effluent using activated carbon prepared from coconut shell. *International Journal of Applied Science and Technology*, 2, 165-178.
- ÖZKAYA, B. 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 129, 158-163.
- PANDHARIPADE, S., MOHARKAR, Y. & THAKUR, R. 2012. Synthesis of adsorbents from waste materials such as ziziphus jujube seed & mango kernel. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 2, 1337-1341.
- PANTEA, D., DARMSTADT, H., KALIAGUINE, S. & ROY, C. 2003. Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 67, 55-76.
- PARK, S.-J., JANG, Y.-S., SHIM, J.-W. & RYU, S.-K. 2003. Studies on pore structures and surface functional groups of pitch-based activated carbon fibers. *Journal of colloid and interface science*, 260, 259-264.
- RENGARAJ, S., MOON, S.-H., SIVABALAN, R., ARABINDOO, B. & MURUGESAN, V. 2002. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. *Journal of Hazardous Materials*, 89, 185-196.
- SELIEM, M. K., KOMARNENI, S., BYRNE, T., CANNON, F., SHAHIEN, M., KHALIL, A. & EL-GAID, I. A. 2013. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. *Separation and Purification Technology*, 110, 181-187.
- SELIEM, M. K., KOMARNENI, S. & KHADRA, M. R. A. 2016. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: kinetic and equilibrium studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 51-57.
- SINGH, J. K. & VERMA, N. 2018. *Aqueous Phase Adsorption: Theory, Simulations and Experiments*, CRC Press.
- SINGH, K. P., MALIK, A., SINHA, S. & OJHA, P. 2008. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of hazardous materials*, 150, 626-641.
- SONG, X., ZHANG, Y., YAN, C., JIANG, W. & CHANG, C. 2013. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, 389, 213-219.
- SOTELO, J., RODRÍGUEZ, A., ÁLVAREZ, S. & GARCÍA, J. 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 967-974.
- SRIHARI, V. & DAS, A. 2008. The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination*, 225, 220-234.

- SRIVASTAVA, V. C., SWAMY, M. M., MALL, I. D., PRASAD, B. & MISHRA, I. M. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 272, 89-104.
- TAN, I., AHMAD, A. & HAMEED, B. 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 154, 337-346.
- TAN, I., AHMAD, A. & HAMEED, B. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 473-482.
- TEMKIN, M. & PYZHEV, V. 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms.
- TERZYK, A. P. 2004. Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 9-29.
- TSIBRANSKA, I. & HRISTOVA, E. 2011. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bulgarian Chem Commun*, 43, 370.
- VARGHESE, S., VINOD, V. & ANIRUDHAN, T. 2004. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment.
- WEBER, W. J. & MORRIS, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.
- WEI, S., LI, Z. & YAPING, Z. 2006. Preparation of microporous activated carbon from raw coconut shell by two-step procedure. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14, 266-269.
- WIBOWO, N., SETYADHI, L., WIBOWO, D., SETIAWAN, J. & ISMADJI, S. 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 237-242.
- WU, F.-C., TSENG, R.-L., HUANG, S.-C. & JUANG, R.-S. 2009. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 151, 1-9.
- XU, Z., CAI, J.-G. & PAN, B.-C. 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14, 155-176.
- YAHYA, M. A., NGAH, C. Z. C., HASHIM, M. & AL-QODAH, Z. 2016. Preparation of activated carbon from desiccated coconut residue by chemical activation with NaOH. *Journal of Materials Science Research*, 5, 24.
- YU, Y., ZHUANG, Y.-Y., WANG, Z.-H. & QIU, M.-Q. 2004. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin. *Chemosphere*, 54, 425-430.

## **Chapitre III :**

# **Etude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif granulaire**

## **Etude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif granulaire**

### **III.1. Introduction : Objectifs et dispositif expérimentale**

Dans ce chapitre, des expériences en colonne en milieu homogène sont réalisées afin de mettre en évidence les processus microscopiques régissant l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif granulaire (CAG). Ainsi, les effets respectifs de ces processus aussi bien en batch qu'en colonne sont comparés. Il s'agit de vérifier l'adéquation de l'utilisation des valeurs des paramètres obtenus des systèmes statiques dans les procédés dynamiques. Ainsi, les courbes de percée d'un traceur de l'eau sont d'abord déterminées afin d'étudier les mécanismes de transport. Les courbes de percée du phénol sont ensuite déterminées pour déduire les processus de transfert et d'interaction au sein de la colonne.

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les courbes de percées dans différentes conditions opératoires est schématisé sur la figure (III.1). Une colonne chromatographique de type Omnifit (Borosilicate glass), à un diamètre de 1cm et une hauteur ajustable (entre 4.5 cm et 22 cm) par deux pistons contenant des filtres en polyéthylène de porosité 0.25  $\mu\text{m}$ , a été utilisée. Elle est remplie soigneusement par le matériau poreux. La colonne est alimentée de bas en haut par une pompe à piston de marque ISMATEC (modèle ISM 321C) à débit constant et une température constante  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

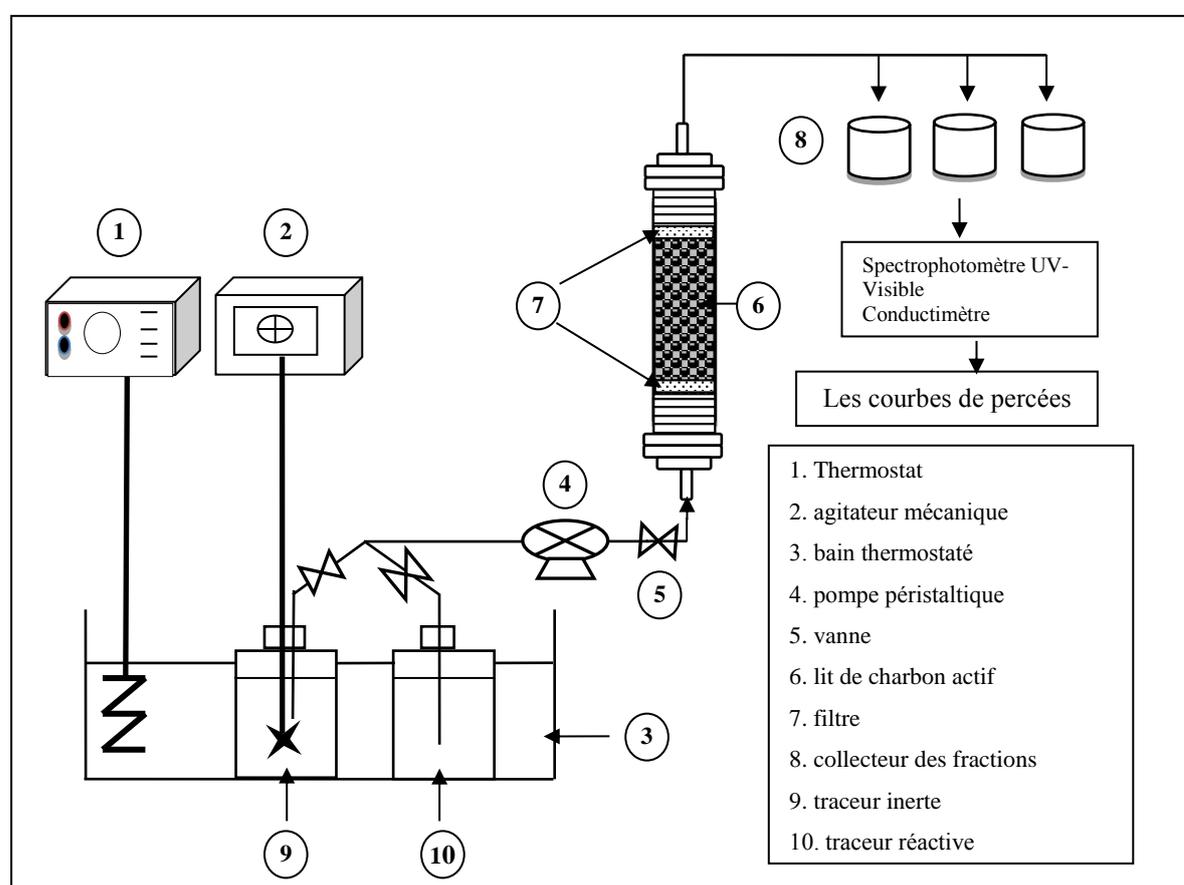
Avant de procéder aux essais de traçages en colonne, il faut mettre en évidence la technique de remplissage. En effet, le remplissage doit assurer une homogénéité du milieu poreux afin d'obtenir des colonnes ayant des propriétés hydrodynamiques comparables. Cette étape préliminaire est très importante, en particulier pour les matériaux ayant une granulométrie hétérogène ou dans le cas de la présence de particules fines. Au cours des expériences, ces particules peuvent produire le colmatage des pores ou des filtres placés en sortie de colonne. Ainsi, dans tous les essais, le CAG utilisé a un diamètre de grains compris entre 1.6 mm et 1.25 mm, le diamètre moyen étant donc égal à 1.425 mm.

La technique de remplissage utilisée est la technique dite à sec. Le charbon actif est d'abord rincé avec de l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer les particules fines et placé ensuite à l'étuve pendant environ 48 heures à  $105^\circ\text{C}$ . Une masse de CA est ensuite pesée

puis introduite dans la colonne par ajouts successifs à l'aide d'un petit entonnoir. La colonne est régulièrement tapotée sur le côté à l'aide d'une tige en plastique à chaque ajout pour assurer un bon positionnement des grains. Le tableau (III.1) donne les caractéristiques générales des colonnes utilisées.

**Tableau III.1.** *Caractéristiques générales des colonnes utilisées.*

$d_{\text{colonne}}$ (cm)	Débit (ml/min)	$d_{\text{moy}}$ (particule) (mm)	Hauteur (cm)	$\epsilon$	$\rho_{\text{app}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
1	2 à 4	1.425	4.1 à 22	0.46	0.4629



**Figure III.1.** *Le montage expérimental utilisé pour réaliser les essais en colonne.*

### III.2. Etude expérimentale des mécanismes de transport

En pratique, pour comprendre le comportement du transport en milieux poreux, il faut faire des essais de traçage de l'eau. Ces essais permettent de suivre le vrai déplacement de l'eau dans le milieu poreux entre le point d'injection et le point de détection grâce à une

substance appelée traceur. Le traceur doit avoir un comportement identique à celui de l'eau et est inerte. Les traceurs les plus utilisés sont les traceurs ioniques de petite taille (anionique monovalents). Ils sont faciles à suivre par conductimètre.

### **III.2.1. Détermination des distributions des temps de séjour du traceur de l'eau**

Le chlorure de potassium (KCl) a été choisi comme traceur de l'eau. Une colonne de longueur de 11 cm est saturée par une solution de KCl 0.01 M (solution de fond) pendant 18 heures au débit de 2 ml/min. Ensuite, au même débit, un échelon d'une solution de KCl 0.02 M (traceur de l'eau) est injecté. La concentration du fluide en sortie de la colonne est suivie à l'aide d'un conductimètre en ligne de type « Cond 730 Inolab » jusqu'à ce que la concentration (c.à.d. la conductivité) en sortie de la colonne,  $C$ , soit identique à celle de l'entrée ( $C/C_0 = 1$ ) (en solutions aqueuses, la conductivité des électrolytes forts évolue presque linéairement avec les concentrations jusqu'à 0,01 M). Une élution est ensuite effectuée selon une purge échelon, en injectant la solution de KCl 0.01 M dans la même colonne, en observant les mêmes étapes précédentes. Les deux courbes (saturation et élution) sont tracées sur la même figure (figure III.2).

La confrontation de la courbe de saturation  $C/C_0$  (échelon) et de la courbe d'élution  $1-(C/C_0)$  (purge échelon) en fonction du temps réduit ( $t/\mu_1$ ) montre une superposition parfaite (figure III.3). Cette observation indique un processus réversible qui permet de considérer ce traceur comme un bon traceur de l'eau dans le cas d'un lit de charbon actif.

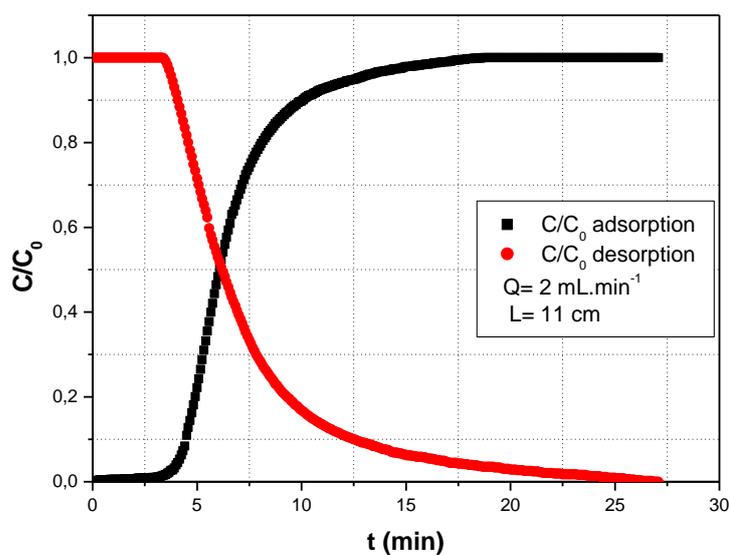


Figure III.2. DTS d'entrée (injection échelon) et de sortie (injection purge échelon) du traceur inerte KCl.

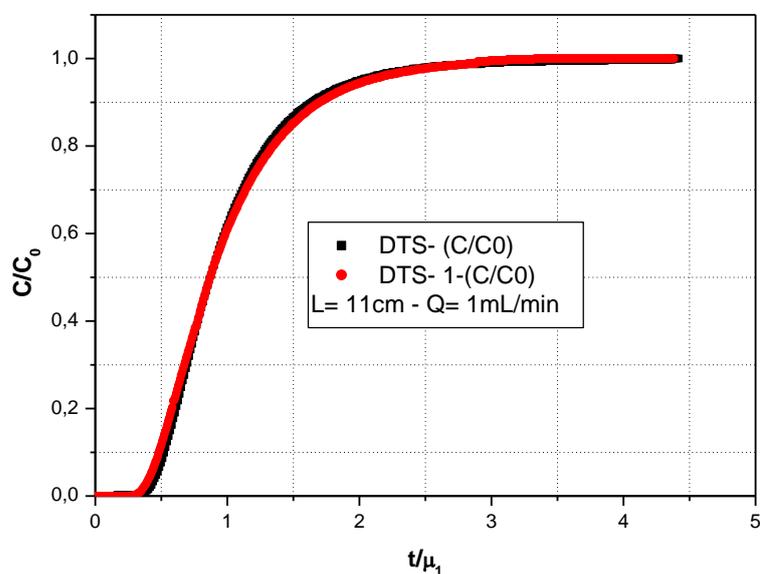
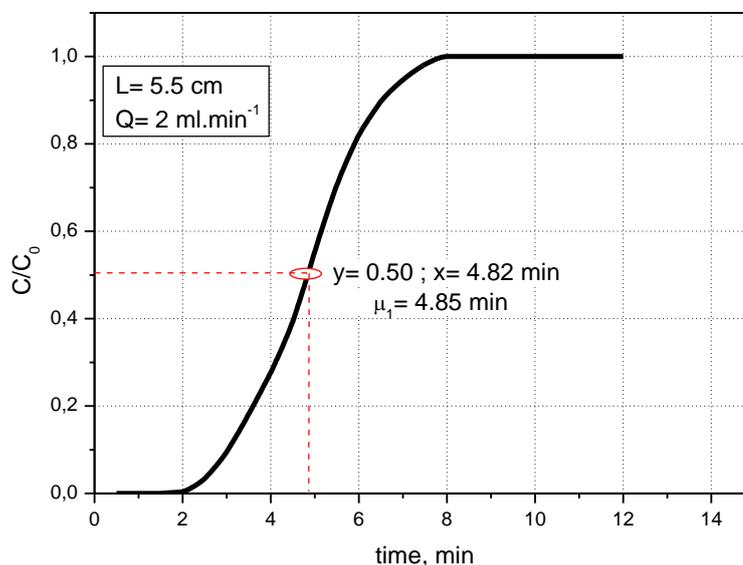


Figure III.3. Comparaison entre les DTS d'entrée et de sortie du traceur inerte KCl.

L'analyse de la courbe de percée du traceur nous permet de caractériser les mécanismes de transport. En effet, l'analyse de la courbe de percée nous permet de déduire le volume poreux accessible au fluide mobile à partir du temps de séjour moyen. De plus, l'étalement de la courbe informe qualitativement, voire quantitativement sur la dispersion

hydrodynamique. L'expérience a été réalisée sur une colonne de longueur 5.5 cm et avec un débit de 2 ml/min (figure III.4).



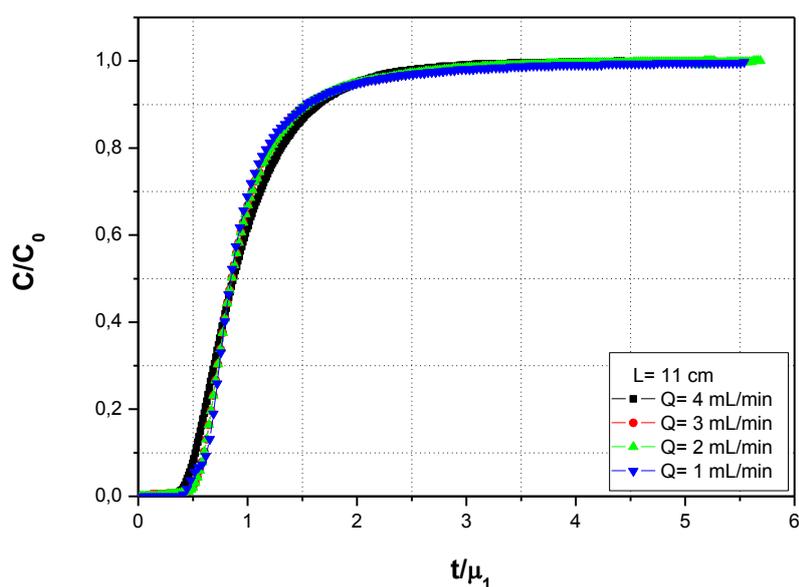
**Figure III.4.** Exemple d'une courbe de percée du KCl pour une longueur de 5.5 cm et un débit de 2 ml/min.

La figure (III.4) montre que la courbe de percée du KCl obtenue est une courbe symétrique. Ceci privilégie la considération de la variance réduite comme étant liée uniquement à la dispersion hydrodynamique et d'exclure l'échange du soluté entre zones de fluide mobile et zones de fluide immobile inter granulaire. Ces résultats impliquent au final que le remplissage est bien régulier et suggèrent l'adoption de l'hypothèse de l'équilibre local (Semra et al., 2008). Le transport peut être donc considéré simplement advectif-dispersif.

Le temps de séjour moyen calculé à partir de la formule du moment d'ordre 1 ( $\mu_1$ ) est égal à 4.82 min alors qu'il correspond à une valeur de 4.85 min pour  $\frac{C}{C_0} \approx 0.5$ . Ce résultat correspond parfaitement à la symétrie de la courbe de percée et confirme donc l'hypothèse d'un écoulement advectif-dispersif au débit de 2 ml/min.

### III.2.2. Effet de la vitesse d'écoulement

Afin de confirmer l'hypothèse d'écoulement purement advectif-dispersif et l'absence de zones de fluide immobile inter particulaire, des distributions des temps de séjour du traceur de l'eau ont été déterminées pour la même colonne à différents débits : 1, 2, 3 et 4 ml/min. En pratique, une courbe de percée du traceur dont la forme et la dispersion n'évolue pas avec le débit indique la validité de l'équilibre local (Semra, 2003). Les résultats sont présentés en fonction du temps réduit ( $t/\mu_1$ ) dans la figure III.5.



**Figure III.5.** Influence du débit sur les courbes de DTS.

Une légère augmentation de l'étalement de la DTS est observée à 4 ml/min, ce qui suggère en effet la présence d'une faible fraction de fluide immobile inter particulaire, alors que pour cette longueur de lit, les autres débits donnent lieu à des DTS quasiment superposées. Ce résultat signifie qu'en-deçà de 4 ml/min, la variation de la vitesse d'écoulement n'a pas d'effet sur le transport, l'équilibre local peut être alors supposé. De plus, bien qu'une légère augmentation de la dispersion de la courbe soit observée à 4 ml/min, l'effet reste très léger, et pourrait être négligeable dans le cas de la courbe de percée de l'adsorbant. En effet, d'après les expériences en batch, l'adsorption du phénol sur charbon actif semble importante ce qui suggère un temps de saturation de la colonne très important devant le temps de séjour (de passage) du traceur de l'eau. Il est certain que ce sont bien

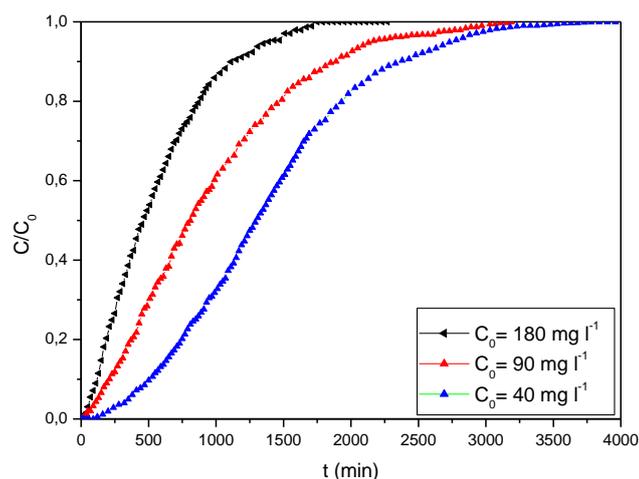
les temps caractéristiques des différents processus qui en déterminent les plus limitants et donc ceux qu'il faut prendre en considération dans la modélisation de l'adsorption en colonne (Villiermaux, 1993).

### III.3. Etude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif

Les DTS du phénol sont réalisées de la même manière que les DTS du traceur de l'eau. La concentration du phénol à la sortie de la colonne, par contre, a été suivie par spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde égale à 270 nm. Le prélèvement des échantillons se fait manuellement à des intervalles de temps plus ou moins égaux.

#### III.3.1. Effet de la concentration initiale du phénol

Initialement, l'on s'intéresse aux mécanismes d'interaction avec la particule sous l'hypothèse de l'écoulement advectif-dispersif. Afin de rester dans l'intervalle des vitesses d'écoulement vérifiant cette hypothèse, le débit de 2ml/min a été choisi. Les courbes de percée ont été déterminées pour trois concentrations initiales du phénol (40, 90 et 180 mg/l) utilisant une longueur de lit fixe égale à 5.5 cm (figure III.6).



**Figure III.6.** Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées ( $Q = 2 \text{ ml/min}$ ,  $H = 5.5 \text{ cm}$ ,  $\rho = 0.463 \text{ g/cm}^3$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

De la simple analyse qualitative des courbes de percée du phénol, l'on déduit une adsorption favorable de celui-ci sur le charbon actif expliquée par une percée et saturation de la colonne d'autant plus rapide que la concentration augmente. De plus, l'augmentation de la concentration initiale du phénol entraîne une diminution de la dispersion de courbes de percées : les courbes deviennent de plus en plus raides (Coulson, 2002). (Jahangiri-Rad et al., 2014; Lua and Jia, 2009; Rout et al., 2017) ont trouvé des résultats similaires pour d'autres systèmes adsorbant-adsorbé.

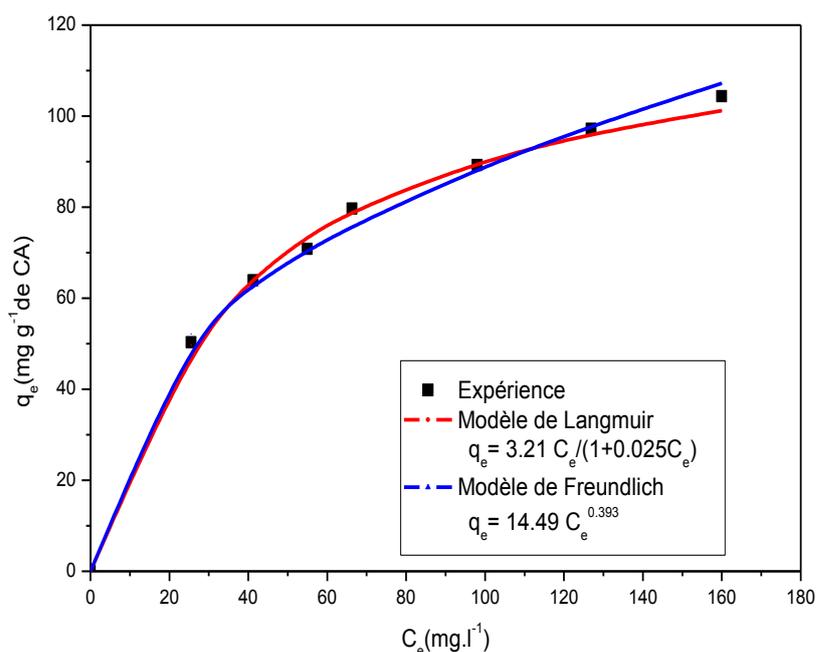
### III.3.2. Isotherme d'adsorption du phénol sur le CAG

Dans l'analyse qualitative des courbes de percée du phénol, il a été déduit une affinité du charbon actif pour le polluant suggérant une adsorption favorable. Les courbes de percées du phénol  $C/C_0$  en fonction du temps obtenues à différentes concentrations initiales seront alors exploitées quantitativement pour déterminer la loi d'isotherme d'adsorption (Ouvrard et al., 2002). La méthode a été suggérée par Schweich et Sardin (Schweich and Sardin, 1981) (équations I.13-I.17). Le calcul de la quantité retenue à l'équilibre ( $C/C_0=1$ ) pour chaque concentration donne les points de l'isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est obtenue, en portant  $q_e$  en fonction de  $C_e$ .

La convexité de la courbe tracée par les points expérimentaux (Figure III.7) suggère comme prévu une loi favorable. Les points expérimentaux sont simulés par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs des constantes relatives aux deux modèles, sont résumées dans le tableau (III.2).

**Tableau III.2.** Constantes des isothermes d'adsorption en colonne de Langmuir et de Freundlich à 25 °C.

Modèles	Freundlich			Langmuir		
Paramètres	$K_F$ (mg/g) (l/mg) <sup>1/n</sup>	N	R <sup>2</sup>	$K_L$ (l/mg)	$q_m$ (mg/g)	R <sup>2</sup>
	14.59	2.54	0.987	0.025	125.94	0.996



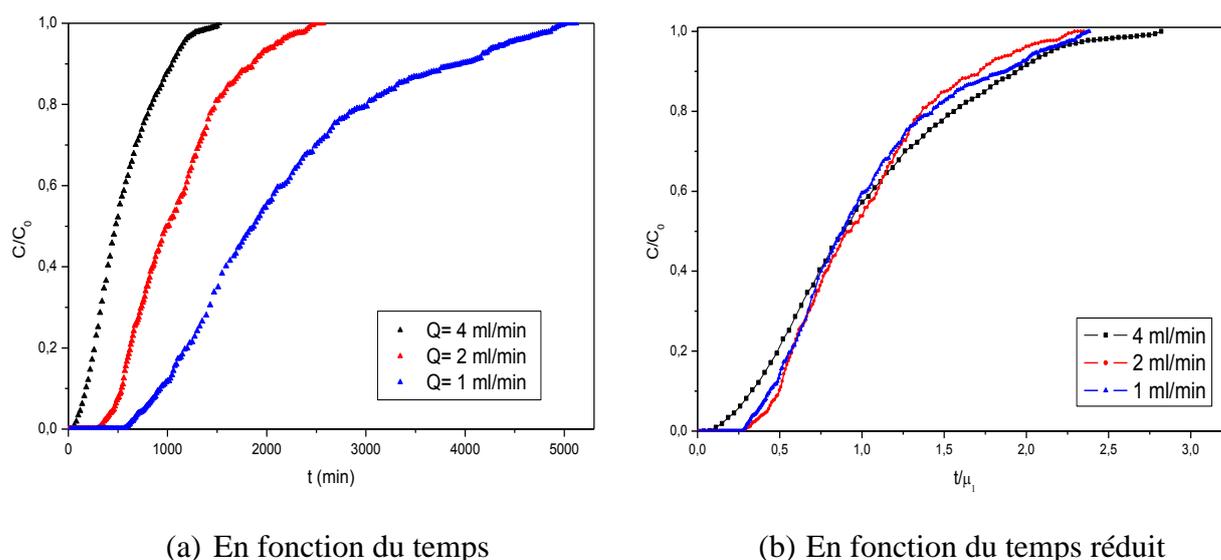
**Figure III.7.** Isotherme d'adsorption en colonne du phénol sur le CAG à 25 °C.

D'après ces résultats, il apparaît clairement que le modèle de Langmuir ( $R^2 = 0.996$ ) représente le mieux les résultats expérimentaux avec une capacité maximale d'adsorption égale à 125.94 mg g<sup>-1</sup>. Les auteurs (Ayranci and Duman, 2005; Kumar et al., 2007; Lua and Jia, 2009) ont trouvé que l'isotherme de Langmuir décrivait de manière satisfaisante l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Lors de l'étude en batch, une loi de Langmuir a également été déterminée pour représenter l'équilibre d'adsorption, cependant avec des valeurs de constantes plus faible et surtout avec une capacité plus faible.

Cet écart peut être expliqué par la différence des régimes hydrodynamiques entre les deux systèmes. Le système dynamique est soumis à une advection forcée qui continue à alimenter le milieu poreux en adsorbant et force donc le transfert entre la phase fluide et la particule jusqu'à réelle saturation. L'adsorption étant favorable, elle est encore plus favorisée par l'advection. Plusieurs auteurs ont justement mentionné cet écart (Aksu and Gönen, 2004; Porro et al., 2000; Wang et al., 2009). Il devient alors plus judicieux dans les systèmes dynamiques de considérer dans la modélisation la loi d'équilibre déterminée en colonne plutôt qu'en batch. Cette dernière sous-évalue la capacité du milieu.

### III.3.3. Effet du débit d'injection

Trois débits d'écoulement (1, 2 et 4 ml/min) ont été expérimentés pour étudier l'effet de la vitesse d'écoulement sur l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif granulaire. Utilisant une hauteur du lit égale à 11 cm et une concentration initiale de phénol égale à 150 mg/l, les courbes de percée obtenues sont présentées par la figure ci-après :



**Figure III.8.** Influence du débit sur les courbes de percées ( $H= 11$  cm,  $C_0= 150$  mg/l,  $T= 25^\circ\text{C}$ ).

De la même manière que pour le traceur de l'eau, l'effet du débit sur la dispersion de la courbe de percée du phénol est légèrement visible à 4 ml/min. Ainsi, à plus faibles vitesses d'écoulement, l'adsorption du phénol peut être considérée peu voire pas influencée par la phase du transfert externe. Il est en réalité prévisible qu'aux forts débits, la dispersion des courbes de percée (traceur de l'eau ou adsorbat) augmente. Ce phénomène s'expliquerait par la création d'une couche fluide immobile autour des grains d'épaisseur d'autant plus importante que le débit est grand (chapitre I, § 1.3.2.2.1).

### III.3.4. Modélisation statistique des expériences d'adsorption en colonne

Il est souvent difficile de connaître réellement les processus régissant l'adsorption en colonne, ce qui empêche de prévoir un résultat sans recourir à l'expérimentation. La

modélisation statistique permet de pallier à ce problème à partir des résultats d'un certain nombre d'expériences, sans devoir modéliser les processus mis en jeu. Il s'agit de retrouver, grâce aux méthodes statistiques, une corrélation entre les valeurs des grandeurs d'intérêt déterminées expérimentalement et les conditions opératoires. Ces corrélations seront généralisées et permettront des calculs ultérieurs à chaque besoin. Grâce à cette méthode, on peut obtenir un maximum de renseignements avec un minimum d'essais.

Le principe de la modélisation statistique consiste à analyser simultanément les effets des variables d'entrée (conditions opératoires) sur des variables de sortie (réponses : grandeur d'intérêt). Pour cela, il suffit de suivre les règles mathématiques et adopter la démarche rigoureuse sur lesquelles est basée cette démarche (**Box et al., 2005**).

La formulation consiste à chercher le lien existant entre une grandeur d'intérêt,  $Y$ , et des variables,  $x_i$ . Nous choisissons le modèle polynômial d'ordre deux complet, c'est-à-dire incluant aussi les effets dits quadratiques (modèle de surface de réponse). Ce modèle est donné explicitement par la fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs (équation III.1) (**Zainudin et al., 2005**).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i x_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N b_{ij} x_i x_j \quad (\text{III. 1})$$

Où :

$Y$  est la réponse prédite ;  $b_0$  est l'intercepte ;  $b_i$  est le coefficient linéaire ;  $b_{ii}$  est le coefficient quadratique,  $b_{ij}$  est le coefficient d'interaction ;  $x_i$  et  $x_j$  sont les valeurs codées des variables.

Parmi les nombreux logiciels spécialisés dans le traitement des données statistiques, MATLAB (R 2015) a été choisi pour résoudre les équations du modèle quadratique et de tracer les surfaces de réponse.

Dans cette étude, la modélisation a été réalisée pour évaluer les effets de trois variables sur six facteurs de réponse différents. Les variables étudiées sont la concentration initiale du phénol ( $C_0$ ), le débit d'injection ( $Q$ ) et la hauteur du lit fixe ( $H$ ). Les six facteurs

de réponse sont le temps de percée ( $t_b$ ) (temps nécessaire pour atteindre 10% de la concentration initiale de phénol), le temps de séjour moyen ( $t_s$ ), le temps de la limite opératoire ( $t_e$ ) (temps nécessaire pour atteindre 95% de la concentration initiale de phénol), la variance réduite ( $\sigma'^2$ ), la longueur de la zone de transfert de masse (ZTM) et la quantité de phénol retenue à l'équilibre ( $q_e$ ).

Les valeurs expérimentales de ces paramètres sont obtenues à partir des courbes de percée : le temps au point de percée ( $t_b (C/C_0 = 0.1)$ ), le temps moyen de séjour ( $\mu_1$  ou  $t_s$ ), le temps de saturation de la colonne ( $t_e (C/C_0 = 0.95)$ ), la variance réduite ( $\sigma'^2$ ), la quantité de phénol retenue à l'équilibre ( $q_e$ ), la performance de la colonne (R%) et la longueur de la zone de transfert de masse (ZTM). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Paramètres expérimentaux d'adsorption en colonne du phénol sur le CAG déterminés à partir des courbes de percées à différentes conditions opératoires.

$C_0$ (mg/L)	Q (ml/min)	H (cm)	$t_b(0.1)$ (min)	$t_e(0.95)$ (min)	$t_s$ (min)	$\sigma'^2$	ZTM (cm)	$q_{eq}$ (mg/g)	R%
180	2	11	420	2860	1061.96	0.319	9,38	95.57	37,13
180	2	5.5	120	1780	527.11	0.586	05,12	94.87	29,61
180	2	4.1	80	1380	390.84	0.60	300,86	93.80	28,32
150	1	11	940	5000	2315.03	0.276	8,03	86.81	46,00
150	2	11	540	2490	1140.02	0.225	8,624	85.52	45,60
150	4	11	180	1860	561.26	0.41	9,93	84.18	30,17
150	4	4.1	20	1000	210.91	1.12	4,018	84.36	21,09
150	4	22	560	2820	1147.44	0.214	17,63	86.05	40,68
90	2	5.5	210	3190	932.20	0.516	5,13	75.78	29,22
40	2	5.5	520	4100	1358.97	0.289	4,80	54.35	33,14
80	2	4.1	110	2120	664.048	0.60	3,88	70.83	31,32
60	2	4.1	130	2550	798.90	0.62	3,89	63.91	31,32

Les expressions des modèles quadratiques développés en ajustant les données expérimentales à l'équation (III.1) sont données en termes de facteurs codés pour tous les facteurs de réponse par les équations suivantes :

$$t_b = -231.61 - 3.08 C_0 - 177.73 Q + 260.73 H + 0.033 C_0^2 + 73.49 Q^2 + 0.67 H^2 - 0.93 C_0 Q - 0.91 C_0 H - 27.6 Q H \quad (\text{III. 2})$$

$$t_e = 2296.6 + 11.8 C_0 - 1513.2 Q + 359.7 H + 0.0 C_0^2 + 529.3 Q^2 + 0.7 H^2 - 12.1 C_0 Q - 1.3 C_0 H - 25.7 Q H \quad (\text{III. 3})$$

$$t_s = 817.16 + 0.88 C_0 - 688.40 Q + 318.89 H + 0.045 C_0^2 + 267.47 Q^2 - 0.042 H^2 - 5.84 C_0 Q - 0.91 C_0 H - 32.12 Q H \quad (\text{III. 4})$$

$$\sigma'^2 = 66.18 - 0.431 C_0 - 32.56 Q - 0.199 H - 0.00 C_0^2 + 0.043 Q^2 + 0.004 H^2 + 0.217 C_0 Q + 0.0007 C_0 H - 0.017 Q H \quad (\text{III. 5})$$

$$ZTM = +66.783 - 0.442 C_0 - 32.203 Q + 0.379 H + 0.00 C_0^2 - 0.07 Q^2 - 0.009 H^2 + 0.215 C_0 Q - 0.0021 C_0 H + 0.078 Q H \quad (\text{III. 6})$$

$$q_e = 117.60 + 0.0035 C_0 - 33.368 Q - 2.901 H - 0.001 C_0^2 - 0.565 Q^2 + 0.004 H^2 + 0.22 C_0 Q + 0.013 C_0 H + 0.217 Q H \quad (\text{III. 7})$$

Les facteurs de réponse expérimentaux et les facteurs prédits correspondants sont donnés dans le tableau III.4.

Une fois le modèle ajusté, le problème de la qualité de l'ajustement obtenu se pose alors. Il est possible d'obtenir des indicateurs numériques permettant de quantifier ceci à l'aide des techniques dites d'analyse de la variance (ANOVA). Ces techniques reposent sur des décompositions judicieuses en sommes de carrés (**Tinsson, 2010**). Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ), la valeur de Fisher (F-valeur), la probabilité (P-valeur) et le résidu ont été utilisés comme norme de signification (**Hassani et al., 2014**). Sachant que, la valeur de  $R^2$  augmente toujours en ajoutant des variables supplémentaires au modèle, il est préférable d'utiliser le coefficient statistique R-carré ajusté, qui prend en compte le nombre de variables ajoutés au modèle. Les résultats statistiques de l'ANOVA pour tous les facteurs de réponse sont présentés dans le tableau III.5.

**Tableau III.4.** *Matrice des réponses des modèles de design quadratiques pour les différents facteurs de réponse de l'adsorption dynamique du phénol sur le CA.*

Condition opératoire			Facteurs de réponse expérimentaux						Facteurs de réponse prédits					
C <sub>0</sub>	Q	H	t <sub>b</sub>	t <sub>e</sub>	t <sub>s</sub>	σ <sup>2</sup>	ZTM	q <sub>e</sub>	t <sub>b</sub>	t <sub>e</sub>	t <sub>s</sub>	σ <sup>2</sup>	ZTM	q <sub>e</sub>
180	2	11	420	1630	1061.96	0.319	9.38	95.57	416.66	1598.41	1021.61	0.322	9.257	94.543
180	2	5.5	120	1150	527.11	0.586	5.12	94.87	134.66	1085.33	528.14	0.538	5.083	94.441
180	2	4.1	80	900	390.84	0.600	3.86	93.80	69.440	961.029	402.12	0.638	3.929	94.461
150	1	11	940	3960	2315.03	0.276	8.03	86.81	940.00	3960.00	2315.03	0.276	8.030	86.810
150	2	11	540	1870	1140.02	0.225	8.62	85.52	538.94	1941.32	1198.50	0.235	8.815	87.167
150	4	11	180	1060	561.26	0.410	9.93	84.18	177.80	1079.86	570.332	0.417	9.964	84.490
150	4	4.1	20	550	210.91	1.120	4.01	84.36	21.340	537.780	205.334	1.115	3.996	84.169
150	4	22	560	2080	1147.44	0.214	17.6	86.05	560.84	2072.34	1143.94	0.211	17.61	85.930
90	2	5.5	210	1890	932.20	0.516	5.13	75.78	226.42	1733.57	851.855	0.485	4.848	73.286
40	2	5.5	520	2380	1358.97	0.289	4.80	54.35	510.55	2405.23	1348.84	0.297	4.778	54.213
80	2	4.1	110	1400	664.048	0.610	3.88	70.83	76.021	1550.21	679.380	0.649	3.972	71.781
60	2	4.1	130	1830	798.90	0.620	3.89	63.91	157.27	1774.86	843.568	0.597	4.001	64.735
<b>ε %</b>									8.00	3.80	2.82	3.55	1.50	0.922
<b>R<sup>2</sup></b>									0.9969	0.9924	0.9959	0.9903	0.9991	0.9931

**Tableau III.5.** *Analyse statistique de la variance (ANOVA) pour les différents facteurs de réponse.*

Modèle statistique	t <sub>b</sub>	t <sub>e</sub>	t <sub>s</sub>	σ <sup>2</sup>	MTZ	q <sub>e</sub>
Somme de carrés	834692.38	8.428×10 <sup>6</sup>	3.376×10 <sup>6</sup>	0.70378	180.634	1776.569
Somme de carrés résidus	2595.6052	64805.16	14032.56	0.00691	0.16007	12.27659
F-valeur	3215.7909	1300.543	2406.387	1017.89	11284.52	1447.119
Prob>F	7.04 ×10 <sup>-14</sup>	6.38×10 <sup>-12</sup>	2.99×10 <sup>-13</sup>	2.15×10 <sup>-12</sup>	1.11×10 <sup>-16</sup>	3.75×10 <sup>-12</sup>
R <sup>2</sup>	0.99845	0.99618	0.99793	0.99512	0.99956	0.99656
R <sup>2</sup> -Ajusté	0.99659	0.99161	0.99545	0.9893	0.99903	0.99314

Le tableau III.4 montre que les valeurs de  $R^2$  sont proches de celles de  $R^2$  ajustés et toutes les valeurs sont très proches à l'unité. Ceci indique une bonne corrélation entre les réponses observées (expérimentales) et celles prédites. La valeur de probabilité (P-valeur) calculée est inférieure à 0,05 (niveau de confiance de 95%) pour tous les facteurs de réponse.

Ainsi, une fois la validité de ces ajustements statistiques vérifiée, l'on obtient des outils mathématiques qui nous permettront de calculer les grandeurs d'intérêt dans des conditions opératoires diverses.

### **III.4. Modélisation de l'adsorption en colonne du phénol sur CAG**

L'étude expérimentale présentée ci-haut a permis de déterminer les conditions de transport et la loi d'équilibre d'adsorption proprement dite lors de la migration du phénol au sein d'un lit fixe de charbon actif. Ces résultats sont précieux et permettent grâce à une exploitation plus poussée de déterminer les processus microscopiques dominants grâce à la modélisation. Selon les hypothèses de transport et de transfert de matière, les modèles pourraient être plus ou moins complexes. Souvent, l'on recourt à des hypothèses simplificatrices.

#### **III.4.1. Modèles cinétiques**

En présence de phénomènes microscopiques dont les effets ne sont pas négligeables, l'équation d'advection-dispersion peut être linéaire ou non linéaire, et peut nécessiter ou non une seconde équation. Lorsque l'adsorption est non linéaire, la solution analytique est sujette à certaines difficultés et nécessite généralement une approximation numérique, notamment en raison du terme de second ordre relatif à la dispersion. En outre, même lorsque des méthodes numériques sont appliquées pour résoudre l'EAD, le développement d'un modèle décrivant avec précision l'adsorption en lit fixe reste difficile. En fait, les modèles d'approche advection-dispersion doivent déterminer à la fois les paramètres hydrodynamiques et cinétiques, qui ne sont pas toujours facilement accessibles, en particulier le coefficient de dispersion.

Ainsi, une approche de modélisation basée uniquement sur l'advection et les processus cinétiques est développée afin de distinguer les processus microscopiques limitants. Quand l'isotherme est non linéaire (de type Langmuir), de nombreux modèles mathématiques ont été testés sur des résultats expérimentaux obtenus à différentes conditions opératoires. Les modèles de Bohart-Adams, Thomas, de Yoon-Nelson, de Wolborska, le modèle BDST (Bed-depth/service time analysis) et le modèle LDF (linear driving force) sont couramment utilisés (Golie and Upadhyayula, 2016; Lua and Jia, 2009; Mohan et al., 2017; Xu et al., 2013).

### III.4.1.1. Modèles de Bohart-Adams

Le modèle développé par Bohart et Adams en 1920 (Bohart and Adams, 1920) suppose que la diminution de la capacité d'adsorption en fonction du temps ( $\frac{\partial q}{\partial t}$ ) est proportionnelle à la vitesse d'adsorption ( $k_a$ ) et à la concentration résiduelle d'adsorbat ( $C_t$ ).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_a C_t \quad (\text{III. 8})$$

La concentration d'adsorbat dans le liquide à une distance quelconque ( $x$ ) à partir de l'entrée de la colonne diminue selon la relation suivante :

$$\frac{\partial C_t}{\partial x} = -\frac{k_a}{U} q C_t \quad (\text{III. 9})$$

La résolution analytique de ces équations différentielles conduit à l'équation (III.10) pour  $C < 0.15C_0$  et  $t \rightarrow \infty, q \rightarrow N_0$ .

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\exp(\alpha)}{\exp(\alpha) + \exp(\beta) - 1} \quad (\text{III. 10})$$

Avec :

$$\alpha = k_a C_0 t \quad ; \quad \beta = \frac{k_a N_0 H}{U} \quad (\text{III. 11})$$

L'équation qui représente le modèle de Bohart et Adams s'écrit comme suit :

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \ln \left[ \exp \left( \frac{k_a N_0 H}{U} \right) - 1 \right] - k_a C_0 t \quad (\text{III. 12})$$

Si  $\exp \left( \frac{k_a N_0 H}{U} \right) \gg 1$ , l'équation (III.12) peut être approchée par la forme linéaire de l'équation de Bohart-Adams (**Chu, 2010**) :

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_a N_0 H}{U} - k_a C_0 t \quad (\text{III. 13})$$

Avec :

H : hauteur de la colonne (cm).

U : vitesse linéaire de la solution (cm/min).

$k_a$ : constante de vitesse de Bohart-Adams (ml/min mg) et  $N_0$  (mg/l) capacité volumétrique d'adsorption.

### III.4.1.2. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (Thomas, 1944) est basé sur l'hypothèse que l'adsorption est de type Langmuir, la cinétique d'adsorption obéit à une cinétique de second ordre réversible. Ce modèle est applicable dans un système avec un débit constant et sans dispersion axiale. La solution analytique de l'EAD de ce modèle est donnée par (**Aksu et Gönen, 2004**) :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{k_{Th}}{Q} (q_{Th} m - k_{Th} C_0 t) \right)} \quad (\text{III. 14})$$

Le coefficient cinétique de Thomas  $k_{Th}$  (ml/min mg) et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_{Th}$  (mg/g de CA) peuvent être déterminés à partir de la linéarisation du modèle :

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_{Th} m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad (\text{III. 15})$$

### III.4.1.3. Modèle de Yoon-Nelson

Le modèle de Yoon et Nelson (**Yoon and NELSON, 1984**) est basé sur l'hypothèse que la vitesse de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnelle à la probabilité d'adsorption du soluté et à la probabilité de percée d'adsorbat (**Gong et al., 2015**). L'équation de Yoon-Nelson s'écrit comme suit :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[(k_{YN} (\tau - t))]} \quad (\text{III. 16})$$

La constante de la vitesse de Yoon-Nelson  $k_{YN}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) et le temps  $\tau$  (ou  $t_s$ ) (min) au point  $C/C_0 = 0.5$  peuvent être déterminés à partir de la représentation graphique de l'expression linéaire suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \tau k_{YN} - k_{YN} t \quad (\text{III. 17})$$

Il est à observer que les formes linéaire de Thomas et de Yoon-Nelson (équations III.15 et III.17) sont équivalentes à celle de Bohart-Adamas (équation III.13), si  $k_{Th} = k_a$  ;  $q_{Th} = \frac{N_0 H S}{1000 m}$  ;  $k_{YN} = k_a C_0$  et  $\tau = \frac{N_0 H}{U C_0}$ . Avec S, surface de la section transversale de la colonne ( $\text{cm}^2$ ). Ainsi, les paramètres de Thomas et de Yoon-Nelson peuvent être calculés à partir du modèle de Bohart-Adamas. Ces modèles donnent pratiquement la même prédiction des courbes de percées (**Biswas and Mishra, 2015; Darweesh and Ahmed, 2017; Mohan et al., 2017; Talat et al., 2018; Xu et al., 2018**).

### III.4.1.4. Le modèle de Wolborska

Wolborska et Pustelnik ont étudié l'adsorption de p-nitrophénol sur un charbon actif et ont constaté que la partie initiale de la courbe de percée était contrôlée par la diffusion dans le film avec un coefficient cinétique constant. Ils ont alors développé un modèle pour déterminer les coefficients cinétiques et évaluer l'effet de la diffusion sur la cinétique d'adsorption dans la première partie de la courbe de percées à des faibles concentrations (**Wolborska, 1989**).

Le transfert de masse de l'adsorption en lit fixe est décrit par l'équation d'advection et l'équation suivante (**Aksu and Gönen, 2004**) :

$$\frac{\partial q_e}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial C_p}{\partial t} = -v \left( \frac{\partial q_e}{\partial x} \right) = \beta_a (C - C_s) \quad (\text{III. 18})$$

Où:

$C_s$  est la concentration de l'adsorbat à l'interface solide-liquide (mg/l).

$\beta_a$  est le coefficient cinétique de transfert de masse externe ( $\text{min}^{-1}$ ).

$v$  est la vitesse de déplacement du front d'adsorption (cm/min).

Lorsque :  $C_s \ll C$ ,  $v \ll U$  et la diffusion axiale est négligeable  $D \rightarrow \infty$ ,  $t \rightarrow 0$ , la solution de l'équation (II.63) peut être écrite comme suit:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U} \quad (\text{III. 19})$$

$\beta_a$  peut être déterminé par la régression linéaire de  $\ln (C_t/C_0)$  vs  $t$  et  $v$  peut être calculée par l'équation suivante :

$$v = \frac{UC_0}{N_0 + C_0} \quad (\text{III. 20})$$

#### III.4.1.5. Modèle LDF (Linear Driving Force)

La vitesse de l'adsorption proprement dite peut être décrite par le modèle LDF en termes de coefficient global de transfert de masse en phase liquide. Ce modèle a été proposé par (**Glueckauf, 1955**) et est basé sur l'hypothèse que la différence entre la concentration du soluté dans le film liquide et la concentration adsorbée en phase solide sert de force motrice de l'adsorption (**Lua and Jia, 2009**).

Le processus d'adsorption pour ce modèle est réalisé selon les étapes de transfert de la phase de fluide mobile jusqu'au site actif expliquées dans le chapitre 1 (§ I.3.2.2). Deux versions de ce modèle ont été développées ; le modèle LDFC et le modèle LDFQ.

Quand le transfert de masse est contrôlé par la diffusion de la phase fluide vers la surface solide (transfert externe), l'adsorption en colonne est décrite par le modèle LDFC exprimé par (Lua and Jia, 2009) :

$$t = t_s + \frac{\rho q_e}{C_0 k_f} \left( 1 - \frac{R_L \ln \left( 1 - \frac{C_t}{C_0} \right) - \ln \left( \frac{C_t}{C_0} \right)}{1 - R_L} \right) \quad (\text{III. 21})$$

Le modèle LDFQ suppose que le transfert de masse est contrôlé par la diffusion intra particulaire (Lua and Jia, 2009), (Zhang et al., 2011). Ce modèle est donné par l'expression ci-dessous :

$$t = t_s + \frac{\rho}{k_s} \left( \frac{R_L}{1 - R_L} \ln \left( \frac{C_t}{C_0} \right) - \frac{1}{1 - R_L} \ln \left( 1 - \frac{C_t}{C_0} \right) - 1 \right) \quad (\text{III. 22})$$

Où :

$k_f$  est la constante de vitesse de transfert dans le film liquide (diffusion externe);  $k_s$  est la constante de vitesse de transfert de masse intra-particule et  $R_L$  représente la constante de Langmuir calculée à partir de l'isotherme de Langmuir selon la relation suivante (Foo and Hameed, 2012):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{III. 23})$$

Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption : il suppose que l'isotherme est irréversible lorsque ( $R_L = 0$ ), favorable lorsque  $0 < R_L < 1$ , linéaire quand  $R_L = 1$  ou défavorable pour  $R_L > 1$ .

Les valeurs de  $t_s$ ,  $k_f$  et  $k_s$  sont calculées à partir de la représentation de deux modèles.

#### III.4.1.6. Application des modèles cinétiques à l'adsorption en colonne du phénol sur CAG

Les différents modèles ont été appliqués aux courbes de percée du phénol sur CAG obtenues expérimentalement. Les paramètres de ces modèles ont été estimés par l'utilisation des logiciels ; « Origin 8.0 » et « MS Excel avec Solveur » (programme de résolution des fonctions non linéaire). La corrélation des données expérimentales par ces

modèles a été validée par l'estimation du coefficient de corrélation, de l'erreur du pourcentage moyen ( $\varepsilon\%$ ) et de l'erreur de la somme des carrés (SSE) (équations III.24 et III.25). Les données expérimentales ont été analysées par l'utilisation du "Statistica" (Statsoft).

$$\varepsilon\% = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{(C_t/C_0)_{i,\text{exp}} - (C_t/C_0)_{i,\text{calc}}}{(C_t/C_0)_{i,\text{exp}}} \right|}{N} \times 100 \quad (\text{III. 24})$$

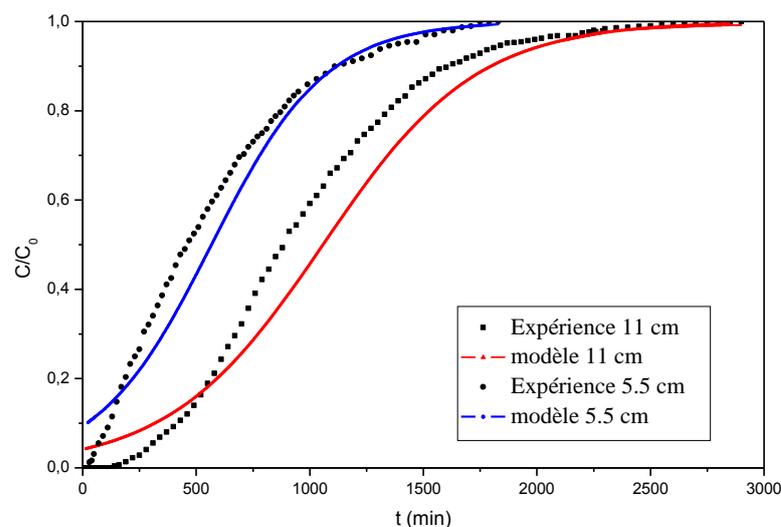
$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^N \left( [(C_t/C_0)_{i,\text{exp}} - (C_t/C_0)_{i,\text{calc}}]^2 \right) \quad (\text{III. 25})$$

Où :

Les indices "exp" et "calc" désignent les valeurs expérimentales et les valeurs calculées respectivement et N représente le nombre de points expérimentaux. Les coefficients et constantes des différents modèles sont présentés en annexe.

### ➤ . Modèles Bohart-Adam, Thams et Yoon-Nelson

La figure III.9 représente les courbes de percée modélisées par le modèle Bohart-Adams, de Thomas et de Yoon-Nelson et il n'est pas étonnant que les trois modèles donnent des courbes simulées superposées puisqu'ils découlent de la même équation.



**Figure III.9.** Simulation des courbes de percées par le modèle de Thomas ( $C_0$ , 180 mg/l and  $Q$ , 2 ml/min).

Les paramètres calculés dans différentes conditions opératoires sont présentés dans le tableau III.6. On peut constater que les valeurs du coefficient cinétique ( $k_{Th}$ ) augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale et le débit d'entrée. Par contre, elles diminuent avec l'augmentation de la longueur du lit. Des observations similaires ont été citées par **(Lua and Jia, 2009; Xu et al., 2018)**. La quantité adsorbée de Thomas ( $q_{Th}$ ) augmente avec la hauteur du lit et la concentration du phénol. Un résultat similaire a été rapporté par Han *et al.* **(Han et al., 2009)**. Lorsque la concentration du phénol et le débit augmentent, les valeurs de  $k_{YN}$  augmentent, tandis que, les valeurs calculées du temps de demi saturation au point ( $C/C_0= 0.5$ ) diminuent lorsque la concentration initiale de phénol augmente ( $\tau_{calc}= 1335.19, 892.3$  et  $565.84$  pour  $C_0= 40, 90$  et  $180$ , respectivement) **(Aksu and Gönen, 2004; Han et al., 2009)**.

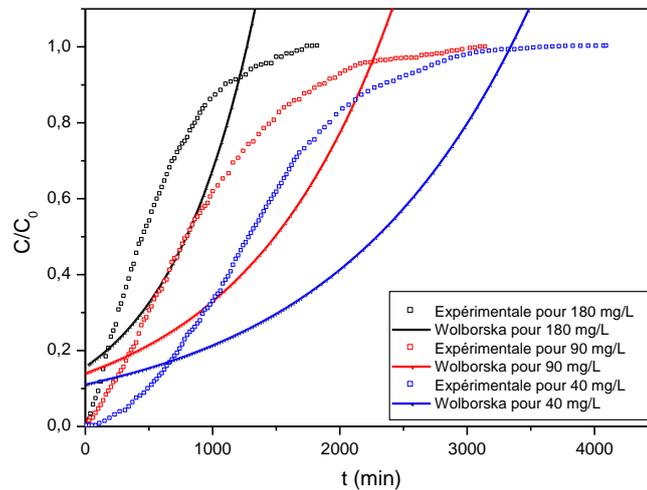
Les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sont proches. La valeur du coefficient de corrélation est supérieure à 0,96 (valeur moyenne de  $R^2$  égale à 0,97), ce qui signifie que le modèle de Thomas (ou Yoon-Nelson) ajuste de manière satisfaisante les données expérimentales.

**Tableau III.6.** Résultats de simulation des courbes de percées expérimentales par l'application de trois modèles: Bohart –Adams, Thomas et Yoon-Nelson.

C <sub>0</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	H (cm)	Q (ml min <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	τ <sub>exp</sub> (min)	Thomas		Adams-Bohart		Yoon-Nelson			
					q <sub>Th</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	(k <sub>Th</sub> = k <sub>a</sub> ) 10 <sup>5</sup> (l mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	K <sub>YN</sub> 10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	τ <sub>calc</sub> (min)	R <sup>2</sup>	ε %	SSE
180	11	2	95.57	1061.96	104.71	1.65	48475.56	2.97	1163.54	0.965	39.78	0.436
180	5.5	2	94.78	527.11	99.54	2.22	47148.54	3.99	565.84	0.964	36.61	0.258
180	4.1	2	93.91	390.84	99.40	3.00	48656.36	5.40	435.30	0.978	23.58	0.185
150	11	1	86.81	2315.03	86.77	1.07	40179.20	1.60	2312.98	0.960	42.31	1.547
150	11	2	85.82	1140.02	86.39	2.36	40003.24	3.54	1151.42	0.961	39.84	0.815
150	11	4	84.18	561.26	90.50	3.48	39553.50	5.22	569.24	0.983	28.62	0.219
150	4.1	4	84.36	210.91	71.16	4.05	33145.39	6.07	177.79	0.967	12.64	0.291
150	22	4	86.05	1147.44	91.91	2.54	42192.74	3.81	1214.44	0.961	74.86	0.768
90	5.5	2	75.50	932.20	82.10	2.76	37200.94	2.48	892.30	0.975	33.18	0.393
40	5.5	2	54.35	1358.97	55.22	6.60	24740.09	2.64	1335.19	0.985	15.29	0.141
80	4.1	2	70.83	664.048	74.09	4.16	33397.57	3.32	671.81	0.977	28.86	0.104
60	4.1	2	63.91	798.90	64.23	4.33	27933.98	2.59	749.21	0.981	13.85	0.189
Moyenne										0.971	32.45	0.445
Déviation standard										0.009	16.95	0.416

### ➤ Modèle Wolborska

Les courbes de percée expérimentales et modélisées par le modèle de Wolborska, pour différentes concentration initiales du phénol, sont représentées dans la figure III.10.



**Figure. III.10.** Simulation des courbes de percées par le modèle de Wolborska ( $H= 5.5$  cm et  $Q= 2$  ml/min).

**Tableau III.7.** Résultats de la simulation des courbes de percée par l'application du modèle de Wolborska.

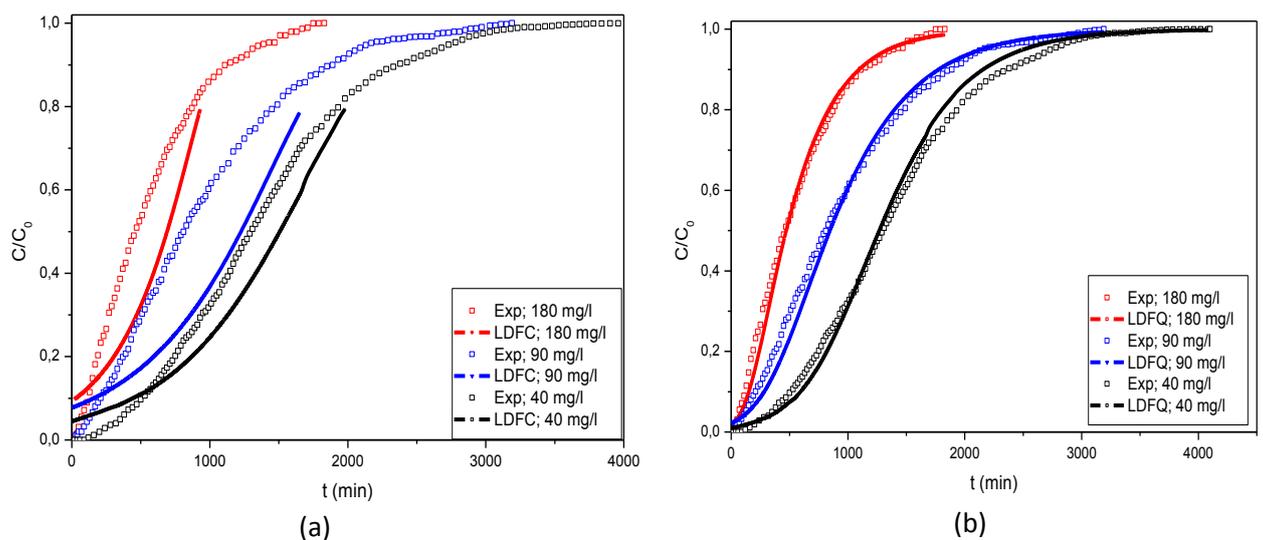
Conditions			paramètres de Wolborska						
$C_0$	$Q$	$H$	$N_0$ (mg/L)	$\beta_a$ ( $l$ )	$v$ ( $min^{-1}$ )	$\nu \cdot 10^3$ (cm/min)	$R^2$	$\varepsilon$ %	SSE
180	2	11	88102.13	0.557	5.19	0.770	88.87	15.65	
180	2	5.5	105703.4	0.857	4.32	0.752	76.66	9.044	
180	2	4.1	108715.6	1.171	4.20	0.799	23.93	0.185	
150	1	11	69424.06	0.330	2.47	0.808	83.48	30.36	
150	2	11	65306.80	0.700	5.83	0.785	90.82	28.60	
150	4	11	80023.13	1.002	9.52	0.799	67.50	07.75	
90	2	5.5	95839.52	0.910	2.38	0.773	53.39	07.02	
40	2	5.5	61988.61	1.022	1.64	0.790	75.10	06.17	
Moyenne							0.784	69.96	16.76
Déviation standard							0.018	22.18	10.96

Les valeurs des erreurs et des coefficients de régression montrent que le modèle de Wolborska ne représente pas à l'adsorption dynamique du phénol sur le charbon actif. La figure III.10 montre en effet le grand écart entre les courbes simulées et les courbes expérimentales.

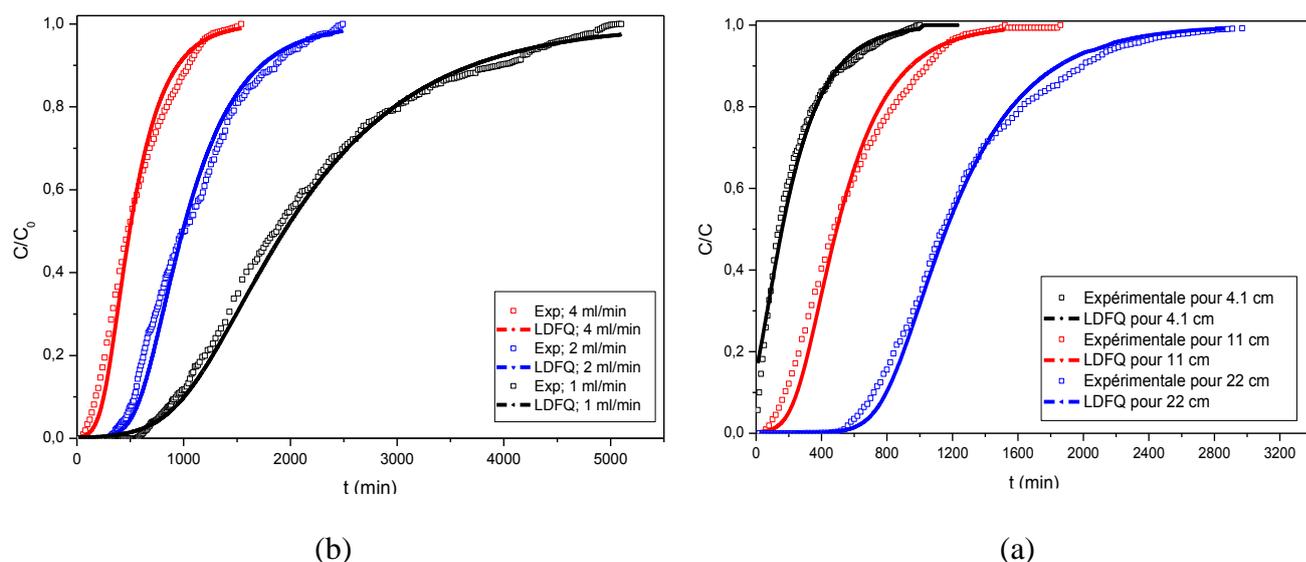
### ➤ Modèles LDF

Les valeurs des erreurs et des coefficients de régression obtenues du calcul des constantes du modèle basé sur l'hypothèse de diffusion externe limitante montrent que celui-ci ne peut représenter l'adsorption dynamique du phénol sur le CAG. Les résultats de la simulation sont présentés à la figure III.11 (a). Ceci confirme les conclusions de l'étude expérimentale de l'effet du débit.

Au contraire, les valeurs des coefficients de régression et les erreurs calculées indiquent clairement que le modèle LDFQ (avec l'isotherme de Langmuir) représente bien les données expérimentales ( $R^2_{(moy)} = 0.99$ ). Les simulations des courbes de percée à différentes conditions opératoires (concentration initiale du phénol, débit d'écoulement et hauteur de lit) montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux (figures III.11(b), III.12 (a et b)).



**Figure III.11.** Simulation des courbes de percées par les modèles LDFQ (a) et LDFC (b), ( $Q = 2 \text{ ml/min}$  et  $H = 5.5 \text{ cm}$ ).



**Figure II.12.** Simulation des courbes de percées par le modèle LDFQ pour : (a) différents débits ( $C_0= 150$  mg/l et  $t = 11$  cm) et (b) différentes hauteurs de lit ( $C_0= 150$  mg/l et  $Q= 2$  ml/min).

**Tableau III.8.** Résultats de simulation et erreurs calculées de l'application des deux modèles LDFQ et LDFC.

Conditions			LDFQ					LDFC				
$C_0$	Q	H	$k_s \cdot 10^3$ (g/ml.min)	$(t_s)_{calc}$ (min)	$R^2$	$\epsilon \%$	SSE	$k_f$ (min <sup>-1</sup> )	$(t_s)_{calc}$ (min)	$R^2$	$\epsilon \%$	SSE
180	2	11	1.16	979.87	0.993	04.33	0.015	0.606	1257.87	0.851	64.57	3.94
180	2	5.5	1.55	562.28	0.994	09.16	0.091	0.869	539.568	0.842	50.07	1.04
180	2	4.1	2.13	433.14	0.985	11.55	0.092	0.963	489.348	0.883	56.14	1.13
150	4	4.1	2.85	218.145	0.991	0.059	0.094	0.948	173.935	0.891	62.28	21.8
150	4	11	2.23	555.98	0.988	13.59	0.130	1.058	634.679	0.884	63.22	17.1
150	4	22	0.15	1139.91	0.990	12.66	0.198	0.922	1391.60	0.852	59.96	19.7
150	2	11	1.36	1094.09	0.986	11.74	0.250	0.907	1218.56	0.859	57.40	2.96
150	1	11	0.57	2189.20	0.994	12.80	0.096	0.385	2527.20	0.880	60.41	5.68
90	2	5.5	1.37	955.67	0.990	10.97	0.086	0.738	1099.19	0.903	60.27	1.68
40	2	5.5	1.27	1360.88	0.993	9.290	0.072	0.225	1442.01	0.954	39.96	0.63
Moyenne						0.990	9.614	0.112		0.879	57.24	7.56
Déviation Standard						0.003	4.280	0.066		0.032	7.396	8.46

### III.4.2.7. Discussion

L'intérêt de cette partie est de déterminer les processus microscopiques limitants. L'analyse qualitative des courbes de percée a en effet permis de déduire l'absence de ou plutôt de l'influence du transfert externe. D'après les modélisations ci-dessus, que ce soit de l'observation des valeurs des erreurs et des coefficients de régression, ou de la confrontation des courbes simulées aux courbes expérimentales, il s'avère que les modèles basés sur le transfert externe comme étape limitante ne peuvent représenter les courbes expérimentales (modèles de Wolborska et de LDFC). Par contre, si le modèle basé sur l'hypothèse de la diffusion intra particulaire (LDFQ) permet une bonne représentation des courbes expérimentales, il faut souligner que les modèles basés sur une cinétique d'adsorption approchent également les résultats expérimentaux de manière satisfaisante. Cependant, le modèle LDFQ donne une meilleure approximation. En effet, il est connu que le charbon actif est très poreux ce qui suggérerait une diffusion interne dominante.

Si l'on observe les courbes de percée du traceur de l'eau (KCl) obtenues des milieux expérimentés, on remarque qu'elles présentent une certaine dispersion quasi symétrique. Les déductions concernant un effet négligeable, voir nul de l'échange entre fluide mobile et fluide immobile externe, signifient que l'étalement de ces courbes ne peut être attribué qu'à la dispersion hydrodynamique. Ainsi, il semblerait que la dispersion hydrodynamique ne peut être négligée dans la modélisation de l'adsorption en colonne du phénol sur CA. Par conséquent, le modèle LDFQ peut-il représenter correctement l'adsorption du phénol sur le CA en conservant le terme de la dispersion hydrodynamique dans l'EAD ?

On rappelle que le charbon actif est un matériau hydrophobe et que la pénétration de la solution aqueuse à l'intérieur de ses pores pour y créer une phase fluide immobile semble peu probable. Ceci dépend forcément de la taille des pores. Par ailleurs, le processus de diffusion est représenté par une loi de Fick rendant l'équation d'EAD du deuxième ordre (un terme de dérivée partielle spatiale du second ordre par rapport au rayon de la particule). Or, la dispersion hydrodynamique, négligée par les modèles cinétiques, s'écrit elle aussi selon une loi de Fick et ajoute dans l'équation un terme de dérivée spatiale du deuxième ordre (cette fois-ci par rapport à direction de l'écoulement). Certes, les deux lois de Fick ne concernent pas la même dimension spatiale, mais rendent l'équation du même ordre

responsable de la forme sigmoïde. Ainsi, il semblerait que la diffusion interne compense l'absence de la dispersion hydrodynamique dans le modèle LDFQ. En effet, la présence de deux termes dans la même équation donnerait plutôt une courbe asymétrique avec une longue traînée qu'une réponse assez symétrique (chapitre I. § I.3.2.1.3.).

### III.4.3. Modèle d'advection-dispersion

Suite à l'analyse qualitative des courbes de percée expérimentales et de la discussion des résultats de la modélisation cinétique, on décide de modéliser l'adsorption en colonne du phénol sur le CA en supposant un écoulement advectif-dispersif et l'absence de toute cinétique. C'est le cas d'hypothèses de l'équilibre local (pas de diffusion externe ni interne) et de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire de l'application de la loi d'isotherme d'adsorption.

L'équation d'advection-dispersion (III.26) est appliquée pour modéliser le processus.

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left[ \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III. 26})$$

La loi d'isotherme d'adsorption de Langmuir s'écrit comme suit :

$$C_p = \rho \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{III. 27})$$

L'équation (III.25) devient :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \right) = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III. 28})$$

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} \left[ 1 + \rho q_m K_L \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{(1 + K_L C)^2} \right) \right] = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III. 29})$$

On pose :

$$R_L = \left[ 1 + \rho q_m K_L \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{(1 + K_L C)^2} \right) \right] \quad (\text{III. 30})$$

L'équation (III.28) devient :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + R_L \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III. 31})$$

On rappelle que la capacité d'adsorption maximale obtenues en colonne (125.94 mg/g) est supérieure à celle obtenue en batch (76.1 mg/g). Ce résultat est en accord avec les conclusion de plusieurs travaux (**Öztürk and Kavak, 2005**);(**Atia et al., 2005**); (**Seo et al., 2008**); (**Olgun et al., 2013**);(**Tofan et al., 2013**); (**Nur et al., 2014**). Cependant, d'autres études soulignent le fait que la quantité déterminée en batch soit supérieure à celle estimée en colonne (**Hemming et al., 1997**);(**Maraqqa et al., 1998**); (**Plassard et al., 2000**);(**Porro et al., 2000**);(**Chang and Wang, 2002**);(**Malkoc et al., 2006**); (**Pastrana-Martínez et al., 2010**), alors que d'autres (**Meza et al., 2008**) ; (**Grathwohl and Susset, 2009**) évoquent une équivalence entre les quantités adsorbée dans les deux système d'adsorption.

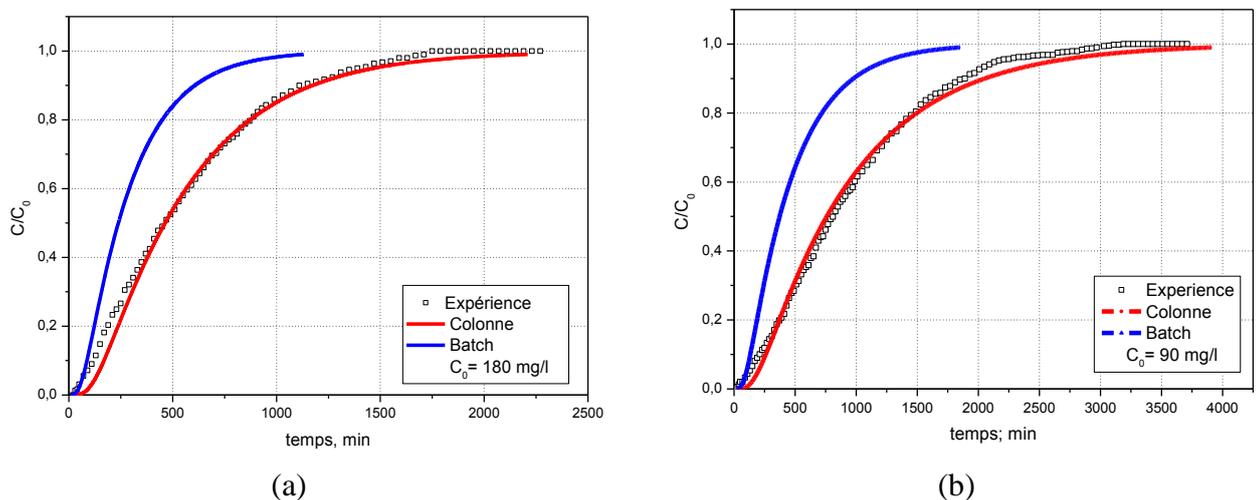
Ainsi, la modélisation de l'adsorption par le modèle purement advectif-dispersif sous l'hypothèse de l'équilibre d'thermodynamique, nécessite une mise au clair quant aux constantes de la loi d'isotherme à considérer, à savoir, celles obtenues en batch ou celles obtenues en colonne. Pour cela, on confronte les résultats de l'utilisation des deux lois à tour de rôle dans l'EAD aux résultats expérimentaux.

La résolution est effectuée par la méthode des différences finies avec un schéma explicite de linéarisation de Picard. Les valeurs des paramètres du modèle sont regroupées au tableau III.9.

**Tableau III.9.** Les valeurs des paramètres du modèle d'advection-dispersion

Propriétés	Notation	Valeurs
Diamètre de colonne (cm)	D	1
Longueur de la colonne (cm)	H	5.5
Diamètre de particule (cm)	$d_p$	0.1425
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	P	0.4629
Porosité	E	0.46
Coefficient de dispersion hydrodynamique (cm <sup>2</sup> /s)	$D_L$	0.75
Constante de Langmuir (cm <sup>3</sup> /g); isotherme en colonne	$K_L$	$2.55 \times 10^4$
Constante de Langmuir (cm <sup>3</sup> /g); isotherme en batch	$K_L$	$4.4 \times 10^4$
Quantité maximale adsorbée (g/g)	$q_{max}$	$125.94 \times 10^{-3}$
Quantité maximale adsorbée (g/g)	$q_{max}$	$76.92 \times 10^{-3}$
Débit (cm <sup>3</sup> /s)	Q	$3.33 \times 10^{-2}$

Deux exemple de la simulation des courbes de percée par le modèle advectif-dispersif sous l'hypothèse de l'équilibre local et thermodynamique sont présentés en figure III.13.



**Figure III.13.** Simulation des courbes de percées par l'EAD : comparaison entre l'utilisation de l'isotherme obtenue en batch et celle obtenue en colonne ( $H$ , 5.5 cm ;  $Q$ , 2 ml/min ;  $T$ , 25°C ;  $C_0$ , 90 (a) et 180 (b) mg/l).

La figure III.13 compare la courbe de percée obtenue utilisant l'isotherme issue des expériences en batch à celle utilisant l'isotherme obtenue en colonne. Il est clair que la dernière ajuste parfaitement la courbe expérimentale. De plus, elle conforte les hypothèses considérées par le modèle, à savoir celle de l'équilibre local et thermodynamique.

### III.5. Conclusion

L'étude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif a permis de déterminer les conditions de transport et la loi d'équilibre d'adsorption proprement dite. Ces résultats, précieux, ont été exploités par une méthode de modélisation statistique pour la mise en œuvre de corrélations mathématiques ayant permis de relier chacune des grandeurs d'intérêt aux conditions opératoires (*la concentration initiale du phénol ( $C_0$ ), le débit d'injection ( $Q$ ) et la hauteur du lit fixe ( $H$ )*).

Les grandeurs d'intérêt considérées sont : (*le temps au point de percée ( $t_b$  ( $C/C_0 = 0.1$ )), le temps moyen de séjour ( $\mu_1$  ou  $t_s$ ), le temps de saturation de la colonne ( $t_e$  ( $C/C_0 = 0.95$ )), la variance réduite ( $\sigma^2$ ), la quantité de phénol retenue à l'équilibre ( $q_e$ ), la performance de la colonne ( $R\%$ ) et la longueur de la zone de transfert de masse ( $ZTM$ )*)

Une modélisation conceptuelle a été réalisée par la suite pour déterminer les processus microscopiques limitant le processus global de l'adsorption en colonne du phénol sur CA. Des modèles cinétiques négligeant la dispersion hydrodynamique ont été appliqués. Les résultats montrent que le modèle basé sur l'hypothèse de la diffusion intra particulaire limitante (LDFQ) donne une meilleure représentation des courbes expérimentales.

A partir des courbes de percée du traceur de l'eau (KCl) obtenues des milieux expérimentés, il s'avère que la dispersion hydrodynamique ne peut être négligée dans la modélisation de l'adsorption en colonne du phénol sur CA. La considération aussi bien de la diffusion intra particulaire et de la dispersion hydrodynamique fournit un système d'équations complexe dont la résolution est fastidieuse. De plus, expérimentalement, les courbes de percées du phénol n'étant pas très asymétriques, un modèle purement advectif-dispersif sous l'hypothèse de l'absence de toute cinétique (physique ou chimique) a été

testé. Sachant que la capacité d'adsorption maximale obtenues en colonne (125.94 mg/g) est supérieure à celle obtenue en batch (76.1 mg/g), la modélisation des courbes de percée par le modèle purement advectif-dispersif a été réalisée en testant les paramètres des lois d'isotherme obtenues en batch et en colonne. La confrontation des résultats de l'utilisation des deux lois aux résultats expérimentaux montre que les données des expériences en batch sous-estiment l'adsorption en colonne.

Par ailleurs, l'hypothèse de l'équilibre local et thermodynamique d'adsorption semble bien adéquate pour la représentation des résultats expérimentaux. En réalité, ces hypothèses ne peuvent ignorer l'existence des processus microscopiques. Cependant, le principe de la modélisation est de représenter les résultats de l'expérience par des modèles conceptuels plausibles ayant le minimum de nombre de paramètres accessibles et dont la complexité est la moindre, c'est-à-dire la formulation mathématique la moins fastidieuse possible.

Par conséquent, l'on conclut que d'après notre étude expérimentale, que l'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif semble être vérifié en colonne. Ce résultat sera exploité dans l'étude de l'adsorption en colonne de milieux chimiquement hétérogènes.

## **Chapitre IV :**

# **Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène**

## Adsorption du phénol sur le charbon actif chimiquement hétérogène

### IV.1. Introduction

Les études ayant souligné des courbes de percée de l'adsorbat plus étalées que prévu, telles que celles de (Tevisse, 1993, Lefèvre et al., 1996, DRIDI, 1997, Appert-Collin et al., 1999, Semra et al., 2008), ont recouru à des interprétations par des cinétiques plus importantes que prévue. Ces interprétations, bien que quantitativement représentatives, ne rendent pas forcément compte du processus réel à l'origine de cette augmentation. Ces études ont, cependant, toutes souligné une hétérogénéité chimique des milieux, qu'elle soit à l'échelle du grain ou à l'échelle de la colonne.

Réalisée dans la même équipe de recherche et suite à ces observations, l'étude expérimentale de Semra (Semra, 2003) avait pour objectif de mettre en évidence le rôle de l'hétérogénéité dans le processus d'augmentation de la dispersion des percées, et ce dans des conditions d'équilibres entre phase et d'adsorption. Une hétérogénéité chimique discontinue à l'échelle de la colonne a été considérée. Assurer expérimentalement les conditions d'équilibres local et thermodynamique permettait d'éliminer les effets relatifs aux cinétiques. De plus, l'effet de la nature de l'adsorption dans la dispersion de la percée a été éliminé en utilisant des solutions d'adsorbat très diluées, c'est-à-dire, à très faibles concentrations pour lesquelles la loi d'isotherme pouvait être approchée par une loi linéaire. La méthodologie expérimentale a consisté en l'observation de l'effet de l'hétérogénéité sur la variance réduite de la distribution des temps de séjour de l'adsorbat. Dans le cas de l'adsorption linéaire, théoriquement et en l'absence de toute cinétique, la variance réduite du traceur de l'eau et celle de l'adsorbat sont égales. Ainsi, au cours de l'étude de Semra (Semra, 2003), toute augmentation de la variance réduite de l'adsorbat a été attribuée à l'hétérogénéité chimique. Une relation croissante linéaire a été en effet déterminée entre le paramètre quantifiant l'hétérogénéité chimique artificielle considérée et la variance réduite du soluté adsorbé.

La littérature s'intéressant à l'effet de l'hétérogénéité chimique sur le transport d'adsorbat en colonne reste encore pauvre, bien que l'effet de l'hétérogénéité ne soit plus à prouver. Ainsi, un des objectifs de cette thèse est d'apporter des informations et

explications supplémentaire des processus engendrés par une hétérogénéité chimique, également discontinue, mais dans le cas d'un équilibre d'adsorption non linéaire favorable.

La méthodologie consiste en le suivi de dispersion globale à travers la variance réduite des courbes de percée de l'adsorbat (le phénol) en fonction de l'hétérogénéité chimique des milieux poreux à l'échelle de la colonne. Le choix de la variance réduite permet *normalement* pour la même capacité d'éliminer l'effet de l'adsorption proprement dite dans la dispersion globale.

Les courbes de percée sont déterminées selon le protocole de l'injection échelon. Après saturation des colonnes par un courant permanent de solution de fond (KCl,  $10^{-2}$  M) à débit constant de 2 ml/min, maintenu pour l'ensemble des expériences afin d'assurer une expérimentation aux conditions d'équilibre local (voir le chapitre précédent), un échelon du traceur de l'eau (KCl,  $2 \times 10^{-2}$  M) est injecté au même débit. La courbe de percée obtenue permet d'évaluer l'hydrodynamique des différentes colonnes. Pour toutes les courbes de percée du phénol déterminées sur les différents milieux hétérogènes, un échelon de concentration égale à 180 mg/l (0.21 % de la solubilité du phénol à 20 °C) est injecté.

## IV.2. Modélisation de l'hétérogénéité chimique

Des colonnes de milieux hétérogènes ont été préparées en mélangeant deux types de grains de propriétés physiques similaires mais d'activité chimique différente. Du charbon actif granulaire est utilisé avec une distribution de diamètres des grains compris entre 1.6 et 1.25 mm ( $d_{moy} = 1.425$  mm). Cette distribution permet d'obtenir une dispersion hydrodynamique homogène.

Les milieux hétérogènes sont préparés en alternant des couches de grains actifs et des couches de grains inactifs (figure IV.1). Ces derniers sont des grains de charbon actif qui ont été saturés au préalable avec du phénol. L'adsorption du phénol a été étudiée en batch et en colonne (homogène) et a été trouvée de nature physique. L'élution par une solution de KCl des colonnes saturées en phénol n'a mis en évidence aucune désorption du phénol. L'étude en batch de la désorption par une solution de NaOH 0.1 M n'a permis que la récupération de moins de 40% du phénol adsorbé. Le processus d'adsorption est

considéré donc irréversible. Ainsi, ces grains ne sont plus aptes à retenir davantage de phénol et sont par conséquent considérés comme les grains inertes. Des grains de charbon actif frais, donc aptes à retenir le phénol, sont considérés comme la partie active du milieu hétérogène.

Ce choix de distribution est suggéré par les résultats de l'étude de Semra (**Semra, 2003**) où l'hétérogénéité de l'activité chimique consistait en la dispersion de grains actifs parmi d'autres inertes. Dans l'étude de Semra (**Semra, 2003**), l'activité du milieu présentait une variabilité aussi bien dans le sens transversal que longitudinal. Or, à l'échelle de la colonne, l'écoulement est non seulement unidirectionnel, mais également considéré unidimensionnel à vitesse moyenne constante. Les déviations par rapport à la direction principale de l'écoulement à l'échelle microscopique sont simplement quantifiées par le phénomène de dispersion hydrodynamique, représentée par un coefficient longitudinal constant. La modélisation des résultats expérimentaux en tenant compte uniquement de la composante de l'hétérogénéité dans le sens de l'écoulement a permis une bonne représentation des résultats, d'où le choix dans notre étude d'une hétérogénéité chimique dans le sens longitudinal.

L'alternance des couches actives et non actives crée une distribution de l'activité du milieu à l'échelle de la colonne pouvant être facilement contrôlée. Elle obéit à la distribution de probabilité de Bernoulli, similaire à celle considérée par (Espinoza and Valocchi, 1997), (Figure IV.1). La distribution de la probabilité qu'une molécule de phénol rencontre un grain actif est donnée par la fonction  $\Phi(x)$  qui prend deux valeurs possibles :

$$\Phi(x) = 1 \text{ avec une probabilité } \gamma \quad (\text{IV.1})$$

$$\Phi(x) = 0 \text{ avec une probabilité } (1 - \gamma) \quad (\text{IV.2})$$

La valeur moyenne de la distribution de probabilité,  $\gamma$ , s'écrit comme suit :

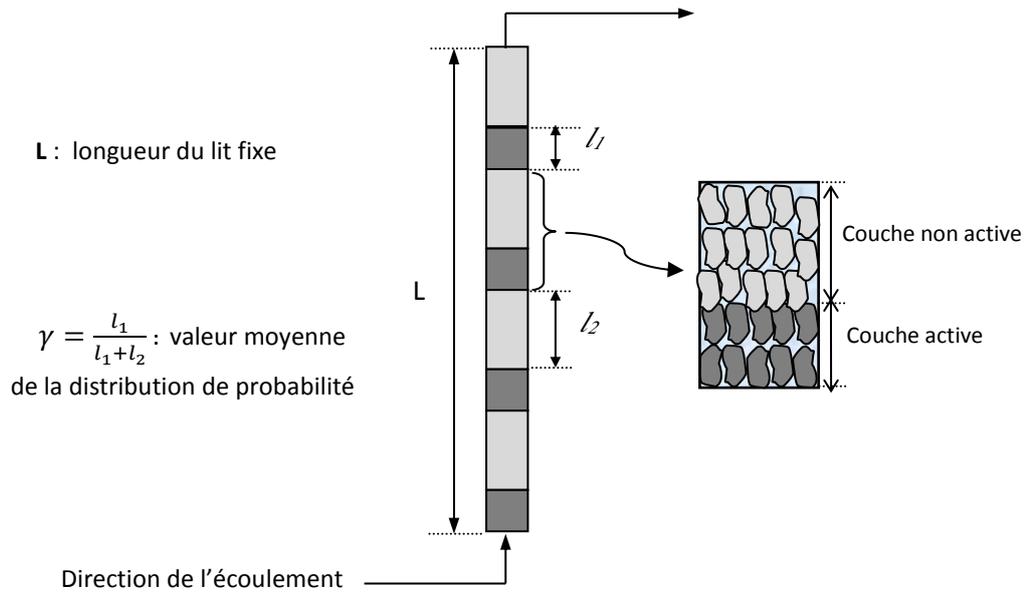
$$\gamma = \frac{l_1}{l_1 + l_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (\text{IV.3})$$

Avec:

$l_1$  : Epaisseur de la couche active ;

$l_2$  : Epaisseur de la couche non active ;

$m_1$  et  $m_2$  : Masses des grains actifs et des grains non actifs respectivement.



**Figure IV.1.** Schéma représentatif d'un milieu chimiquement hétérogène modèle avec une répartition uniforme des couches actives.

Le remplissage des couches dans la colonne se fait à sec. Des masses égales ( $m_1$ ) de grains actifs et des masses égales ( $m_2$ ) de grains non actifs du CA sont pesées et introduites dans la colonne en couches superposées alternativement à l'aide d'un petit entonnoir. Un tassement léger est effectué à l'aide d'une tige en plastique pour assurer un bon positionnement des grains. La couche active contient un nombre de grains égal à  $l_1/d_{moy}$  et la couche non active contient de son côté un nombre de grains égal à  $l_2/d_{moy}$ .

En réalité,  $\gamma$  représente également le taux de la masse des grains actifs à la masse totale du lit, en d'autres termes, représente la capacité du milieu. Ainsi, pour la même valeur de  $\gamma$ , c'est-à-dire, pour la même capacité, plus les couches actives sont fines, plus leur nombre est important, et donc plus elles sont proches les unes des autres, et moins le milieu est hétérogène. Au contraire, plus les couches actives sont épaisses, plus leur

nombre est faible, et donc plus elles sont éloignées les unes des autres, et plus le milieu est hétérogène.

Cette configuration suggère que, pour la même capacité, l'épaisseur de la couche active rapportée à la longueur du lit,  $l_1/L$ , peut être considérée comme le paramètre quantifiant l'hétérogénéité. Elle est très compatible avec la notion du volume élémentaire représentatif qui définit la taille où les valeurs d'une grandeur sont les plus proches les unes des autres. En effet, lorsque la taille du volume élémentaire représentatif (VER) de l'activité chimique est petite devant celle de l'échantillon, en l'occurrence la colonne, le milieu est homogène. Au contraire, si le VER est grand, le milieu est hétérogène.

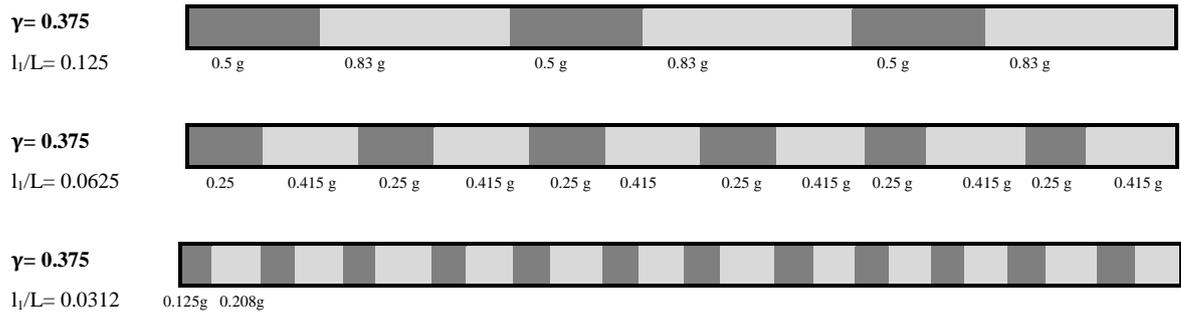
D'un autre côté et à même épaisseur de couche active, plus la capacité du milieu est importante, plus les grains actifs sont nombreux, plus les couches actives sont nombreuses et donc plus elles sont proches les unes des autres et moins le milieu est homogène. Ainsi,  $\gamma$ , en plus de représenter la capacité du milieu, quantifie l'hétérogénéité chimique. De ce fait, l'hétérogénéité chimique est représentée aussi bien par  $\gamma$ , que par  $l_1/L$ .

### **IV.3. Démarche de l'étude de l'influence de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion de l'adsorbat**

#### **IV.3.1. Variation de l'épaisseur de la couche active ( $l_1/L$ ) pour la même capacité et la même longueur**

Dans cette partie, des milieux de même longueur, 11 cm, sont considérés. Les couches actives et non actives sont alternées pour différentes épaisseurs (donc différentes distributions de l'hétérogénéité). Pour obtenir les répartitions possibles, l'épaisseur de la couche active est variée tout en maintenant une capacité de la colonne constante (exemple de la figure IV.2). L'expérience est reproduite pour différentes capacités. Les distributions de l'hétérogénéité expérimentées sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Cette partie permet d'étudier les effets de deux paramètres sur la dispersion du phénol : pour la même capacité, c'est-à-dire pour le même  $\gamma$ , l'effet de la distribution en terme de  $l_1/L$  est alors examiné. En examinant cet effet pour différentes capacités, l'on déduit les effets couplés de l'hétérogénéité et la capacité.



**Figure IV.2.** Exemples de différentes distributions de l'hétérogénéité pour la même capacité ( $\gamma = 0.375$ ).

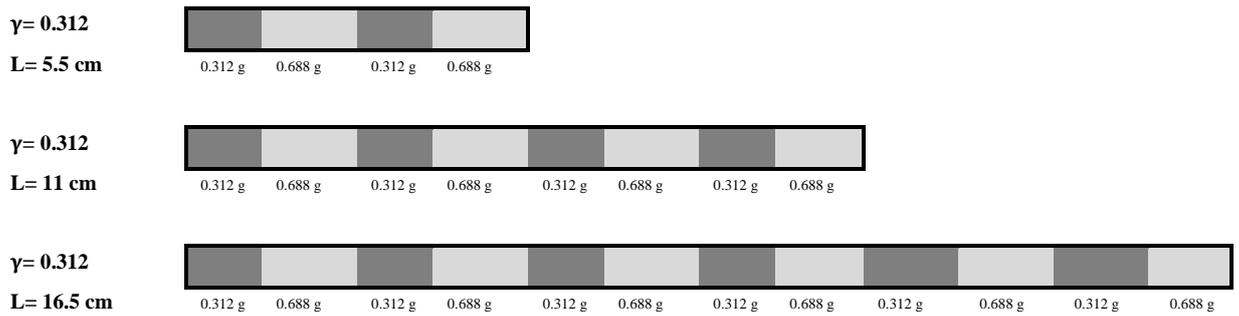
**Tableau. IV.1.** Capacités en terme de  $\gamma$  et épaisseurs de la couche active expérimentées.

N° lit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\gamma$	0.125	0.125	0.125	0.125	0.25	0.25	0.25	0.25	0.375	0.375	0.375	0.375
$l_1/L$	0.03125	0.0416	0.0625	0.125	0.03125	0.0416	0.0625	0.125	0.03125	0.0416	0.0625	0.125

### IV.3.2. Variation de L pour la même distribution à même échelle d'hétérogénéité chimique

Bien que la partie précédente examine indirectement l'effet de la longueur en y rapportant l'épaisseur de la couche active, on étudie dans cette partie l'effet de longueur variable à même distribution, c'est-à-dire, à même capacité  $\gamma$  et épaisseur de couche active. Il est, en effet, intéressant d'examiner l'effet de longueur expérimentalement car l'étude de Kaabeche-Djerafi *et al.* (Kaabeche-Djerafi *et al.*, 2012) avait démontré que, pour la même capacité et la même distribution de l'hétérogénéité, l'effet de l'hétérogénéité est d'autant moins visible que les milieux sont longs. C'est une étude théorique qui simule les courbes de percée d'un adsorbant en considérant une distribution de l'hétérogénéité similaire mais pour un équilibre d'adsorption linéaire.

Ainsi, trois différentes longueurs de colonnes (5.5, 11 et 16.5 cm) ont été testées pour la même distribution de couches actives, c'est-à-dire, à  $l_1$  et  $l_2$  identiques pour les trois longueurs, (voir exemple pour  $\gamma = 0.312$  en figure IV.3). Plusieurs capacités ont été expérimentées pour les trois colonnes (tableau IV.2).



**Figure IV.3.** Distribution identique des couches actives pour trois longueurs de la colonne à même capacité ( $\gamma = 0.312$ ).

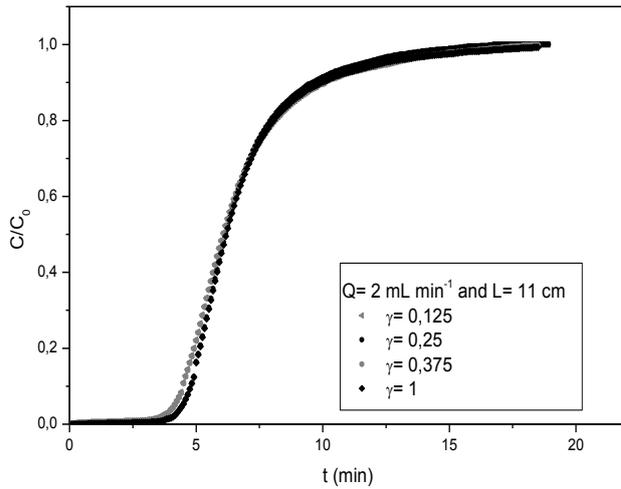
**Tableau. IV.2.** Valeurs de  $l_1/L$  expérimentées pour la variation de Longueur de colonne à même capacité.

	$l_1/L$			
	$\gamma = 0.125$	$\gamma = 0.1875$	$\gamma = 0.25$	$\gamma = 0.3125$
<b>L= 5.5 cm</b>	0.125	0.1875	0.25	0.3125
<b>L= 11 cm</b>	0.0625	0.0937	0.125	0.1562
<b>L= 16.5 cm</b>	0.0416	0.0625	0.0833	0.1041

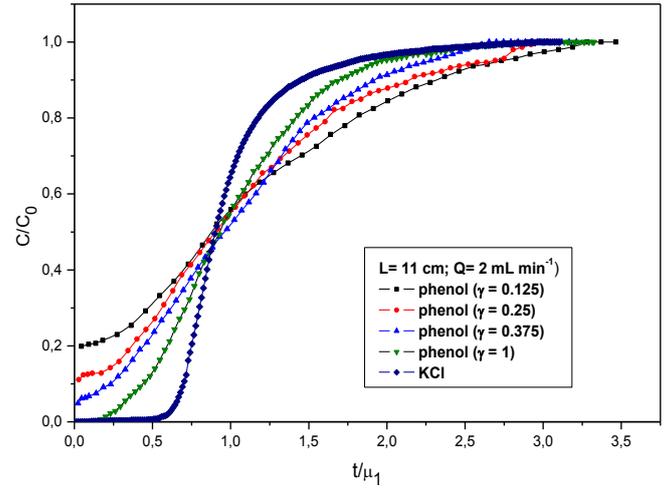
## IV.4. Résultats et discussion

### IV.4.1. Effet de l'hétérogénéité à même longueur

D'après la figure IV.4, les DTS du KCl déterminées aussi bien pour un milieu homogène que pour les différents milieux chimiquement hétérogènes, à un débit de 2ml/min et une longueur de 11 cm, présentent une superposition quasi parfaite en fonction du temps rapporté au moment d'ordre 1. Ce résultat permet de considérer un comportement hydrodynamique identique pour les différents milieux. Le choix d'une distribution très restreinte des diamètres des grains ainsi que la maîtrise du remplissage prédisaient en effet une bonne maîtrise de la dispersion hydrodynamique. Ainsi, toute différence de dispersions, en termes de variance réduite des courbes de percée du phénol, sera forcément attribuée à l'hétérogénéité. Les DTS du phénol sont en effet bien distinctes (figure IV.5).

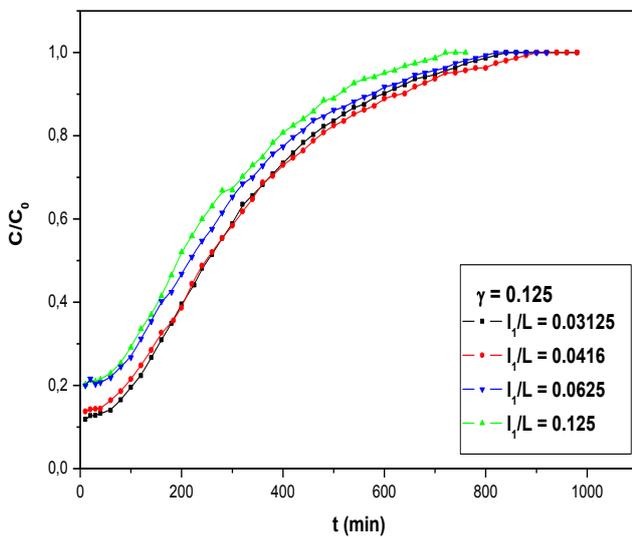


**Figure IV.4.** Comparaison entre les DTS du KCl issue d'un milieu homogène et des différents milieux chimiquement hétérogènes :  $L=11\text{cm}$  ;  $Q=2\text{ ml/min}$ .

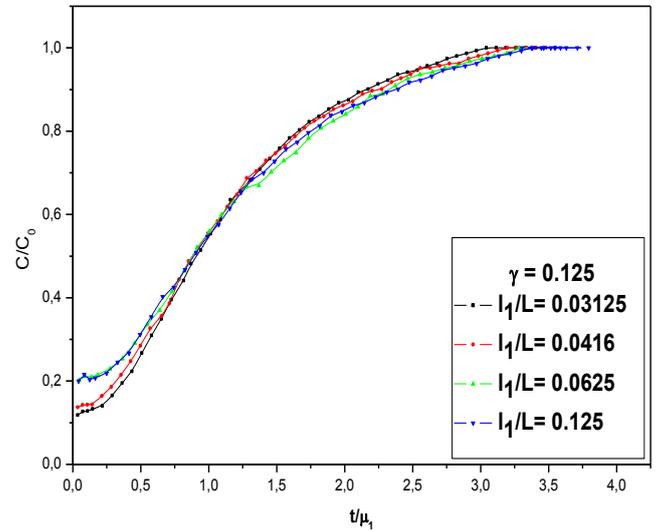


**Figure IV.5.** Exemples de DTS du phénol à différentes hétérogénéités et capacités  $\gamma$  :  $L=11\text{ cm}$  ;  $Q=2\text{ ml/min}$  ;  $C_0=180\text{ ppm}$ .

A même capacité ( $\gamma=0.125$ ), pour différentes répartitions de  $l_1/L$ , un exemple de comparaison des courbes de percée du phénol est présenté en figures IV.6 (a) en temps absolu et en figure IV.6 (b) en temps rapporté au moment d'ordre 1.



(a)



(b)

**Figure IV.6.** Influence de la variation de l'épaisseur de la couche active sur l'étalement de la courbe de percées pour  $\gamma=0.125$  ( $L=11\text{cm}$  ;  $Q=2\text{ml/min}$  ;  $C_0=180\text{ ppm}$ ) : (a) en temps absolu et (b) en temps rapporté au moment d'ordre 1.

Ces résultats révèlent qu'à même capacité, pour des milieux présentant une hydrodynamique identique, plus la couche active est épaisse, et donc plus le milieu est hétérogène, plus la dispersion de la courbe de percée de l'adsorbat est importante. Ceci suggère que l'augmentation de la dispersion ne peut être attribuée qu'à l'hétérogénéité chimique. L'augmentation de la dispersion en raison de l'hétérogénéité peut être expliquée par la présence d'un gradient de concentration supplémentaire entre les zones de fluide proche des couches actives et les zones de fluide proche des couches non actives.

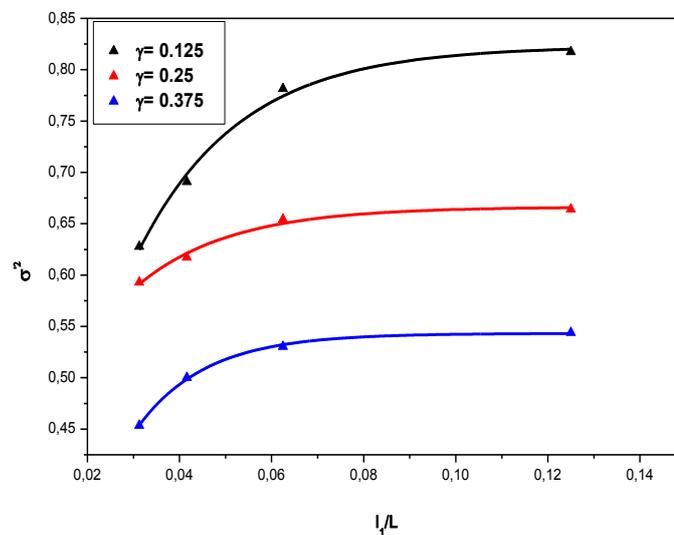
Ce résultat implique que la simulation d'une courbe de percée sans tenir compte de l'hétérogénéité donnerait des courbes moins étalées et donc une valeur surestimée du temps de percées ( $t_b$ ) et une valeur sous-estimée du temps de saturation ( $t_{sat}$ ). L'arrêt du débit lors d'un procédé d'adsorption en lit fixe à un temps de percée surestimé implique que la concentration de percée est également surestimée et donc que le procédé est de moindre efficacité que prévue.

Par ailleurs, une percée précoce est observée pour les milieux à  $l_1/L$  élevée. Elle semblerait être aussi un résultat direct de l'hétérogénéité, reflétant un plus grand étalement qui donne des percées aux temps les plus faibles mais avec une augmentation à plus faible pente. En effet, la percée précoce n'est pas forcément au temps zéro, car les analyses sont réalisées par collectes de fractions de volumes de fluide sortant de la colonne, et non pas par acquisition continue.

Les variances réduites des différentes courbes de percées sont présentées dans la figure IV.7. Les résultats confirment l'observation des courbes de percée, c'est-à-dire, l'augmentation de la dispersion globale avec l'épaisseur de la couche active. L'augmentation de la variance tend à atteindre une valeur limite bien que  $l_1/L$  continue d'augmenter. Mathématiquement, cette valeur limite est égale à la valeur de la fonction correspondant à  $l_1/L \rightarrow 1$ . Physiquement, cela n'implique pas une approche du milieu homogène, mais une augmentation de l'épaisseur des couches actives et une diminution de leur nombre. En réalité, cela correspond plutôt à une augmentation de l'hétérogénéité en créant une grande ségrégation entre une grande couche active et une couche non active. Dardouri et Sghaier (**Dardouri and Sghaier, 2016**) avaient montré en effet que l'étalement de la courbe de percée de l'adsorption du bleu de méthylène dans des sols non

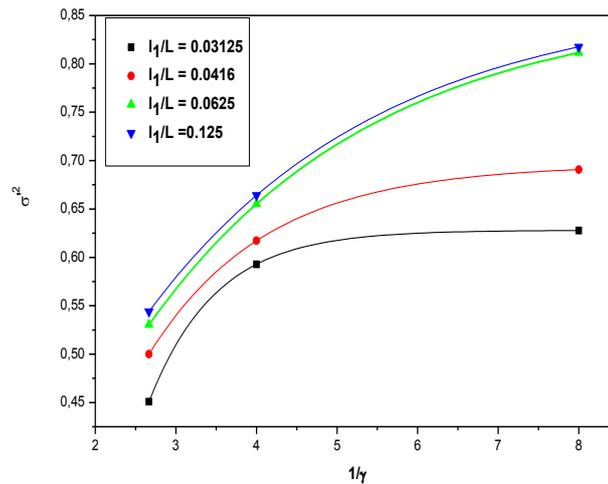
saturés augmentait avec l'hétérogénéité du milieu. Le milieu hétérogène était constitué de deux couches ; une couche de sable de 20 cm d'épaisseur placée au-dessus d'une couche d'argile de 5 cm d'épaisseur. Cette configuration est en effet proche du cas  $l_1/L \rightarrow 1$ .

La valeur limite de la variance réduite est atteinte d'autant plus vite que le rapport en masse des grains actifs est important, c'est-à-dire lorsque  $1/\gamma$  est faible. En fait, en plus de la capacité du milieu,  $1/\gamma$  représente implicitement l'hétérogénéité chimique, car plus le nombre de grains actifs dans le milieu est important, moins le milieu est hétérogène. Cela signifie simplement que le milieu hétérogène s'approche de l'homogénéité où les couches actives deviennent très fines et très proches les unes des autres. Dans ce cas, les différences entre les zones de concentration du fluide deviennent plus faibles et donc une faible dispersion est ajoutée. En effet, Semra *et al.* (Semra *et al.*, 2008) avaient démontré que malgré une distribution uniforme des grains actifs, leur proportion variable dans le milieu créait une hétérogénéité chimique qui influait linéairement sur la dispersion du soluté adsorbé.



**Figure IV.7.** Variation de la variance réduite de la courbe de percée du phénol en fonction de la distribution de l'hétérogénéité,  $l_1/L$ , à différentes  $\gamma$ .

Quelle que soit la capacité, l'approche réelle du milieu homogène se produit lorsque  $l_1/L \rightarrow 0$ , sans atteindre zéro. À cette limite de  $l_1/L$ , la variance réduite atteint sa valeur la plus basse.



**Figure IV.8.** Variation de la variance réduite de la courbe de percée du phénol en fonction de la capacité,  $\gamma$ , à différentes  $l_1/L$ .

Par ailleurs, la représentation à différentes  $l_1/L$  montre que les valeurs limites pour la dispersion en fonction de la capacité sont atteintes plus vite pour les faibles épaisseurs de couche active et donc pour les faibles hétérogénéités. Les courbes elles-mêmes semblent atteindre une position limite.

Grâce aux différentes représentations de la variance réduites, l'on déduit une interaction entre les effets respectifs de  $l_1/L$  et de  $\gamma$  en tant que paramètre supplémentaire de l'hétérogénéité en plus de son rôle dans l'évaluation de la capacité moyenne. Ce rôle implique également un couplage entre effets respectifs de l'hétérogénéité et de la capacité.

#### IV.4.2. Modélisation statistique des résultats expérimentaux à longueur constante

La modélisation statistique a été effectuée pour évaluer les effets de l'hétérogénéité chimique sur la variance réduite du phénol  $\sigma'^2$ ; en variant la valeur moyenne de la probabilité de distribution et donc la capacité,  $\gamma$ , et l'épaisseur de la couche active,  $l_1/L$ . Les données expérimentales ont été analysées à l'aide d'un programme Matlab basé sur un modèle polynômial d'ordre deux reliant la réponse ( $\sigma'^2$ ) aux deux variables  $\gamma$  et  $l_1/L$ . Les facteurs de réponse expérimentaux ( $\sigma'_{exp}{}^2$ ) et les facteurs prédits ( $\sigma'_{préd}{}^2$ )

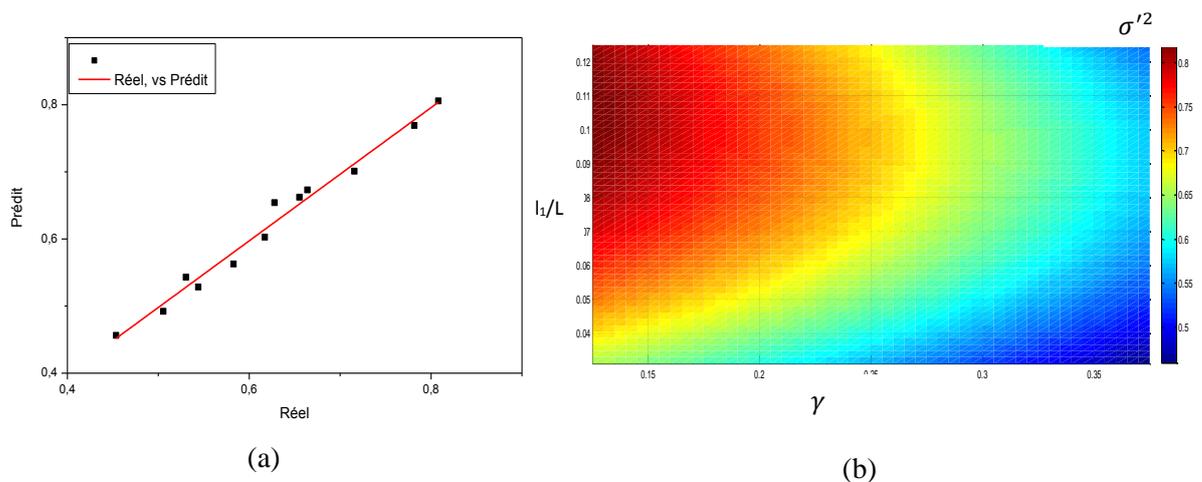
correspondants sont résumées dans le tableau IV.3. Le polynôme de régression obtenu par l'analyse statistique de la variance réduite est décrit par l'équation suivante :

$$\sigma'^2 = 0.5514 + 7.0069 \left(\frac{l_1}{L}\right) - 0.5045 \gamma - 32.086 \left(\frac{l_1}{L}\right)^2 - 0.3912 \gamma^2 - 3.2722 \gamma \left(\frac{l_1}{L}\right) \quad (\text{IV.4})$$

La validation du modèle a été réalisée par la méthode d'analyse statistique des variances des facteurs de réponse (ANOVA). Les indicateurs numériques obtenus sont présentés dans le tableau IV.4. Les valeurs de  $R^2$  et de  $\text{Adj-}R^2\text{-Ajusté}$  sont très proches de l'unité, ce qui montre une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites (figure IV.9 (a)). La valeur de  $\text{Prob} > F$  inférieure à 0,05 (niveau de confiance de 95%) indique un très haut degré de signification du modèle obtenu.

L'existence dans le polynôme de l'équation (IV.4) d'un terme sous forme de produit entre  $\gamma$  et  $l_1/L$  signifie que les effets respectifs de la capacité et de la distribution de l'hétérogénéité sont couplés, c'est-à-dire, interagissant et non additifs, comme suspecté déjà à l'analyse des figures IV.7 et IV.8. Ce couplage est présenté graphiquement par les surfaces de réponse données par la figure IV.9 (b). Ces surfaces montrent que plus la capacité est faible, plus la dispersion est importante à des valeurs élevées de  $l_1/L$ . Cependant la dispersion tend à diminuer malgré l'augmentation de  $l_1/L$  (donc de l'hétérogénéité) aux mêmes valeurs de capacité.

Cette variation parabolique de la surface suggère de considérer la zone de  $l_1/L$  où la dispersion prend les valeurs les plus importantes correspond au VER à cet ordre de grandeur de capacité. D'après les mêmes surfaces de réponse, ce VER est obtenu à des valeurs de  $l_1/L$  d'autant plus faibles que la capacité augmente. Ainsi, pour la même longueur de milieu, en plus de la nature de la distribution de l'hétérogénéité, le VER s'avère dépendre de la capacité. Le fait qu'il soit atteint plus vite aux grandes capacités peut être expliqué par la nature de l'adsorption proprement dite. En effet, étant favorable, l'adsorption aura plutôt tendance à s'opposer au phénomène de dispersion par l'homogénéisation rapide des concentrations en phase fluide, phénomène déjà observé en milieu homogène.



**Figure IV.9.** Surface de réponse pour la variance réduite : (a) corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites, (b) couplage entre effet respectifs de l'épaisseur de la couche active et de la capacité.

**Tableau IV.3.** Matrice du plan d'expérience du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.4).

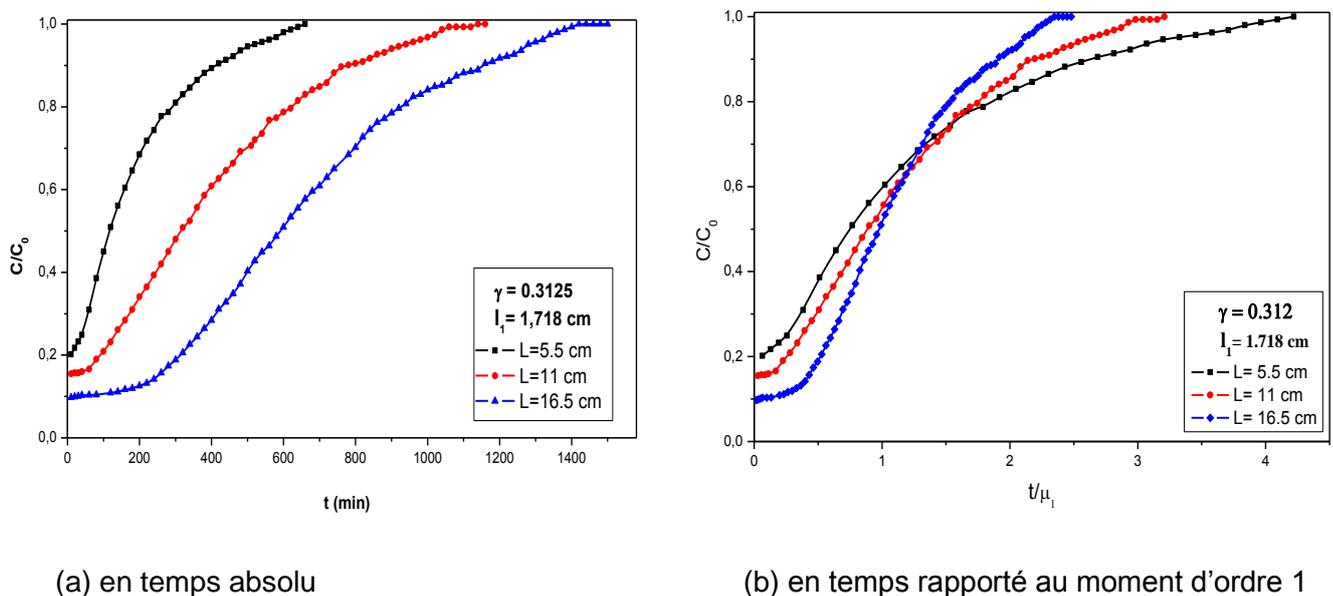
Conditions Expérimentales		Facteurs de réponse	
$\gamma$	$\frac{l_1}{L}$	$\sigma_{exp}^2$	$\sigma_{préd}^2$
0.125	0.03125	0.6278	0.6540
0.125	0.0416	0.71567	0.7011
0.125	0.0625	0.7853	0.7692
0.125	0.125	0.8081	0.8056
0.25	0.03125	0.58284	0.5628
0.25	0.0416	0.61716	0.6027
0.25	0.0625	0.6552	0.6622
0.25	0.125	0.6641	0.6730
0.375	0.03125	0.4535	0.4564
0.375	0.0416	0.50557	0.4921
0.375	0.0625	0.53039	0.5430
0.375	0.125	0.544	0.5283
$\varepsilon$ %			2.0332
$R^2$			0.9824

**Tableau IV.4.** Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.4).

Carré moyen	Résidus de somme de carrés	F-valeur	Prob>F	R <sup>2</sup> Ajusté	R <sup>2</sup>
0.127	$2.28 \times 10^{-3}$	560.607	$4.098 \times 10^{-10}$	0.9807	0.982

#### IV.4.2. Effets de la longueur du milieu hétérogène

Un exemple de comparaison entre courbes de percée du phénol mesurées à la sortie des milieux hétérogènes de mêmes capacité mais de longueurs différentes est illustré en figure IV.10. L'on rappelle qu'à même capacité, tous les milieux présentent la même épaisseur de couche active. Les courbes de percée montrent un étalement d'autant plus important que la longueur du milieu est faible. Ce résultat respecte la logique du VER qui stipule que plus taille de l'échantillon est petite, plus l'effet de l'hétérogénéité est visible.

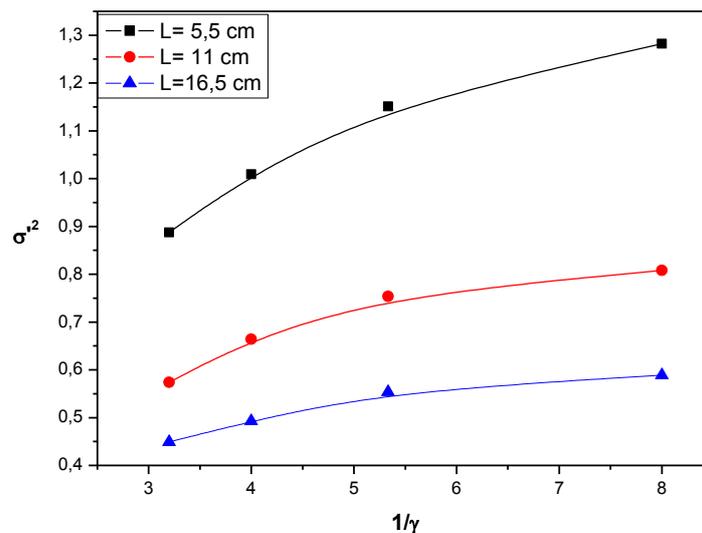


**Figure IV.10.** Exemple d'influence de la variation de  $L$  sur la dispersion de la courbe de percées à même distribution de l'hétérogénéité et même capacité ( $Q=2\text{ml/min}$  ;  $C_0=180\text{ ppm}$  ;  $l_1/L=0.3125$ ;  $0.1562$ ;  $0.1041$  pour  $L=5.5$ ;  $11$ ;  $16.5$  respectivement).

Une représentation des variances réduites en fonction de la capacité pour différentes longueurs est donnée en figure IV.11. Ces courbes décrivent quantitativement la même évolution suggérée par la figure IV.10. Les courbes montrent une tendance vers

une valeur limite de la variance réduite vers les grandes hétérogénéités pour la même longueur. Cependant, cette valeur limite est plus évidente pour les milieux les plus longs, car elle semble être atteinte pour des valeurs plus faibles de  $1/\gamma$ . En effet la pente de la tangente de la courbe est d'autant plus importante que la longueur de la colonne est faible vers les fortes hétérogénéités (et donc faibles capacités). Ce résultat suppose également un couplage entre les effets de la longueur et la capacité.

Pour une même capacité et donc une même distribution de l'hétérogénéité, la dispersion du phénol augmente linéairement avec l'inverse de longueur de colonne (figure IV.12). La pente semble de plus en plus importante que la capacité est faible, ce qui confirme un couplage entre les effets de la capacité et la longueur, pour la même hétérogénéité.



**Figure IV.11.** Variation des variances réduites en fonction de  $1/\gamma$  pour trois longueurs de la colonne.

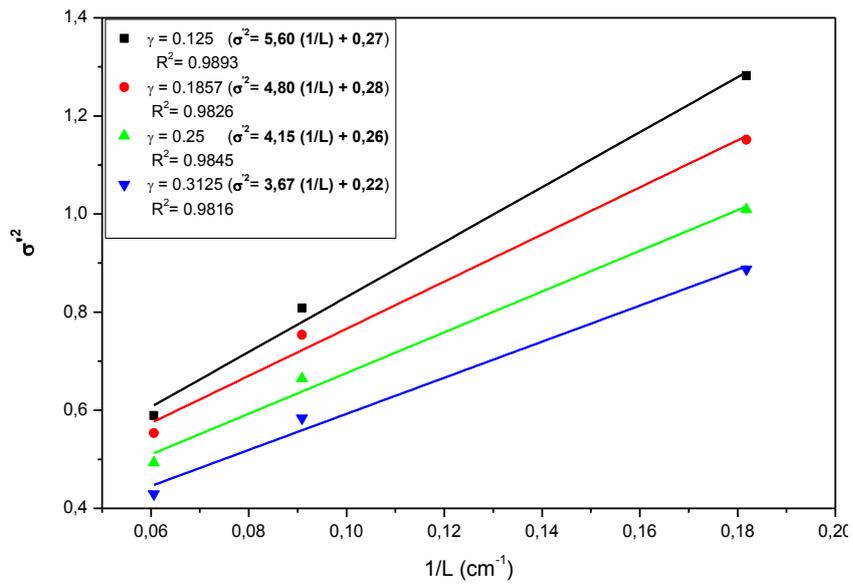


Figure IV.12. Variation des variances réduites en fonction de  $1/L$  à différente capacité  $\gamma$ .

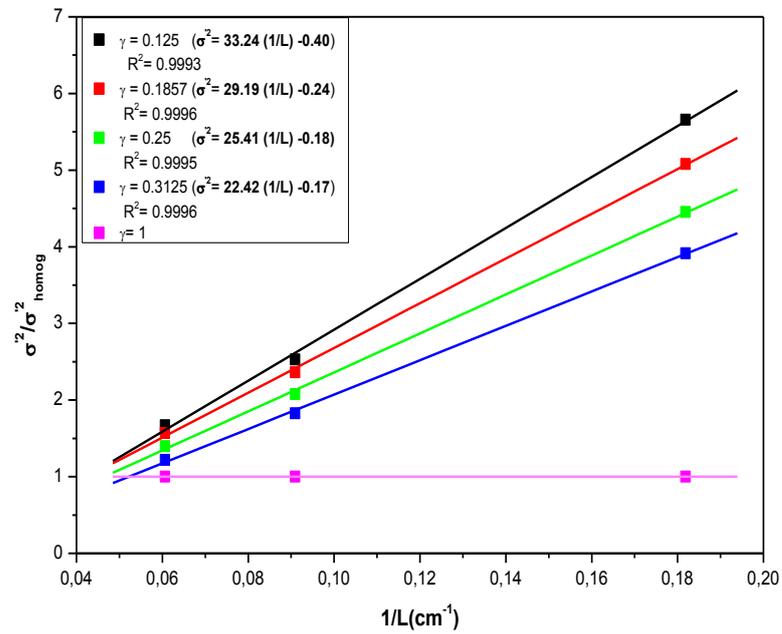


Figure IV.13. Variation de  $\sigma^2(\text{phénol}) / \sigma^2(\text{homogène})$  en fonction de  $1/L$  à différente capacité  $\gamma$ .

La représentation de ces variances rapportées à la variance réduite obtenue d'un milieu homogène de même longueur montre une convergence des courbes vers les valeurs très faibles de  $1/L$ , c'est-à-dire pour les milieux les plus longs. Cette valeur limite correspond en effet au cas homogène où le rapport des variances est égal à 1. De plus, la variation de ce rapport semble être linéaire. Ce résultat a déjà été cité par Djerafi *et al.* (Kaabeche-Djerafi et al., 2012) mais par une simulation des courbes de percée dans le cas d'une adsorption linéaire.

La modélisation statistique suivant la même démarche que pour l'étude à longueur constante a été réalisée à la recherche d'une corrélation entre la dispersion,  $\gamma$  (paramètre de la capacité mais aussi de la distribution de l'hétérogénéité chimique), et la longueur du milieu. Le tableau IV.5 regroupe les données expérimentales et résultats de la modélisation. Les valeurs des coefficients de régression du polynôme sont données au tableau IV.6. Le polynôme de corrélation est donc :

$$\sigma'^2 = 2.2396 - 0.1518 L - 2.4761 \gamma + 0.0034 L^2 - 0.5835 \gamma^2 + 0.1227 \gamma L \quad (\text{IV.5})$$

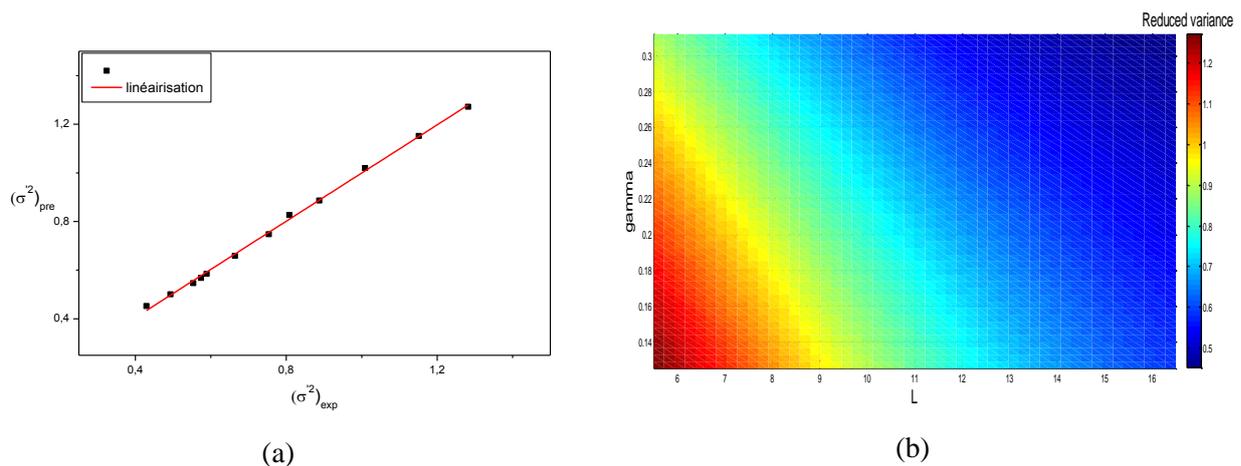
**Tableau IV.5.** Matrice du plan d'expérience du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.5).

Les conditions expérimentales			Facteur de réponse	
L (cm)	$\gamma$	$1/L$	$\sigma'_{exp}^2$	$\sigma'_{pred}^2$
5.5	0.125	0.125	1.282	1.272
5.5	0.1857	0.1857	1.1513	1.1517
5.5	0.25	0.25	1.0091	1.0195
5.5	0.3125	0.3125	0.8874	0.8864
11	0.125	0.0625	0.8081	0.8267
11	0.1857	0.0937	0.7539	0.7473
11	0.25	0.125	0.6641	0.6585
11	0.3125	0.1562	0.574	0.5675
16.5	0.125	0.0416	0.589	0.5848
16.5	0.1857	0.0625	0.5534	0.5464
16.5	0.25	0.0833	0.4929	0.5009
16.5	0.3125	0.1041	0.4292	0.4522
$\varepsilon$ (%)				<b>0.9474</b>
$R^2$				<b>0.999</b>

**Tableau IV.6.** Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.5).

Carré moyen	Résidus de somme de carrés	F-valeur	Prob>F	R <sup>2</sup> Ajusté	R <sup>2</sup>
0.787	$1.23 \times 10^{-3}$	6409.48	$2.22 \times 10^{-15}$	0.998	0.998

Le polynôme montre également le couplage entre la distribution de l'hétérogénéité et de la longueur à travers le terme sous forme de produit des deux variables. Ce couplage, illustrée par la figure IV.14 (b), consiste en une surface progressant de manière linéaire avec une pente négative qui signifiant que les dispersions les plus élevées correspondent aux faibles valeurs des deux variables où le VER devient plus important devant la taille de la colonne. Plus le milieu est long, moins l'effet de la distribution de l'hétérogénéité sur la dispersion est important.



**Figure IV.14.** Surface de réponse pour la variance réduite : (a) corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites, (b) effet de la longueur de la colonne et de la capacité.

Par ailleurs, maintenir une capacité constante, et donc une distribution de l'hétérogénéité identique, en maintenant les épaisseurs de couche active ( $l_1$ ) et non active ( $l_2$ ) constantes pour différentes longueurs, implique une variation de la grandeur  $l_1/L$ . La répétition de la même série d'expérimentations à différentes capacités, implique également une variation de la grandeur  $l_1/L$  en même temps que la variation de  $\gamma$ . Toutes ces expériences fournissent des variations de la variance réduite du phénol en fonction de  $\gamma$  et de  $l_1/L$ . On penserait qu'elles devraient toutes pouvoir être représentés par le

polynôme modélisant la dispersion en fonction de  $\gamma$  et de  $l_1/L$  (l'équation IV.4) obtenu pour une longueur fixe (11 cm). On calcule alors par ce même polynôme les variances réduites pour courbes de percée obtenues aux différentes longueurs (5.5 ; 11 et 16.5 cm), que l'on compare aux valeurs expérimentales dans le tableau IV.7.

Un écart est observé entre les valeurs calculées et les valeurs réelles. La corrélation obtenue à partir d'une seule longueur de milieu ne peut représenter les autres dimensions. Ceci s'accorde en quelque sorte avec les déductions obtenues des représentations graphiques des figures IV.11-14, c'est-à-dire le couplage entre les effets de la longueur du milieu et de distribution de l'hétérogénéité chimique. Ce résultat signifie que l'effet d'un même  $l_1/L$  est différent d'une taille de milieu à une autre.

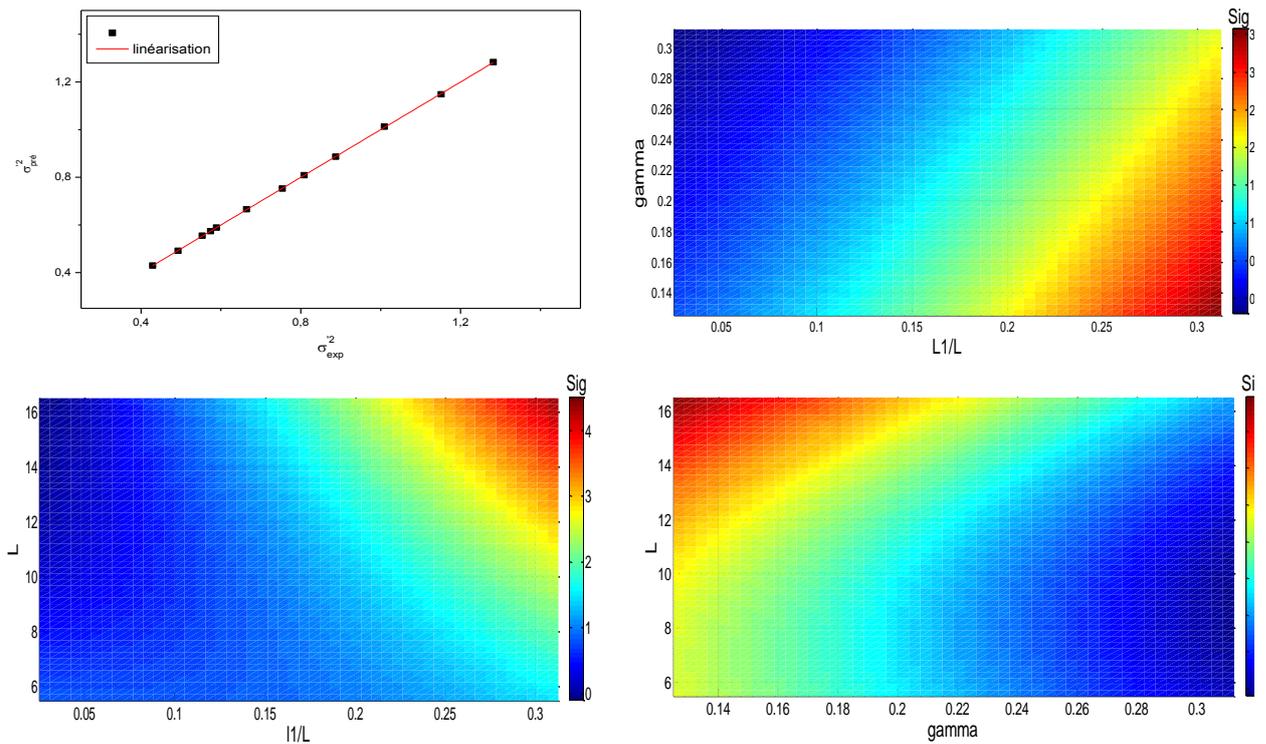
**Tableau IV.7.** *Variances réduites calculées par le polynôme donné par l'équation (IV.4) pour les différentes L,  $\gamma$  et  $l_1/L$ .*

	$\gamma = 0.125$ $l_1=0.687$ cm	$\gamma = 0.1875$ $l_1=1.03$ cm	$\gamma = 0.25$ $l_1=1.375$ cm	$\gamma = 0.3125$ $l_1=1.71$ cm
<b>L= 5.5 cm</b>				
$l_1/L$	0.125	0.1875	0.25	0.3125
$\sigma'^2(exp)$	1.282	1.1513	1.00	0.87874
$\sigma'^2(pré)$	<b>0.8056</b>	<b>0.5135</b>	-	-
<b>L= 11 cm</b>				
$l_1/L$	0.0625	0.0937	0.125	0.1562
$\sigma'^2(exp)$	0.7853	0.7539	0.6641	0.574
$\sigma'^2(pré)$	<b>0.7692</b>	<b>0.76</b>	<b>0.673</b>	<b>0.5074</b>
<b>L= 16.5 cm</b>				
$l_1/L$	0.0416	0.0625	0.0833	0.1041
$\sigma'^2(exp)$	0.589	0.5534	0.4929	0.4492
$\sigma'^2(pré)$	<b>0.7011</b>	<b>0.7173</b>	<b>0.6937</b>	<b>0.6308</b>

Dans ce cas, il serait judicieux de retrouver une corrélation entre les trois variables. La modélisation statistique propose alors le polynôme ci-après :

$$\begin{aligned} \sigma'^2 = & 2.6956 - 5.4831 \left(\frac{l_1}{L}\right) - 2.9765\gamma - 0.2424L + 12.9713 \left(\frac{l_1}{L}\right)^2 + 2.2537\gamma^2 + 0.0072L^2 \\ & - 14.3993\gamma \left(\frac{l_1}{L}\right) + 1.2280L \left(\frac{l_1}{L}\right) - 0.1403\gamma L \end{aligned} \quad (IV.6)$$

Le polynôme de l'équation (IV.6) démontre en effet des couplages entre les trois variables par de termes de produits de variables deux à deux :  $\gamma \left(\frac{l_1}{L}\right)$  ;  $L \left(\frac{l_1}{L}\right)$  ;  $\gamma L$ . Ces couplages sont illustrés par les surfaces de la figure IV.9.



**Figure.IV.15.** Exemple de surfaces de réponse de la variance réduite : (a) corrélation entre les valeurs expérimentale et celles prédites, (b) effet de  $l_1/L$  et de  $\gamma$  ( $L = 11$  cm), (c) effet de  $L$  et de  $\gamma$  ( $l_1/L = 0.13$ ), (d) effet du  $l_1/L$  et de  $L$  ( $\gamma = 0.2183$ ).

**Tableau IV.8.** Matrice du plan d'expérience du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) (Equation IV.6).

Données expérimentales			Facteur de réponse	
$\gamma$	L (cm)	$l_1/L$	$\sigma'_{exp}^2$	$\sigma'_{pré}^2$
0.125	5.5	0.125	1.282	1.28303
0.1857	5.5	0.1857	1.1513	1.14826
0.25	5.5	0.25	1.0091	1.01214
0.3125	5.5	0.3125	0.8874	0.88636
0.125	11	0.0625	0.8081	0.80867
0.1857	11	0.0937	0.7539	0.75239
0.25	11	0.125	0.6641	0.66548
0.3125	11	0.1562	0.574	0.57355
0.125	16.5	0.0416	0.589	0.58852
0.1857	16.5	0.025	0.5534	0.55472
0.25	16.5	0.0833	0.4929	0.49165
0.3125	16.5	0.1041	0.4292	0.42961
$\varepsilon$ (%)				<b>0.1657</b>
$R^2$				<b>0.9999</b>

**Tableau IV.9.** Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse ( $\sigma'^2$ ) Eq (IV.6).

Carré moyen	Résidus de somme de carrés	F-valeur	Prob>F	$R^2$ Ajusté	$R^2$
0.8022	$2.9 \times 10^{-5}$	$2.26 \times 10^5$	0	0.9999	0.9999

## IV.5. Conclusion

Cette partie constitue une étude expérimentale de l'influence de l'hétérogénéité chimique d'un milieu poreux (charbon actif) sur la dispersion de la courbe de percée d'un adsorbat (le phénol) dans le cas d'équilibre d'adsorption favorable, de type Langmuir. La méthode de la chromatographie éluto-frontale a été appliquée afin de déterminer les courbes de percée du phénol. Les effets de la capacité et de la distribution de l'hétérogénéité sur la dispersion globale de l'adsorbat ont été examinés à différentes longueurs de milieux. La dispersion globale a été représentée par la variance réduite de la courbe de percée. Les résultats révèlent que :

- A même capacité, pour des milieux présentant une hydrodynamique identique, plus le milieu est hétérogène, plus la dispersion de la courbe de percée de l'adsorbat est importante.
- L'augmentation de la dispersion en raison de l'hétérogénéité peut être expliquée par la présence d'un gradient de concentration supplémentaire entre les zones de fluide proches des couches actives et les zones de fluide proches des couches non actives.
- La modélisation polynômiale des résultats expérimentaux à longueur unique a fourni une corrélation d'ordre deux reliant la dispersion ( $\sigma'^2$ ) à la capacité ( $\gamma$ ) et la distribution de l'hétérogénéité ( $l_1/L$ ).
- L'expression de la corrélation démontre des effets couplés et non seulement additifs de la capacité et de la distribution de l'hétérogénéité, indiqués sous forme de produit des deux paramètres correspondant ( $\gamma \times l_1/L$ ).
- L'expérimentation de plusieurs longueurs de milieu a montré que l'effet d'une distribution est différent d'une taille à une, de même pour la capacité.
- Une autre corrélation a été alors déterminée modélisant la dispersion en fonction de la distribution de l'hétérogénéité, de la longueur et de la capacité montrant justement des effets couplés par des termes de produits des différents paramètres deux à deux : ( $\gamma \times l_1/L$ ) ; ( $\gamma \times L$ ) ; et ( $L \times l_1/L$ ).

Ces résultats impliquent que la simulation d'une courbe de percée sans tenir compte de l'hétérogénéité chimique donnerait des courbes moins étalées. Sachant que les méthodes d'extrapolation sont souvent basées sur le calcul des temps caractéristiques de la percée et donc de la zone de transfert de masse, des erreurs dans l'estimation des temps de percée et de saturation n'indique pas la valeur réelle de la longueur de cette zone par rapport à la taille du lit. Les valeurs déterminées des temps de percées ( $t_b$ ) sont alors surestimés et celles des temps de percée sous-estimées. L'arrêt du débit lors d'un procédé d'adsorption en lit fixe à un temps de percée surestimé implique une concentration de percée supérieure à ce qu'elle devrait être et donc moindre efficacité du procédé que prévue.

D'un autre côté, ne pas prendre en considérant l'hétérogénéité chimique dans l'étude en laboratoire de la migration de polluant dans les milieux naturels entrainerait probablement des problèmes d'évaluation des risques et d'extrapolation à plus grande échelle.

## Conclusion générale

La présente étude est une investigation expérimentale qui tente de mettre au clair les processus à inclure dans la modélisation de l'adsorption en colonne ainsi que les méthodes adéquates de détermination des paramètres correspondant. Il s'agit d'abord de déterminer, parmi les informations fournies par des expériences en batch et celles obtenues des expériences en colonnes, quelles valeurs des paramètres représentatifs des processus microscopiques considérer dans l'équation d'advection-dispersion. L'objectif est ensuite de d'étudier l'effet d'une variabilité de l'activité du milieu, c'est-à-dire de l'hétérogénéité chimique, sur le processus global de l'adsorption en colonne. Pour cela le système phénol-charbon actif a été choisi comme système adsorbat-adsorbant.

Afin de répondre à ces interrogations, la méthodologie éluto-frontale a été suivie pour la réalisation d'expériences d'adsorption en colonnes, consistant à déterminer et des courbes de percée du phénol et à en analyser les informations fournies. L'étude en colonne a été réalisée en deux étapes, la première sur des milieux homogènes, la seconde sur des milieux hétérogènes.

Une étude préliminaire en système batch a été menée afin d'obtenir un maximum d'information sur la nature de l'interaction phénol-charbon actif. Elle a permis de déterminer les conditions optimales pour la mesure de la loi d'isotherme. La modélisation de l'isotherme par le modèle de Langmuir représente le mieux les points expérimentaux. L'étude cinétique montre que la vitesse de l'adsorption est contrôlée par deux mécanismes de transfert de matière : la diffusion externe et la diffusion intra particulaire.

L'étude en colonne sur des milieux homogènes a permis de déterminer les conditions de transport et la loi d'équilibre d'adsorption proprement dite. L'équilibre d'adsorption du phénol, bien qu'obéissant à la loi de Langmuir aussi, est représenté par des valeurs des paramètres différentes de celles mesurées en batch. La capacité du milieu s'avère bien supérieure à celle obtenue en batch. Par ailleurs, bien que considérée limitante, l'étape du transfert externe ne semble pas influencer le processus global de l'adsorption en lit fixe dans l'intervalle de débits et de hauteurs de lit expérimentés. Des modèles cinétiques négligeant la dispersion hydrodynamique ont été appliqués aux résultats expérimentaux. Le

modèle basé sur l'hypothèse de diffusion intra particulaire limitante donne la meilleure représentation des courbes mesurées.

A partir des courbes de percée du traceur de l'eau renseignant sur les mécanismes du transport, il se trouve que la dispersion hydrodynamique ne peut être négligée dans l'équation d'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif. Comme les courbes de percées du phénol ne sont pas très asymétriques, un modèle purement advectif-dispersif sous l'hypothèse de l'absence de toute cinétique (physique ou chimique) a été testé. La loi d'isotherme a été représentée d'un côté par les valeurs des paramètres obtenues en batch et d'un autre côté par les valeurs obtenues en colonne. La confrontation des résultats de l'utilisation des deux lois aux résultats expérimentaux montre que les données des expériences en batch sous-estiment l'adsorption en colonne. Par ailleurs, l'hypothèse de l'équilibre local et thermodynamique d'adsorption semble bien adéquate pour la modélisation des résultats expérimentaux.

Par conséquent, l'on conclut que l'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif semble être vérifié en colonne. Cela correspond au principe de la modélisation qui est de représenter les résultats de l'expérience par des modèles plausibles ayant le minimum de paramètres accessibles et dont la complexité est la moindre, c'est-à-dire la formulation mathématique la moins fastidieuse possible. Ce résultat est exploité dans l'étude de l'adsorption en colonne dans le cas de milieux chimiquement hétérogènes.

L'étude expérimentale de l'influence de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion de la courbe de percée du phénol a été menée en observant les effets de la capacité et de la nature de la distribution de l'hétérogénéité chimique. La dispersion globale du phénol est représentée par la variance réduite de la courbe de percée. Les résultats révèlent que :

A même capacité, pour des milieux présentant une hydrodynamique identique, plus le milieu est hétérogène, plus la dispersion de la courbe de percée de l'adsorbat est importante. L'augmentation de la dispersion en raison de l'hétérogénéité peut être expliquée par la présence d'un gradient de concentration supplémentaire entre les zones de fluide proches des couches actives et les zones de fluide proches des couches non actives.

La modélisation statistique polynômiale des résultats expérimentaux pour des milieux de même longueur a fourni une corrélation d'ordre deux reliant la dispersion à la

capacité et la distribution de l'hétérogénéité. L'expression de la corrélation montre des effets couplés et non seulement additifs de la capacité et de la nature distribution de l'hétérogénéité, indiqués sous forme de produit des deux paramètres correspondant.

L'expérimentation de plusieurs longueurs de milieu a montré que l'effet d'une même distribution est différent d'une taille à une autre, de même pour la capacité. Une corrélation a été alors déterminée modélisant la dispersion en fonction de la distribution de l'hétérogénéité, de la longueur et de la capacité montrant justement des effets couplés par des termes sous forme de produits des différents paramètres deux à deux.

Ces résultats impliquent qu'il n'est plus adéquat de modéliser les courbes de percée sans tenir compte de l'hétérogénéité chimique. Celle-ci influence le transport et l'interaction des adsorbats ; son effet dépend lui-même de la capacité du milieu et la nature de la distribution. L'effet de taille, prévisible, a été observé. L'influence de la même distribution de l'hétérogénéité est d'autant moins visible que le milieu est long.

Cette étude a été menée pour une distribution de l'hétérogénéité chimique artificielle et discontinue. Elle a mis en évidence, non seulement l'effet d'une telle distribution sur le transport d'adsorbat, mais aussi les facteurs influençant cet effet même. La méthodologie éluto-frontale a montré encore une fois son efficacité dans la mise au clair des processus régissant l'adsorption. L'étude fournit un apport à la littérature s'intéressant au sujet et suggère de nouvelles voies à explorer dans la même thématique, telles que :

- L'expérimentation d'un équilibre d'adsorption défavorable ;
- L'expérimentation d'une adsorption limitée par une cinétique ;
- L'expérimentation d'une hétérogénéité continue.

La modélisation des résultats de chacune de ces expérimentations nécessite l'introduction de la distribution de l'hétérogénéité comme fonction de l'espace dans l'équation d'advection-dispersion.

# Références

## Références

- Ahmaruzzaman, M., 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in colloid and interface science*, 143(1): 48-67.
- Ahn, I.S., Lion, L.W., Shuler, M.L., 1996. Microscale-based modeling of polynuclear aromatic hydrocarbon transport and biodegradation in soil. *Biotechnology and bioengineering*, 51(1): 1-14.
- Aksu, Z., Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, 39(5): 599-613.
- Alam, M.Z., Ameen, E.S., Muyibi, S.A., Kabbashi, N.A., 2009. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2): 191-198.
- Alhamed, Y.A., 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal of hazardous materials*, 170(2): 763-770.
- Allen, H.E., Chen, Y.-T., Li, Y., Huang, C., Sanders, P.F., 1995. Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environmental science & technology*, 29(8): 1887-1891.
- Altenor, S. et al., 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3): 1029-1039.
- Amacher, M.C., Selim, H., 1994. Mathematical models to evaluate retention and transport of chromium (VI) in soil. *Ecological modelling*, 74(3-4): 205-230.
- Anisuzzaman, S., Bono, A., Krishnaiah, D., Tan, Y.Z., 2016. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. *Journal of King Saud university-engineering sciences*, 28(1): 47-55.
- Appert-Collin, J., Dridi-Dhaouadi, S., Simonnot, M., Sardin, M., 1999. Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 24(6): 543-548.
- Aroua, M.K., Leong, S., Teo, L., Yin, C.Y., Daud, W.M.A.W., 2008. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead (II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. *Bioresource Technology*, 99(13): 5786-5792.
- Arthur, J.D. et al., 2017. Batch soil adsorption and column transport studies of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) in soils. *Journal of contaminant hydrology*, 199: 14-23.
- Atia, A.A., Donia, A.M., ELwakeel, K.Z., 2005. Adsorption behaviour of non-transition metal ions on a synthetic chelating resin bearing iminoacetate functions. *Separation and purification technology*, 43(1): 43-48.
- Ayranci, E., Duman, O., 2005. Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of hazardous materials*, 124(1): 125-132.

- Banton, O., Bangoy, L.M., 1997. Hydrogéologie: multiscience environnementale des eaux souterraines. Montréal.
- Baup, S., 2000. 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, Université de Poitiers; Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers-ESIP.
- Bear, J., 1972. Dynamics of fluids in porous materials. Society of Petroleum Engineers: Dallas, TX, USA.
- Bear, J., 2013. Dynamics of fluids in porous media. Courier Corporation.
- Bear, J., Bachmat, Y., 2012. Introduction to modeling of transport phenomena in porous media, 4. Springer Science & Business Media.
- Berlin, M., Nambi, I.M., Kumar, G.S., 2015. Experimental and numerical investigations on nitrogen species transport in unsaturated soil during various irrigation patterns. *Sadhana*, 40(8): 2429-2455.
- Biswas, S., Mishra, U., 2015. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of lead ion from aqueous solution by charcoal originated from chemical carbonization of rubber wood sawdust. *Journal of Chemistry*, 2015.
- Boehm, H.P., 1966. Chemical identification of surface groups, *Advances in catalysis*. Elsevier, pp. 179-274.
- Bohart, G., Adams, E., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3): 523-544.
- Bosma, W.J.P., Zee, S.E., 1993. Transport of reacting solute in a one-dimensional, chemically heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, 29(1): 117-131.
- Box, G.E., Hunter, J.S., Hunter, W.G., 2005. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*, 2. Wiley-Interscience New York.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2): 309-319.
- Brusseu, M., Rao, P., 1990. Modeling solute transport in structured soils: A review. *Geoderma*, 46(1-3): 169-192.
- Brusseu, M.L., Zachara, J.M., 1993. Transport of cobalt (2+) in a physically and chemically heterogeneous porous medium. *Environmental science & technology*, 27(9): 1937-1939.
- Cañizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., Rodrigo, M.A., 2006. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of hazardous materials*, 131(1-3): 243-248.
- Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J., 2007. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química*, 32(3): 61-71.
- Chang, T., Wang, M., 2002. Assessment of sorbent/water ratio effect on adsorption using dimensional analysis and batch experiments. *Chemosphere*, 48(4): 419-426.

- Cheung, W., Szeto, Y., McKay, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource technology*, 98(15): 2897-2904.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P., 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1-3): 159-168.
- Choy, K.K., Barford, J.P., McKay, G., 2005. Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste—process design, evaluation and sensitivity analysis. *Chemical Engineering Journal*, 109(1-3): 147-165.
- Chu, K.H., 2010. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1): 1006-1012.
- Coulson, J., 2002. *Coulson and Richardson's Chemical Engineering—Particle Technology and Separation Processes*, Vol. 2. Butterworth Heinemann, Great Britain.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8): 1049-1070.
- Dardouri, S., Sghaier, J., 2016. Combined effect of unsaturated soil condition and soil heterogeneity on methylene blue adsorption/desorption and transport in fixed bed column: Experimental and modeling analysis. *J King Saud Uni Sci*.
- Darweesh, T.M., Ahmed, M.J., 2017. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50: 159-166.
- De Marsily, G., 1994. *Hydrogéologie: Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport de polluants*. Ecole des mines de Paris.
- De Smedt, F.d., Wierenga, P., 1984. Solute transfer through columns of glass beads. *Water Resources Research*, 20(2): 225-232.
- Demiral, H., Gündüzoğlu, G., 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, 101(6): 1675-1680.
- DRIDI, S., 1997. *DHAOUADI. Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures poly aromatiques en milieux poreux naturels saturés: Expériences en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interactions*, Thèse: Génie des procédés: Nancy: INPL.
- Dubin, M., Radushkevich, L., 1947. Evaluation of microporous materials with a new isotherm, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, pp. 331-334.
- Dullien, F.A., 2012. *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic press.
- Espinoza, C., Valocchi, A.J., 1997. Stochastic analysis of one-dimensional transport of kinetically adsorbing solutes in chemically heterogeneous aquifers. *Water resources research*, 33(11): 2429-2445.
- Foo, K., Hameed, B., 2012. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Bioresource technology*, 104: 679-686.
- Förstner, U., Calmano, W., Kienz, W., 1991. Assessment of long-term metal mobility in heat-processing wastes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 57(1): 319-328.

- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57(385471): 1100-1107.
- Gaonkar, O.D., Suresh Kumar, G., Nambi, I.M., 2016. Numerical modelling on fate and transport of coupled adsorption and biodegradation of pesticides in an unsaturated porous medium. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*, 22(3): 236-246.
- García-Mateos, F.J. et al., 2015. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical engineering journal*, 279: 18-30.
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water resources research*, 28(7): 1955-1974.
- Ghodbane, I., Hamdaoui, O., 2008. Removal of mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 301-309.
- Glueckauf, E., 1955. Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, 51: 1540-1551.
- Golie, W.M., Upadhyayula, S., 2016. Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite. *Journal of Water Process Engineering*, 12: 58-65.
- Gong, J.-L. et al., 2015. Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Applied Surface Science*, 330: 148-157.
- Goshadrou, A., Moheb, A., 2011. Continuous fixed bed adsorption of Cl Acid Blue 92 by exfoliated graphite: An experimental and modeling study. *Desalination*, 269(1): 170-176.
- Grathwohl, P., Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data. *Waste Management*, 29(10): 2681-2688.
- Grolimund, D., Borkovec, M., 2005. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: Mathematical modeling and laboratory column experiments. *Environmental science & technology*, 39(17): 6378-6386.
- Gundogdu, A. et al., 2012. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10): 2733-2743.
- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous materials*, 147(1-2): 381-394.
- Hameed, B., Rahman, A., 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2): 576-581.
- Han, R. et al., 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1-3): 284-297.

- Hand, D.W., Crittenden, J.C., Thacker, W.E., 1983. User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model. *Journal of Environmental Engineering*, 109(1): 82-101.
- Hassani, A., Alidokht, L., Khataee, A., Karaca, S., 2014. Optimization of comparative removal of two structurally different basic dyes using coal as a low-cost and available adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4): 1597-1607.
- Hayashi, J.i., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A.P., 2000. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38(13): 1873-1878.
- Hemming, C.H., Bunde, R.L., Liszewski, M.J., Rosentreter, J.J., Welhan, J., 1997. Effect of experimental technique on the determination of strontium distribution coefficients of a surficial sediment from the Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. *Water Research*, 31(7): 1629-1636.
- Ho, Y.-S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2): 183-191.
- Hu, Y.-N., Wang, H.-Y., Cao, G.-P., Meng, C., Yuan, W.-K., 2011. The adsorption of toluenediamine from the wastewater by activated carbon in batch and fixed bed systems. *Desalination*, 279(1-3): 54-60.
- Hua, C., Zhang, R., Li, L., Zheng, X., 2012. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbon prepared from crofton weed. *Desalination and Water Treatment*, 37(1-3): 230-237.
- Hunt, A., Skinner, T., 2008. Longitudinal dispersion of solutes in porous media solely by advection. *Philosophical Magazine*, 88(22): 2921-2944.
- Ioannou, Z., Simitzis, J., 2009. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of hazardous materials*, 171(1): 954-964.
- Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Álvarez-Hornos, F.J., 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresource technology*, 101(2): 510-517.
- Jackson, D.R., Garrett, B.C., Bishop, T.A., 1984. Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. *Environmental Science & Technology*, 18(9): 668-673.
- Jahangiri-Rad, M., Jamshidi, A., Rafiee, M., Nabizadeh, R., 2014. Adsorption performance of packed bed column for nitrate removal using PAN-oxime-nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1): 90.
- Jia, Q., Lua, A.C., 2008. Concentration-dependent branched pore kinetic model for aqueous phase adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 136(2): 227-235.
- Kaabeche-Djerafi, K., Semra, S., Bendjaballah-Lalaoui, N., 2012. Effect of Chemical Heterogeneity on Linear Adsorbed Solute Dispersion in fixed bed. *Energy Procedia*, 18: 1199-1207.
- Kalavathy, M.H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R., 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust. *Journal of colloid and interface science*, 292(2): 354-362.

- Kjeldsen, P., Christensen, T.H., 1990. Leaching tests to evaluate pollution potential of combustion residues from an iron recycling industry. *Waste Management & Research*, 8(4): 277-292.
- Kumar, A., Jena, H.M., 2016. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *Journal of cleaner production*, 137: 1246-1259.
- Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., Gupta, D.V., 2007. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1): 155-166.
- Kurzweil, P., 2009. Capacitors| electrochemical double-layer capacitors: carbon materials.
- Kutílek, M., Nielsen, D.R., 1994. *Soil hydrology: textbook for students of soil science, agriculture, forestry, geoecology, hydrology, geomorphology and other related disciplines*. Catena Verlag.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24: 1-39.
- Lakshmi pathy, R., Sarada, N., 2015. A fixed bed column study for the removal of Pb 2+ ions by watermelon rind. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1(2): 244-250.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11): 2221-2295.
- Latrille, C., Wissocq, A., Beaucaire, C., Siroux, B., 2017. Simulation of Sr transport in soil column. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 476-479.
- Lefèvre, F., Sardin, M., Vitorge, P., 1996. Migration of 45Ca and 90Sr in a clayey and calcareous sand: calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiments. *Journal of contaminant hydrology*, 21(1-4): 175-188.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40(12): 2085-2100.
- Li, N. et al., 2011. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry. *Carbon*, 49(15): 5002-5013.
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., Li, N., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3): 348-356.
- Liu, Y., 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(7): 1981-1985.
- Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37(8): 1215-1221.
- Lua, A.C., Jia, Q., 2009. Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, 150(2): 455-461.

- Ma, Y., Gao, N., Chu, W., Li, C., 2013. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 7(2): 158-165.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., 2006. Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1): 142-151.
- Maraqqa, M., Zhao, X., Wallace, R., Voice, T., 1998. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 62(1): 142-152.
- McKay, G., Allen, S.J., McConvey, I.F., Walters, J.H., 1984. External mass transfer and homogeneous solid-phase diffusion effects during the adsorption of dyestuffs. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(2): 221-226.
- Meza, S.L., Garrabrants, A.C., van der Sloot, H., Kosson, D.S., 2008. Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing. *Waste Management*, 28(10): 1853-1867.
- Mohan, S., Singh, D.K., Kumar, V., Hasan, S.H., 2017. Effective removal of Fluoride ions by rGO/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite from aqueous solution: Fixed bed column adsorption modelling and its adsorption mechanism. *Journal of Fluorine Chemistry*, 194: 40-50.
- Mohanty, K., Das, D., Biswas, M., 2005. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, 115(1-2): 121-131.
- Molinari, J., 1976. Interactions avec le milieu et développements récents dans l'emploi des traceurs artificiels. *La Houille Blanche*(3-4): 197-204.
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1): 83-94.
- Nakagawa, K. et al., 2004. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, 38(7): 1791-1798.
- Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A., 2005. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of hazardous materials*, 119(1): 189-194.
- Neuman, S.P., 1990. Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research*, 26(8): 1749-1758.
- Nur, T. et al., 2014. Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 247: 93-102.
- Nützman, G., Maciejewski, S., Joswig, K., 2002. Estimation of water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media: experiments and modelling analysis. *Advances in water resources*, 25(5): 565-576.
- Olafadehan, O., Jinadu, O., Salami, L., Popoola, L., 2012. Treatment of brewery wastewater effluent using activated carbon prepared from coconut shell. *International Journal of Applied Science and Technology*, 2(1): 165-178.

- Olgun, A., Atar, N., Wang, S., 2013. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical engineering journal*, 222: 108-119.
- Ouvrard, S., Simonnot, M.-O., Sardin, M., 2002. Reactive behavior of natural manganese oxides toward the adsorption of phosphate and arsenate. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(11): 2785-2791.
- Özkaya, B., 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3): 158-163.
- Öztürk, N., Kavak, D., 2005. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies. *Journal of hazardous materials*, 127(1): 81-88.
- Pandharipade, S., Moharkar, Y., Thakur, R., 2012. Synthesis of adsorbents from waste materials such as ziziphus jujube seed & mango kernel. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 2(4): 1337-1341.
- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Roy, C., 2003. Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 67(1): 55-76.
- Park, S.-J., Jang, Y.-S., Shim, J.-W., Ryu, S.-K., 2003. Studies on pore structures and surface functional groups of pitch-based activated carbon fibers. *Journal of colloid and interface science*, 260(2): 259-264.
- Pastrana-Martínez, L., López-Ramón, M., Fontecha-Cámara, M., Moreno-Castilla, C., 2010. Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity. *Water research*, 44(3): 879-885.
- Plassard, F., Winiarski, T., Petit-Ramel, M., 2000. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2): 99-111.
- Porro, I., Newman, M.E., Dunnivant, F.M., 2000. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science & Technology*, 34(9): 1679-1686.
- Ramirez, M., da Silva, M.P., 2007. Mathematical models applied to the Cr (III) and Cr (VI) breakthrough curves. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2): 86-90.
- Rengaraj, S., Moon, S.-H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. *Journal of Hazardous Materials*, 89(2-3): 185-196.
- Richard, D., Núñez, M.d.L.D., Schweich, D., 2010. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*, 158(2): 213-219.
- Rout, P.R., Bhunia, P., Dash, R.R., 2017. Response Surface Optimization of Phosphate Removal from Aqueous Solution Using a Natural Adsorbent, *Trends in Asian Water Environmental Science and Technology*. Springer, pp. 93-104.

- Rusch, B., 2010. Étude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution, Nancy 1.
- Sadaf, S., Bhatti, H.N., 2014. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2): 541-553.
- Sahimi, M., 1995. Effect of long-range correlations on transport phenomena in disordered media. *AIChE Journal*, 41(2): 229-240.
- Sahimi, M., 2011. *Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches*. John Wiley & Sons.
- Sardin, M., 1998. Modélisation des interactions solide-liquide en milieu poreux naturel. Application au transport transitoire de solutés. Stage CPIC «Méthodologie de la réhabilitation des sites pollués».
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F., Genuchten, M.T., 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review. *Water Resources Research*, 27(9): 2287-2307.
- Schweich, D., Sardin, M., 1981. Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns—a review. *Journal of Hydrology*, 50: 1-33.
- Seliem, M.K. et al., 2013. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. *Separation and Purification Technology*, 110: 181-187.
- Seliem, M.K., Komarneni, S., Khadra, M.R.A., 2016. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: kinetic and equilibrium studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224: 51-57.
- Semra, S., 2003. Dispersion de solutés réactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Semra, S., Sardin, M., Simonnot, M.O., 2008. Effect of chemical heterogeneity on adsorbed solute dispersion at column scale. *AIChE journal*, 54(4): 950-956.
- Seo, D.C., Yu, K., DeLaune, R.D., 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments. *Chemosphere*, 73(11): 1757-1764.
- Shao, Y., Zhang, H., Yan, Y., 2013. Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrinous entrapped activated carbon. *Chemical engineering journal*, 225: 481-488.
- Shavandi, M.A., Haddadian, Z., Ismail, M.H.S., Abdullah, N., 2012. Continuous metal and residual oil removal from palm oil mill effluent using natural zeolite-packed column. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(6): 934-941.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2001. *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod.
- Simonnot, M., Appert Collin, J., Sardin, M., 2001. Systemic modelling of PAH transport in natural porous media: from monocomponent model systems to multicomponent systems. *Etude et Gestion des Sols (France)*.
- Singh, J.K., Verma, N., 2018. *Aqueous Phase Adsorption: Theory, Simulations and Experiments*. CRC Press.

- Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S., Ojha, P., 2008. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of hazardous materials*, 150(3): 626-641.
- Song, X., Zhang, Y., Yan, C., Jiang, W., Chang, C., 2013. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, 389(1): 213-219.
- Sotelo, J., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J., 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7): 967-974.
- Srihari, V., Das, A., 2008. The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination*, 225(1-3): 220-234.
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., Mishra, I.M., 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 272(1-2): 89-104.
- Talat, M. et al., 2018. Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Groundwater for Sustainable Development*, 7: 48-55.
- Tan, I., Ahmad, A., Hameed, B., 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3): 337-346.
- Tan, I., Ahmad, A., Hameed, B., 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3): 473-482.
- Temkin, M., Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Terzyk, A.P., 2004. Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1): 9-29.
- Tevissen, E., 1993. *Méthodologie d'étude et modélisation du transport de solutes en milieux poreux naturels: application à la migration du chrome dans la nappe alluviale du Drac (Isère)*, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Tinsson, W., 2010. *Outils mathématiques pour les plans d'expérience, Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. Springer, pp. 39-73.
- Tofan, L., Teodosiu, C., Paduraru, C., Wenkert, R., 2013. Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: batch and fixed-bed column studies. *Applied Surface Science*, 285: 33-39.
- Toride, N., Inoue, M., Leij, F.J., 2003. Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand. *Soil Science Society of America Journal*, 67(3): 703-712.
- Tsibranska, I., Hristova, E., 2011. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bulgarian Chem Commun*, 43: 370.
- Van der Sloot, H., Comans, R., Hjelmar, O., 1996. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of the Total Environment*, 178(1-3): 111-126.

- Varghese, S., Vinod, V., Anirudhan, T., 2004. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment.
- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique-conception et fonctionnement des réacteurs. 1993. Paris: Tec&Doc, 448.
- Wang, T.-H., Li, M.-H., Teng, S.-P., 2009. Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 409-415.
- Wang, W., Li, M., Zeng, Q., 2015. Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: experiments and models fitting and evaluating. *Separation and Purification Technology*, 149: 16-23.
- Weber Jr, W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25(5): 499-528.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2): 228-238.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2): 31-60.
- Wei, S., Li, Z., Yaping, Z., 2006. Preparation of microporous activated carbon from raw coconut shell by two-step procedure. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(2): 266-269.
- Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S., 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2): 237-242.
- Wolborska, A., 1989. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Research*, 23(1): 85-91.
- Worch, E., 2012. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Huang, S.-C., Juang, R.-S., 2009. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3): 1-9.
- Xu, L., Wang, S., Zhou, J., Deng, H., Frost, R.L., 2018. Column adsorption of 2-naphthol from aqueous solution using carbon nanotube-based composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 335: 450-457.
- Xu, Z., Cai, J.-g., Pan, B.-c., 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3): 155-176.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2015. Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone. *Desalination and Water Treatment*, 55(4): 1026-1039.
- Yahya, M.A., Ngah, C.Z.C., Hashim, M., Al-Qodah, Z., 2016. Preparation of activated carbon from desiccated coconut residue by chemical activation with NaOH. *Journal of Materials Science Research*, 5(1): 24.
- Yoon, Y.H., NELSON, J.H., 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(8): 509-516.

- Yu, Y., Zhuang, Y.-Y., Wang, Z.-H., Qiu, M.-Q., 2004. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin. *Chemosphere*, 54(3): 425-430.
- Zainudin, N.F., Lee, K.T., Kamaruddin, A.H., Bhatia, S., Mohamed, A.R., 2005. Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization. *Separation and Purification Technology*, 45(1): 50-60.
- Zakari, S., Liu, H., Tong, L., Wang, Y., Liu, J., 2016. Transport of bisphenol-A in sandy aquifer sediment: column experiment. *Chemosphere*, 144: 1807-1814.
- Zhang, X., Zhao, X., Hu, J., Wei, C., Bi, H.T., 2011. Adsorption dynamics of trichlorofluoromethane in activated carbon fiber beds. *Journal of hazardous materials*, 186(2): 1816-1822.
- Zhou, J. et al., 2013. Modeling of breakthrough curves of single and quaternary mixtures of ethanol, glucose, glycerol and acetic acid adsorption onto a microporous hyper-cross-linked resin. *Bioresource technology*, 143: 360-368.

## Résumé

L'étude de l'influence de l'hétérogénéité chimique à l'échelle de la colonne sur la dispersion de phénol lors de l'adsorption dans un lit fixe de charbon actif a été étudiée expérimentalement. Une adsorption non linéaire du phénol par le charbon actif a été considérée. Les milieux hétérogènes ont été fabriqués artificiellement en mélangeant deux variétés de charbon actif de mêmes propriétés physiques. La première variété a consisté en des grains non actifs (non adsorbants). La deuxième était composée de grains de charbon actif exempts de phénol, donc apte à en adsorber. Différentes distributions en couches alternées de grains actifs et non actifs ont été expérimentées pour la même capacité, les différentes configurations ont été reproduites à différentes capacités. La proportion massique des grains actifs à la masse totale du milieu, ainsi que le taux de l'épaisseur de la couche active à la longueur du lit ont été donc considérés comme paramètres quantifiant l'hétérogène chimique. La variation de la variance des courbes de percées du phénol avec l'hétérogénéité chimique a été observée. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la dispersion avec l'hétérogénéité chimique. La modélisation statistique des résultats a permis l'obtention d'une corrélation reliant la variation de la dispersion, représentée par la variance de la courbe de percée, à la capacité et l'hétérogénéité chimique du milieu.

### **Mots-clés:**

Lit fixe; adsorption; courbe de percée; phénol; charbon actif; hétérogénéité chimique.

## Abstract

Considering the nonlinear and favourable adsorption of phenol into granular activated carbon fixed beds, effect of medium chemical heterogeneity on phenol dispersion have been studied experimentally. Heterogeneous media were prepared by alternating layers of two types of granular activated carbon having similar physical properties. The first variety consisted of non-active (non-adsorbent) grains. The second consisted of grains of active grains. Thus, chemical heterogeneity was considered at column scale and the distribution. A variety of heterogeneity distributions have been experimented for the same capacity; the different configurations have been reproduced at different capacities. The active grains mass proportion to the total medium mass and the ratio of the active layer thickness to the bed length were considered as parameters quantifying chemical heterogeneity. The phenol breakthrough curve reduced variation with chemical heterogeneity was observed. Obtained results showed an increase in dispersion with chemical heterogeneity. Results were statistically modelled using a regression equation function of capacity variation in terms of the mean value of the probability distribution and chemical heterogeneity in terms of the active layer relative thickness to the column length. A relationship combining medium capacity and chemical heterogeneity is obtained. The relationship implicitly takes into account the effect of column length.

### **Keywords:**

Fixed bed; adsorption; breakthrough curve; phenol; activated carbon; chemical heterogeneity.

## ملخص

تمت دراسة تجريبية لتأثير عدم التجانس الكيميائي على مستوى المقياس الحبيبي في تشتت الفينول أثناء الامتزاز في عمود ثابت من الفحم المنشط. تم إعتبار إمتزاز الفينول بواسطة الفحم المنشط من النوع اللاخطي. تم تصنيع الوسائط الغير متجانسة عن طريق خلط نوعين من الفحم المنشط لديهم نفس الخصائص الفيزيائية. يتكون الصنف الأول من الحبيبات غير النشطة (مشبعة بالفينول). يتكون الصنف الثاني من حبيبات الفحم النشط الخالية من الفينول ، بحيث تكون قادرة على إمتزاز الفينول. وهكذا ، فقد تم تمثيل عدم التجانس الكيميائي من خلال التباين على النطاق الحبيبي وتوزيع المواقع النشطة في الوسط المسامي، وعددها. تم اختبار توزيعات مختلفة من الطبقات المتغيرة للحبيبات النشطة وغير النشطة بنفس السعة ، وقد تم إعادة تكوين التكوينات المختلفة بسعات مختلفة. نسبة كتلة من الحبوب النشطة إلى الوزن الكلي للمتوسط، ومعدل سمك الطبقة النشطة لطول العمود وهكذا تعتبر عوامل لقياس عدم التجانس الكيميائي. ولوحظ اختلاف التباين بين منحنيات اختراق الفينول مع عدم التجانس الكيميائي. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تزايد في التشتت مع تزايد عدم التجانس الكيميائي. النمذجة الإحصائية لنتائج سمحت لنا بالحصول على علاقة بين التغير في التشتت وعدم التجانس الكيميائي الممثل في عدة توزيعات للطبقات النشطة.

### كلمات البحث:

العمود التجريبي، إمتزاز ديناميكي، منحنى الاختراقات، الفينول، الفحم المنشط، عدم التجانس الكيميائي.

Fatiha Benmahdi<sup>1,\*</sup>  
Safia Semra<sup>2</sup>  
Djemal Haddad<sup>3</sup>  
Philippe Mandin<sup>4</sup>  
Mounira Kolli<sup>5</sup>  
Mohammed Bouhelassa<sup>5</sup>

# Breakthrough Curves Analysis and Statistical Design of Phenol Adsorption on Activated Carbon

Activated carbon was used as an adsorbent for the removal of phenol from aqueous solution under various operating conditions. Statistical design using MATLAB<sup>®</sup> tools was employed to study the effects of three variables on six different response factors. MATLAB<sup>®</sup> software was employed to solve proposed quadratic model equations and for fitting a quadratic response surface. All the models with a very high adjusted *R*-square predicted the experimental data well. The Thomas, the Yoon-Nelson, the Wolborska, the bed depth service time, and the linear driving force models were used to predict breakthrough curves for experimental data. The results showed that the linear driving force model was suitable for the prediction of the breakthrough curve data.

**Keywords:** Breakthrough curve, Column adsorption, Modeling, Phenol

*Received:* August 7, 2018; *revised:* September 11, 2018; *accepted:* November 21, 2018

**DOI:** 10.1002/ceat.201800402

## 1 Introduction

Phenol and its derivatives are considered as pollutants since they are harmful to organisms even at low concentrations, and many of them are characterized as hazardous pollutants. The US Environmental Protection Agency (EPA) considers a concentration of 1 mg L<sup>-1</sup> as the phenol content limit in wastewater [1].

Activated carbon adsorption is known as one of the most effective methods in phenol removal from water [2–9]. Process design usually requires laboratory experiments, which can be carried out either as batch or column approaches. The latter provide information that is not obtainable from batch experiments and lead to more realistic simulations on the industrial scale [10]. Also, a large volume of wastewater can be continuously treated using a fixed quantity of porous materials in the column [11]. The performance of dynamic adsorption studies is evaluated by analyzing breakthrough curves. Various parameters can affect the breakthrough curve, such as the nature of the adsorbent and adsorbate, the adsorbate inlet concentration, the bed height, and the inlet flow rate [12]. These effects have been evaluated individually, in most of the published studies [7, 9, 13–15]. But these parameters individually do not explain the simultaneous changes happening in the system and their overall effect on the adsorption process.

For this reason, experiment design is an accumulation of numerical and statistical methods that are important for the investigation of column experiments in which a response of interest is affected by several factors [16–22].

For the continuous adsorption, the advection-dispersion equation (ADE) is most often used to model breakthrough curves [23, 24]. The model is based on assessing either macroscopic transport processes or microscopic exchange phenomena:

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\theta)}{\theta} \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

where *U* is the linear flow velocity, *C* is the fluid concentration, *C<sub>p</sub>* is the solid phase concentration (adsorbate mass per adsorbent volume), *D<sub>L</sub>* is the axial dispersion coefficient, *θ* is the extra aggregate porosity, and *x* is the flow direction<sup>1)</sup>.

<sup>1</sup>Fatiha Benmahdi

fatiha.benmahdi@univ-batna.dz

University of Batna 1, Faculty of Matter Sciences, route de Biskra, 05000 Batna, Algeria.

<sup>2</sup>Dr. Safia Semra

Ecole Supérieure Nationale Maritime, BP 61, 42415 Tipaza, Algeria.

<sup>3</sup>Dr. Djemal Haddad

University of Batna 2, Laboratory for the Study of Industrial Energy Systems (LESEI), 05000 Batna, Algeria.

<sup>4</sup>Prof. Philippe Mandin

Institut Universitaire Technologique de LORIENT, Département de Génie Thermique et Energie (GTE), Université de Bretagne Sud (UBS), Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMatB), rue Jean Zay, 56100 Lorient, France.

<sup>5</sup>Mounira Kolli, Prof. Mohammed Bouhelassa

University of Constantine 3, Faculty of Process Engineering, BP 72, Laboratory of Environmental Processes Engineering (LIPE), Nouvelle Ville Ali Mendjeli, 25000 Constantine, Algeri.

1) List of symbols at the end of the paper.

For microscopic phenomena, i.e. adsorption and exchange processes, Eq. (1) can be linear or nonlinear, and may or may not need a second equation according to the exchange at aggregate scale. Under nonlinear sorption, the analytical solution is subject to some difficulties and usually requires numerical approximation, especially because of the second-order term related to dispersion. In addition, even when numerical methods are applied to solve the ADE, development of a model that accurately describes fixed-bed adsorption remains difficult. In fact, advection-dispersion approach models need to determine both global hydrodynamic and local parameters, which are not always easily accessible, in particular, the dispersion coefficient. The use of simple models without numerical solutions appears to be more suitable and has practical benefits. If the adsorption equilibrium is nonlinear, the Thomas, the Yoon-Nelson, the Wolborska, the bed depth service time (BDST), and the linear driving force (LDF) models (LDFC and LDFQ) can be used to predict breakthrough curves.

In the present work, respective effects of the inlet phenol concentration, bed depth, and flow rate on the fixed-bed adsorption were investigated. A new numerical method using MATLAB® (R 2015) tools was used to study the effects of operational conditions on the breakthrough time, the exhaustion time, the mean residence time, the reduced variance, the length of the mass transfer zone, and the retained amount of phenol. Also, the Thomas, the Yoon-Nelson, the Wolborska, the BDST, and the LDFC and LDFQ kinetic models were applied to analyze phenol breakthrough curves.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Adsorbent and Adsorbate

The commercial granular activated carbon (GAC; Picahydro-20-W®) used in the experiments was obtained by steam physical activation and destined for the adsorption of organic matters. It was partially ground and sieved through 1.6–1.25 mm. The sieved carbon was washed repeatedly with distilled water to remove any attached fines, then plunged into double-distilled water for 4 h in order to eliminate possible adsorbed organics. After the activated carbon was dried in an oven at 105 °C for 48 h, it was stored in a desiccator until use. The main physical and chemical properties of the GAC were determined and are shown in Tab. 1.

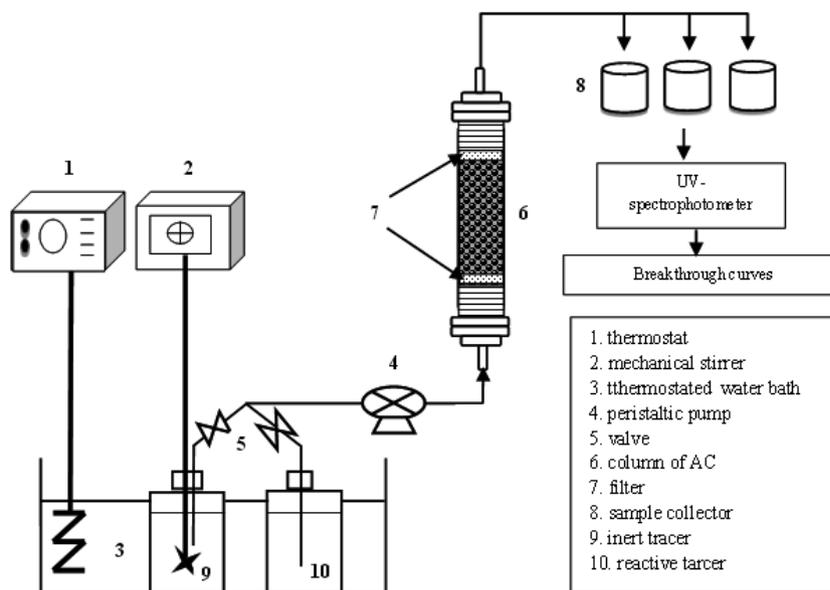
The phenol was purchased from RECTAPUR® (98%). The phenol feed solution was prepared with bidistilled water (1 g L<sup>-1</sup>). The stock solution was diluted to obtain the desired concentrations. The phenol concentration was analyzed by a UV-vis spectrophotometer (Shimadzu, Japan) at 270 nm.

**Table 1.** Chemical and physical characteristics of the GAC.

Parameter	Average value
Bulk density [g cm <sup>-3</sup> ]	0.46
Porosity	0.41
pH <sub>ZPC</sub>	10.45
Moisture [%]	6
Total ash [%]	8
Iodine number [mg g <sup>-1</sup> ]	800
Acidity [meq g <sup>-1</sup> ]	0.083
Basicity [meq g <sup>-1</sup> ]	5.24

### 2.2 Column Adsorption Experiments

The experimental apparatus is shown in Fig. 1. Omnifit precision glass columns with adjustable height and 1 cm in internal diameter were filled with GAC incrementally in thin layers. Filling was followed by a gentle tapping of the column to reduce the space between the particles. The column bulk density was thus uniform. The GAC was initially saturated with a permanent flow of inert tracer solution at 25 °C. A continuous flow of phenol solution was then injected and maintained until a full cumulative breakthrough curve was obtained. The column outlet liquid was collected at regular time intervals and the phenol concentration was determined. Breakthrough curves for different initial phenol concentrations (40–180 mg L<sup>-1</sup>), different flow rates (1–4 mL min<sup>-1</sup>), and different bed heights (4.1–22 cm) were studied.



**Figure 1.** Column experiments setup.

### 2.3 Breakthrough Curve Determination

Column experiments are usually performed according to one of two different injection types: adsorbate pulse injection into a continuous flow and adsorbate continuous injection into a continuous flow. The adsorbate concentration in the bed outlet fluid  $C_t$  is measured. In practice, dimensionless concentrations are considered by dividing actual values by the inlet fluid concentration  $C_0$ .

Column adsorption parameters are calculated from breakthrough curves according to the residence time distribution (RTD) theory. Very important characteristics are the mean residence (or retention) time,  $\mu_1$ , and the variance,  $\sigma^2$ . The former is directly related to the adsorbent capacity whereas the latter accounts for hydrodynamic dispersion and eventually kinetic effects.

For pulse injection, the breakthrough curve provides the molecular residence age distribution of the adsorbate into the bed,  $E(t)$  (Eq. 2). For continuous injection, it provides the cumulative residence time distribution,  $F(t)$  (Eq. 3).

$$E(t) = \frac{C_t}{\int_0^{\infty} C_t dt} \quad (2)$$

$$F(t) = \int_0^t \left( \frac{C_t}{C_0} \right) dt \quad (3)$$

The mean residence time or retention time,  $\mu_1$  or  $t_s$  (min), the variance,  $\sigma^2$  ( $\text{min}^2$ ), and the reduced variance,  $\sigma^2$ , are calculated as follows (Eqs. 4–6):

$$\mu_1 = t_s = \int_0^{t_e} \left( 1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{t_e} 2t \left( 1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt - \mu_1^2 \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{\mu_1^2} \quad (6)$$

where  $t_e$  is the exhaustion time (min).

The total adsorbed phenol quantity in the column for a given feed concentration ( $C_0$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) and flow rate ( $Q$ ,  $\text{L min}^{-1}$ ) is calculated by Eq. (7):

$$q_{\text{total}} = C_0 Q t_s \quad (7)$$

The total amount of phenol sent to the column,  $m_{\text{total}}$  (mg), is calculated from Eq. (8).

$$m_{\text{total}} = C_0 Q t_e \quad (8)$$

The column performance can be found from the ratio of the total adsorbed quantity of phenol to the total of phenol sent to the column (Eq. 9).

$$R \% = \left( \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \right) 100 = \left( \frac{t_s}{t_e} \right) 100 \quad (9)$$

The length of the adsorption zone in the column (the mass transfer zone, MTZ (cm)) can be calculated from the following equation:

$$MTZ = H \left( \frac{t_e - t_b}{t_e} \right) \quad (10)$$

where  $H$  is the length of the adsorbent in the column (cm) and  $t_b$  is breakthrough time (min).

The retained amount of phenol per gram of GAC at the equilibrium  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is defined by:

$$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (11)$$

where  $m$  (g) is the mass of the adsorbent in the column.

### 2.4 Statistical Modeling of the Column Experiment Data

Experiments have been conducted to evaluate the effects of three variables on six different response factors. The three variables investigated are the inlet phenol concentration ( $C_0 = 40\text{--}180 \text{ mg L}^{-1}$ ), the flow rate ( $Q = 2\text{--}4 \text{ mL min}^{-1}$ ), and the bed depth ( $H = 4.1\text{--}22 \text{ cm}$ ). The six response factors are the breakthrough time ( $t_b$ ) (time to reach 10% of the initial concentration of phenol), the mean residence time ( $t_s$ ), the exhaustion time ( $t_e$ ) (time to reach 95% of the initial concentration of phenol), the reduced variance ( $\sigma^2$ ), the length of the MTZ, and the retained amount of phenol adsorption at equilibrium ( $q_e$ ). MATLAB software (R2015) was used to solve the quadratic model equations and for fitting a quadratic response surface. The quadratic model is given by the following equation [25].

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i x_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N b_{ij} x_i x_j \quad (12)$$

where  $Y$  is the predicted response,  $b_0$  is the intercept coefficient,  $b_i$  is the linear coefficient,  $b_{ii}$  is the quadratic coefficient,  $b_{ij}$  is the interaction coefficient, and  $x_i$  and  $x_j$  are the coded values of the variables.

This proposed model is described using analysis of variance (ANOVA) statistical techniques. A coefficient of correlation ( $R$ -squared), the Fisher value ( $F$ -value), probability ( $P$ ) values, and residuals were used as a standard of significance of the model equations [26].

### 2.5 Breakthrough Curve Modeling

Under nonlinear sorption, the above kinetic models were applied to predict phenol breakthrough curves. Parameters of these models were estimated using Origin Pro (version 8.0) and MS Excel 2013 with Solver. The correlation of these models for breakthrough curve data was accounted for by the correlation coefficient ( $R^2$ ), the average percentage error ( $\varepsilon\%$ ) (Eq. 13) and the sum of squares error (SSE) (Eq. 14).

$$\varepsilon\% = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{(C_t/C_0)_{i,\text{exp}} - (C_t/C_0)_{i,\text{calc}}}{(C_t/C_0)_{i,\text{exp}}} \right|}{N} \times 100 \quad (13)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N \left( \left[ (C_t/C_0)_{i,\text{exp}} - (C_t/C_0)_{i,\text{calc}} \right]^2 \right) \quad (14)$$

where  $N$  is the number of data points. The subscripts exp and calc indicate experimental and calculated values, respectively.

### 2.5.1 Thomas Model

The Thomas model considers the Langmuir law of adsorption-desorption and a second-order driving force kinetics for a reversible reaction [27]. The model can be expressed as follows [11]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{\text{Th}}}{Q} (q_{\text{Th}} m - C_0 Q t)\right)} \quad (15)$$

where  $q_{\text{Th}}$  is the equilibrium adsorbate uptake per gram of the adsorbent ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{\text{Th}}$  is the Thomas rate constant ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $Q$  is the flow rate ( $\text{mL min}^{-1}$ ), and  $m$  is the mass of the adsorbent in the column (g).

The kinetic coefficient  $k_{\text{Th}}$  and the bed adsorption capacity  $q_{\text{Th}}$  can be determined from a plot of  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  versus time according to Eq. (16) [28].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{\text{Th}} q_{\text{Th}} m}{Q} - k_{\text{Th}} C_0 t \quad (16)$$

### 2.5.2 Yoon-Nelson Model

The Yoon and Nelson model [29] assumes that the adsorption probability rate of decrease for each adsorbate molecule is proportional to both the adsorption and breakthrough probabilities [30]. The linearized form of the Yoon-Nelson equation is expressed as:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{\text{YN}}(\tau - t)]} \quad (17)$$

where  $k_{\text{YN}}$  is the rate constant of Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $\tau$  is the time required for retaining 50% of the initial adsorbate (min).

The model parameters  $k_{\text{YN}}$  and  $\tau$  may be determined from the plot of  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  versus the sampling time (min) according to Eq. (18).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \tau k_{\text{YN}} - k_{\text{YN}} t \quad (18)$$

In fact, the linear expression of the Thomas model (Eq. 16) and the linear expression of the Yoon-Nelson model (Eq. 18) give the same linear fit. Therefore, the Thomas model should

not be used simultaneously with the Yoon-Nelson model. They give practically identical predictions [31–35]. In this case, the use of only one of these models to predict breakthrough curves is adequate. Parameters of the Yoon-Nelson model can be calculated from the Thomas model parameters as follows:  $k_{\text{YN}}$  is equal to  $k_{\text{Th}} C_0$  and  $\tau$  is equal to  $q_{\text{Th}} \frac{1000 m}{S U C_0}$ , with  $S$  being the cross-sectional area of the fixed bed ( $\text{cm}^2$ ).

### 2.5.3 Wolborska Model

The Wolborska model is used to determine the effective kinetic coefficient and to evaluate the axial diffusion effect on the kinetic processes in the low-concentration range of the breakthrough curve [36]. The model can be expressed as follows:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a H}{U} \quad (19)$$

where  $N_0$  and  $\beta_a$  are the uptake volumetric capacity ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and the kinetic coefficient of the external mass transfer ( $\text{min}^{-1}$ ), respectively.

The migration rate  $v$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ) can be calculated by the following equation.

$$v = \frac{U C_0}{N_0 + C_0} \quad (20)$$

### 2.5.4 BDST Model

BDST is a simple model for predicting the relationship between the bed depth and the service time. Actually, the BDST model was developed by Hutchins on the basis of the Bohart and Adams equation [37]; its most commonly used form is expressed by Eq. (21).

$$t = \frac{N_0}{C_0 U} H - \frac{1}{k_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (21)$$

where  $k_a$  is the Bohart and Adams model rate constant ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ) and  $N_0$  is the uptake volumetric capacity ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

The theoretical bed height ( $H_0$ ) is the minimum bed height required for avoiding the breakthrough concentration of the adsorbate at  $t=0$ .  $H_0$  can be calculated from the following equation:

$$H_0 = \frac{U}{k_a N_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (22)$$

$N_0$  and  $k_a$  can be calculated from the slope  $a$  and the origin value  $b$  of the linear plot of time versus  $H$ , such as:

$$a = \frac{N_0}{C_0 U} \quad (23)$$

$$b = -\frac{1}{k_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (24)$$

Hutchins [38] presented a modification of the Bohart-Adams equation which required only three column tests to collect the necessary data. If a value of  $a$  is determined for one flow rate, values for other flow rates and concentrations can be computed by multiplying the original slope by the ratio of the original and new flow rates and the ratio of the original and new concentrations, respectively (Eqs. 25 and 26).

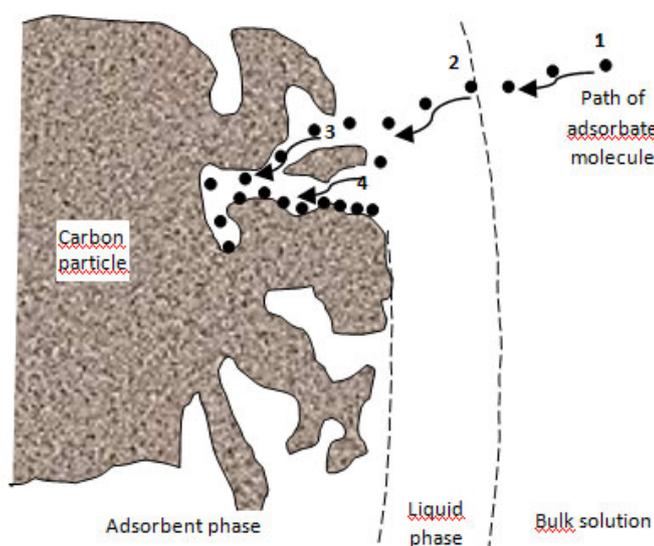
$$a' = a \frac{Q}{Q'} = a \frac{C_0}{C'_0} \quad (25)$$

$$b' = b \frac{C_0 \ln(C'_0 - 1)}{C'_0 \ln(C_0 - 1)} \quad (26)$$

where  $a'$  represents the new slope,  $Q'$  is the new flow rate,  $C'_0$  is the new inlet phenol concentration, and  $b'$  is the new origin value.

### 2.5.5 LDF Model

The adsorption rate can be described by the LDF model. The model, proposed by Glueckauf [39], assumes that the difference between the liquid phase concentration at the particle surface and the adsorbed concentration serves as a driving force for adsorption [7]. The adsorption process underlying this model consists of several stages. It is usually characterized by external mass transfer (boundary layer diffusion) followed by intraparticle diffusion. The adsorbate molecule first needs to diffuse through the liquid phase towards the adsorbent particle. It then must be transported through the liquid film surrounding the particle, and finally undergo intraparticle diffusion to reach an available adsorption site [40]. Fig. 2 describes the progression of a molecule of adsorbate from the bulk solution towards the site of adsorption [41, 42].



(1) : Liquid phase mass transfer ; (2) : Film diffusion ; (3) : Pore diffusion and (4) : Surface diffusion

Two versions of the model have been developed: the LDFC model and the LDFQ model. The LDFC model is applied when the fluid phase concentration difference is the driving force for the adsorption process. This means that mass transfer from the fluid phase to the aggregate surface dominates the process. The model is given by the expression [7]

$$t = t_s + \frac{\rho q_e}{C_0 k_f} \left( 1 - \frac{R_L \ln\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) - \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{1 - R_L} \right) \quad (27)$$

The LDFQ model is used when the particle phase concentration difference is the driving force for adsorption [7, 43]. The model is developed on the probable reason that external fluid film resistance is the rate-limiting step. The model is given by the following expression:

$$t = t_s + \frac{\rho}{k_s} \left( \frac{R_L}{1 - R_L} \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) - \frac{1}{1 - R_L} \ln\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) - 1 \right) \quad (28)$$

where  $k_f$  is the film transfer coefficient ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_s$  is the particle phase mass transfer coefficient ( $\text{g mL}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $\rho$  is the bulk density of the bed ( $\text{g mL}^{-1}$ ),  $q_e$  is the adsorbate concentration in the solid phase in equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ) with  $C_0$ , and  $R_L$  is a dimensionless equilibrium parameter or the separation factor extracted from isotherm data, given by the following expression (Eq. 29):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (29)$$

where  $C_e$  is the equilibrium adsorbate concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $K_L$  is the Langmuir adsorption constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ).  $K_L$  can be determined from the Langmuir equilibrium model according to Eq. (30) [44].

Figure 2. Steps of pore and surface diffusion.

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (30)$$

where  $q_e$  and  $q_m$  are the adsorption capacity at equilibrium and the complete monolayer adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectively.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Breakthrough Curve Experimental Design

The shapes and parameter values of breakthrough curves depend on column operating conditions such as the influent concentration, the bed depth, and the flow rate (Tab. 2). Experiments have been conducted to evaluate the effects of the operating conditions on the different response factors. The quadratic models were solved using the MATLAB (R 2015) language program. The experimental response factors and predicted factors are listed in Tab. 2.

It was observed that, as the flow rate in the fixed-bed adsorption increased, the exhaustion time, the breakthrough time, the retained amount of phenol at equilibrium, and the column performance decreased. In other words, increasing the flow rate increased the adsorption zone length in the column and the reduced variance or the steepness of the breakthrough curves. The breakthrough time and exhaustion time increased significantly with decreasing phenol concentration. Also, the results indicate that the breakthrough time, the saturation time, and the MTZ increased remarkably with increasing bed height.

The expressions of the quadratic models are given in terms of coded factors for different response factors and are expressed by the following equations (Eqs. 31–36):

$$t_b = -231.61 - 3.08 C_0 - 177.73 Q + 260.73 H + 0.033 C_0^2 + 73.49 Q^2 + 0.67 H^2 - 0.93 C_0 Q - 0.91 C_0 H - 27.61 QH \quad (31)$$

$$t_e = 2296.6 + 11.8 C_0 - 1513.2 Q + 359.7 H + 0.0 C_0^2 + 529.3 Q^2 + 0.7 H^2 - 12.1 C_0 Q - 1.3 C_0 H - 25.7 QH \quad (32)$$

$$t_s = 817.16 + 0.88 C_0 - 688.40 Q + 318.89 H + 0.045 C_0^2 + 267.47 Q^2 - 0.042 H^2 - 5.84 C_0 Q - 0.91 C_0 H - 32.12 QH \quad (33)$$

$$\sigma'^2 = 66.18 - 0.431 C_0 - 32.56 Q - 0.199 H - 0.00 C_0^2 + 0.043 Q^2 + 0.004 H^2 + 0.217 C_0 Q + 0.0007 C_0 H - 0.017 QH \quad (34)$$

$$MTZ = +66.783 - 0.442 C_0 - 32.203 Q + 0.379 H + 0.00 C_0^2 - 0.07 Q^2 - 0.009 H^2 + 0.215 C_0 Q - 0.0021 C_0 H + 0.078 QH \quad (35)$$

**Table 2.** Experimental design matrix and model statistics for different response factors for the adsorption of phenol onto GAC.

Conditions			Experimental response factors					Predicted response factors						
$C_0$ [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	$Q$ [ $\text{L min}^{-1}$ ]	$H$ [cm]	$t_b$ [min]	$t_e$ [min]	$t_s$ [min]	$\sigma^2$	$MTZ$ [cm]	$q_e$ [ $\text{mg g}^{-1}$ ]	$t_b$ [min]	$t_e$ [min]	$t_s$ [min]	$\sigma^2$	$MTZ$ [cm]	$q_e$ [ $\text{mg g}^{-1}$ ]
180	2	11	420	1630	1061.96	0.319	9.38	95.57	416.66	1598.41	1021.61	0.322	9.257	94.543
180	2	5.5	120	1150	527.11	0.586	5.12	94.87	134.66	1085.33	528.14	0.538	5.083	94.441
180	2	4.1	80	900	390.84	0.600	3.86	93.80	69.440	961.029	402.12	0.638	3.929	94.461
150	1	11	940	3960	2315	0.276	8.03	86.81	940.00	3960.00	2315.03	0.276	8.030	86.810
150	2	11	540	1870	1140	0.225	8.62	85.52	538.94	1941.32	1198.50	0.235	8.815	87.167
150	4	11	180	1060	561.26	0.410	9.93	84.18	177.80	1079.86	570.332	0.417	9.964	84.490
150	4	4.1	20	550	210.91	1.120	4.01	84.36	21.340	537.780	205.334	1.115	3.996	84.169
150	4	22	560	2080	1147.4	0.214	17.6	86.05	560.84	2072.34	1143.94	0.211	17.61	85.930
90	2	5.5	210	1890	932.20	0.516	5.13	75.78	226.42	1733.57	851.855	0.485	4.848	73.286
40	2	5.5	520	2380	1358.9	0.289	4.80	54.35	510.55	2405.23	1348.84	0.297	4.778	54.213
80	2	4.1	110	1400	664.04	0.610	3.88	70.83	76.021	1550.21	679.380	0.649	3.972	71.781
60	2	4.1	130	1830	798.90	0.620	3.89	63.91	157.27	1774.86	843.568	0.597	4.001	64.735
$\epsilon\%$									8.00	3.80	2.82	3.55	1.50	0.922
$R^2$									0.9969	0.9924	0.9959	0.990	0.999	0.993

$$q_e = 117.60 + 0.0035 C_0 - 33.368 Q - 2.901 H - 0.001 C_0^2 - 0.565 Q^2 + 0.004 H^2 + 0.22 C_0 Q + 0.013 C_0 H + 0.217 Q H \quad (36)$$

All models were evaluated by the coefficient of adjusted  $R$ -square ( $\text{Adj-}R^2$ ) and its statistical significance. The ANOVA results for all response factors are shown in Tab. 3.

The values of  $R^2$  and  $\text{Adj-}R^2$  are very close to 1 for all response factors. On the other hand, the values of  $R^2$  are close to the  $\text{Adj-}R^2$  ones, indicating a high correlation between the experimental and predicted results [19]. The calculated probability value of  $<0.05$  for all response factors indicates a very high degree of significance of the obtained models in the dynamic adsorption process (95% confidence level). A comparison between the experimental and the predicted response factors for the breakthrough time ( $t_b$ ) and the exhaustion time is shown in Fig. 3 a and Fig. 4 a, respectively.

### 3.1.1 Interactive Effects of Variables on the Breakthrough Time and Exhaustion Time

Figs. 3 b–d and 4 b–d show the 3D response surfaces of the effects of two variables together, considering the third factor as constant (mean value), on the breakthrough time and the exhaustion time, respectively. According to these figures, increasing the inlet phenol concentration and the flow rate resulted in a decrease of the exhaustion time and the breakthrough time. This decrease might be a result of the greater adsorption rate and the smaller mass transfer resistance from the film layer to the adsorbent surface at a higher phenol concentration. On the other hand, the higher flow rate decreases the external film diffusion mass transfer resistance, culminating in fast saturation and an early breakthrough time. But the slower flow rate provides more residence time for mass transfer into the pores, subsequently allowing the adsorbate to access more active sites within the adsorbent. Similar observations were reported by earlier researchers [7, 14, 19, 45, 46]. Also, the breakthrough time and exhaustion time increased remarkably with increasing bed height. This result was attributed to more available sites for adsorption at higher bed height.

### 3.1.2 Individual Effects of the Flow Rate on the Breakthrough and Exhaustion Times

The individual effects of the studied variables on the breakthrough time and exhaustion time were investigated by plotting the effect of the flow rate ( $1\text{--}3\text{ mL min}^{-1}$ ) for different inlet phenol concentrations ( $60\text{--}140\text{ mg L}^{-1}$ ) and for different bed depths ( $4\text{--}20\text{ cm}$ ), whilst holding the third factor constant (mean value). The model terms (Eqs. 31 and 32) were used by the numerical software MATLAB to find the influential factors on the breakthrough time and the exhaustion time. The curves obtained are shown in Fig. 5 a–d.

From this figure, it can be seen that the breakthrough time and exhaustion time decrease with increasing flow rate and inlet phenol concentration. Also, these two factors increase with increasing bed depth. All these observations suggested the best combinations of experimental results.

The effect of the flow rate appears significant when the values of the bed depth and the inlet phenol concentration become higher. In other words, the steepness of the curvatures increases with increasing the bed depth and the inlet phenol concentration. These results indicate that the two response factors were sensitive to these three variables. However, the comparison between the effects of the inlet phenol concentration and the bed depth on the breakthrough time and the exhaustion time showed a high sensitivity of the inlet phenol concentration. This result can be attributed to a high adsorbent-adsorbate affinity.

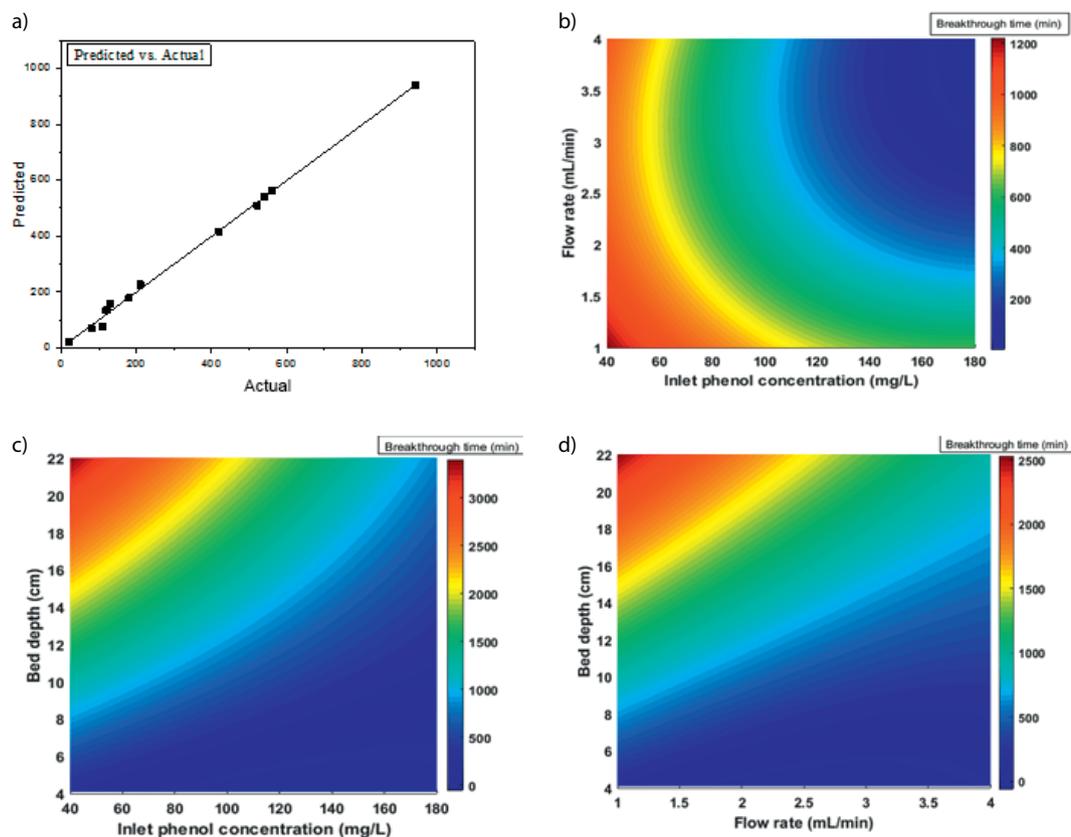
## 3.2 Modeling of Breakthrough Curves

### 3.2.1 Application of the Thomas and Yoon-Nelson Models

The experimental data were fitted to the Thomas model to determine the Thomas and Yoon-Nelson parameters. The calculated parameters at various operating conditions are presented in Tab. 4. It can be seen that the values of the kinetic coefficient ( $k_{\text{Th}}$ ) increase by increasing the inlet phenol concentration and flow rate, but decrease by increasing the bed depth. Similar observations were made by Xu et al. [33]. The Thomas bed adsorption capacity ( $q_{\text{Th}}$ ) increases with increasing bed

**Table 3.** ANOVA for response surface quadratic models.

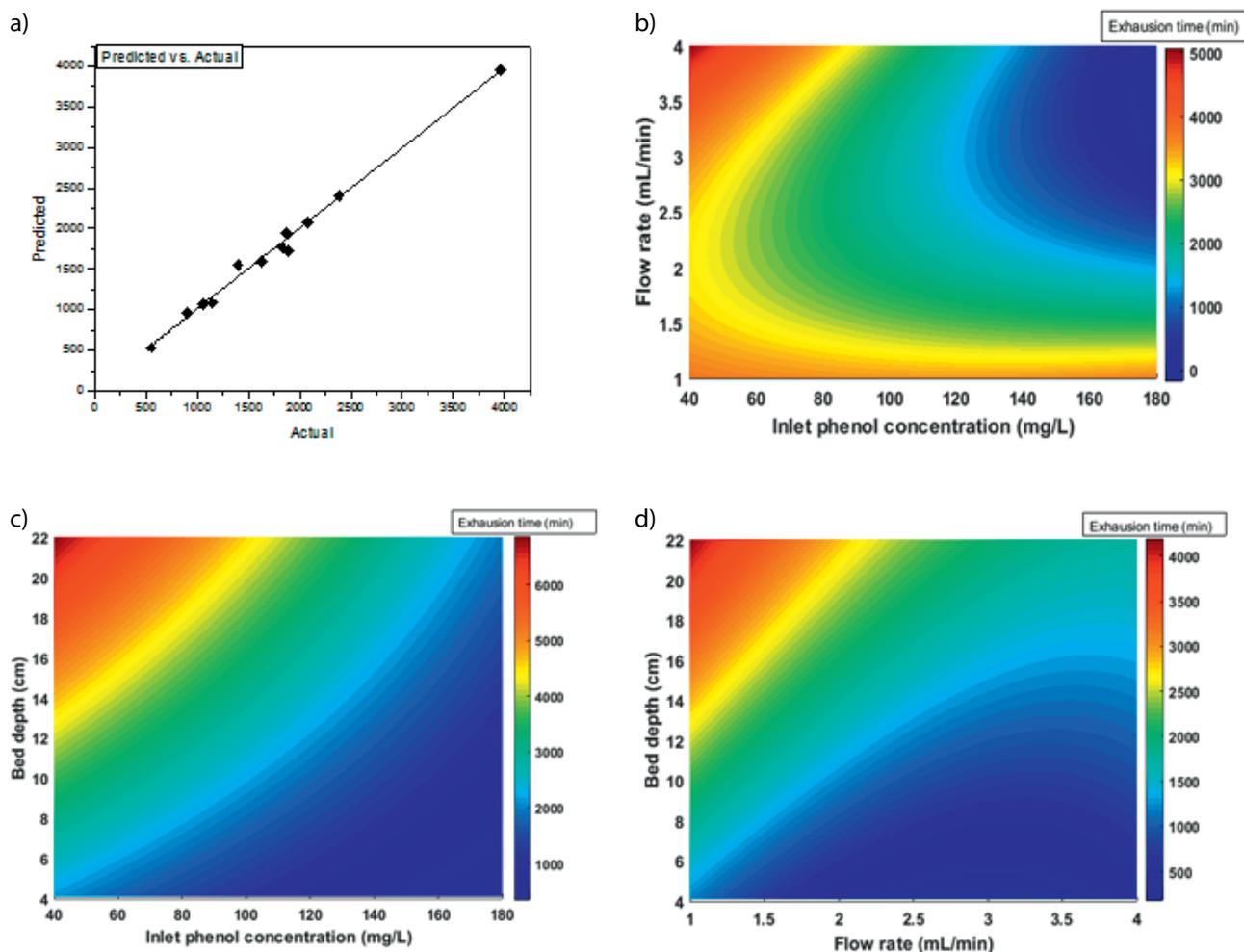
Model statistics	$t_b$ [min]	$t_e$ [min]	$t_s$ [min]	$\sigma^2$	MTZ [cm]	$q_e$ [ $\text{mg g}^{-1}$ ]
Degree of freedom	10	10	10	10	10	10
Sum of squares	834 692.385	$8.428 \times 10^6$	$3.376 \times 10^6$	0.70378	180.634	1776.569
Residual sum of squares	2595.60522	64 805.16	14 032.56	0.00691	0.16007	12.27659
$F$ -value	3215.79098	1300.543	2406.387	1017.89	11 284.52	1447.119
Prob>F	$7.04 \times 10^{-14}$	$6.38 \times 10^{-12}$	$2.99 \times 10^{-13}$	$2.15 \times 10^{-12}$	$1.11 \times 10^{-16}$	$3.75 \times 10^{-12}$
$R$ value	0.99845	0.99618	0.99793	0.99512	0.99956	0.99656
Adj.- $R^2$	0.99659	0.99161	0.99545	0.9893	0.99903	0.99314



**Figure 3.** Contour plots for the breakthrough time as a function of: (a) correlation of actual vs. predicted values, (b) effect of inlet phenol concentration and flow rate ( $H = 8.24$  cm), (c) effect of inlet phenol concentration and bed depth ( $Q = 2.41$  mL min<sup>-1</sup>), (d) effect of flow rate and bed depth ( $C_0 = 130$  mg L<sup>-1</sup>).

**Table 4.** Simulation results and errors in the prediction of breakthrough curves by using the Thomas and Yoon-Nelson models.

$C_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$H$ [cm]	$Q$ [mL min <sup>-1</sup> ]	$q_{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$\tau_{exp}$ [min]	Thomas		Yoon-Nelson		$R^2$	$\epsilon\%$	SSE
					$q_{Th}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$k_{Th}$ [ $\times 10^5$ L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$k_{YN}$ [ $\times 10^3$ min <sup>-1</sup> ]	$\tau_{calc}$ [min]			
180	11	2	95.57	1061.9	104.7	1.65	2.97	1163.5	0.965	39.78	0.436
180	5.5	2	94.78	527.11	99.54	2.22	3.99	565.84	0.964	36.61	0.258
180	4.1	2	93.91	390.84	99.40	3.00	5.40	435.30	0.978	23.58	0.185
150	11	1	86.81	2315.0	86.77	1.07	1.60	2312.9	0.960	42.31	1.547
150	11	2	85.82	1140.0	86.39	2.36	3.54	1151.4	0.961	39.84	0.815
150	11	4	84.18	561.26	90.50	3.48	5.22	569.24	0.983	28.62	0.219
150	4.1	4	84.36	210.91	71.16	4.05	6.07	177.79	0.967	12.64	0.291
150	22	4	86.05	1147.4	91.91	2.54	3.81	1214.4	0.961	74.86	0.768
90	5.5	2	75.50	932.20	82.10	2.76	2.64	892.30	0.975	33.18	0.393
40	5.5	2	54.35	1358.9	55.22	6.60	2.48	1335.1	0.985	15.29	0.141
80	4.1	2	70.83	664.04	74.09	4.16	3.32	671.81	0.977	28.86	0.104
60	4.1	2	63.91	798.90	64.23	4.33	2.59	749.21	0.981	13.85	0.189
Average									0.97	32.45	0.445
Standard deviation									0.009	16.95	0.416



**Figure 4.** Contour plots for the exhaustion time as a function of: (a) correlation of actual vs. predicted values, (b) effect of inlet phenol concentration and flow rate ( $H = 8.24$  cm), (c) effect of inlet phenol concentration and bed depth ( $Q = 2.41$  mL min $^{-1}$ ), (d) effect of flow rate and bed depth ( $C_0 = 130$  mg L $^{-1}$ ).

height and inlet phenol concentration. Similar result was reported by Han et al. [47]. Tab. 4 also shows a negligible difference between the predicted and experimental values of the Thomas bed adsorption capacity at various operating conditions.

As the inlet phenol concentration and flow rate increased, the values of  $k_{YN}$  increased while the values of the time required to reach 50% on the adsorbate breakthrough curve ( $\tau_{calc}$ ) decreased [11, 47]. The predicted and experimental values of  $\tau$  are close to each other. The correlation coefficient value is higher than 0.96 (average value of  $R^2$  equal to 0.97), signifying that the Thomas (or Yoon-Nelson) model showed agreement with the experimental data.

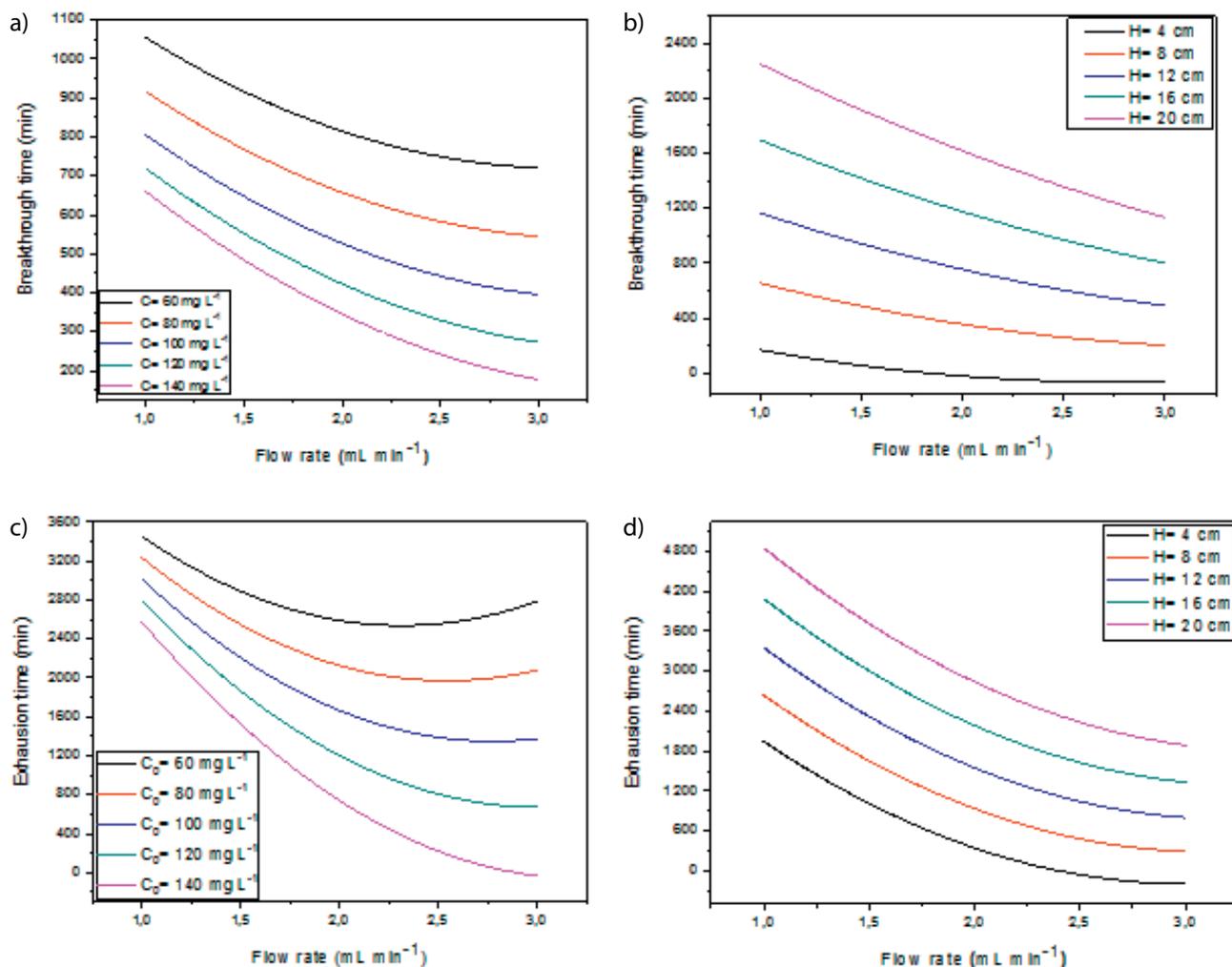
### 3.2.2 Application of the Wolborska Model

The results of the predicted data by the Wolborska model are listed in the Tab. 5. It was observed that as the bed height and the flow rate increased, the kinetic coefficient of the external

mass transfer ( $\beta_a$ ) and the migration rate ( $v$ ) increased. Observations of similar nature were reported by Hamdaoui [48]. It should be mentioned that the increase in flow rate is unfavorable for an external mass transfer as it increases the external layer thickness. Also, when the phenol concentration increased, the migration rate increased and the kinetic coefficient of the external mass decreased. However, the values of the errors and the regression coefficients express large disagreements between the experimental and calculated data. Therefore, the Wolborska model seems not to be suitable for describing the fixed-bed adsorption of phenol on our GAC.

### 3.2.3 Application of the BDST Model

Application of the BDST model leads to calculation of the constant  $K_{BDST}$  and the adsorption capacity  $N_0$ . Fig. 6 shows the linear fit of the service time versus the bed depth at different values of breakthrough (10%, 20%, 30%, and 40%). The adsorption capacity increased with increasing breakthrough



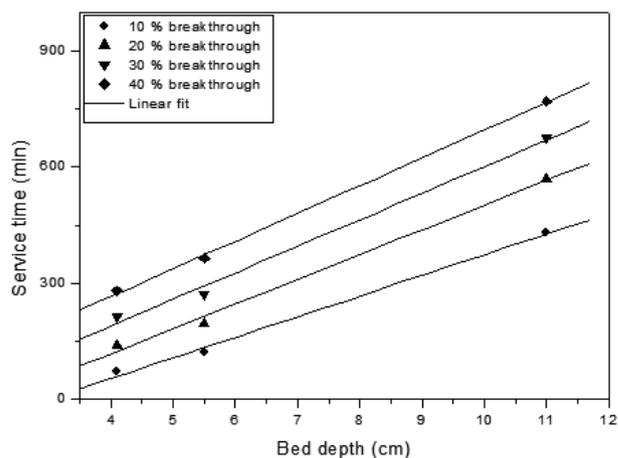
**Figure 5.** (a) Effect of the flow rate on the breakthrough time for different inlet phenol concentration values ( $H = 8.24$  cm), (b) effect of the flow rate on the breakthrough time for different bed depths ( $Q = 2.41$  mL min<sup>-1</sup>), (c) effect of the flow rate on the exhaustion time for different inlet phenol concentration values ( $H = 8.24$  cm), and (d) effect of the flow rate on the exhaustion time for different bed depths ( $Q = 2.41$  mL min<sup>-1</sup>).

( $C/C_0$ ), and the correlation coefficient values ( $R^2 > 0.99$ ) indicate the ability of the model to describe the fixed-bed adsorption of phenol onto activated carbon.

Constants of the BDST were obtained at a flow rate of 2 mL min<sup>-1</sup> and an influent concentration of 180 mg L<sup>-1</sup> and then used to predict the adsorbent performance at a flow rate of 4 mL min<sup>-1</sup> and an inlet phenol concentration of 150 mg L<sup>-1</sup> (Tab. 6). The low values of error ( $\epsilon\%$ ) indicate that the constants of the BDST equation can be used to predict the adsorption performance under other operation conditions.

### 3.2.4 Application of the LDF Model

The calculated parameters of the model are presented in Tab. 7. It appears that both the phenol concentration and the flow rate influence the film transfer coefficient ( $k_f$ ) and the particle phase mass transfer coefficient ( $k_p$ ). However, the effects are opposite:



**Figure 6.** Predicting the breakthrough time vs. the bed depth ( $C_0 = 180$  mg L<sup>-1</sup>;  $Q = 2$  mL min<sup>-1</sup>) using the BDST model.

**Table 5.** Simulation results and errors in the prediction of breakthrough curves by using the Wolborska model.

Conditions			Wolborska model					
$C_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$Q$ [mL min <sup>-1</sup> ]	$H$ [cm]	$N_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$\beta_a$ [min <sup>-1</sup> ]	$\nu$ [ $\times 10^3$ cm min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$\varepsilon\%$	SSE
180	2	11	88 102.13	0.557	5.19	0.770	88.87	15.65
180	2	5.5	105 703.4	0.857	4.32	0.752	76.66	9.044
180	2	4.1	108 715.6	1.171	4.20	0.799	23.93	0.185
150	1	11	69 424.06	0.330	2.47	0.808	83.48	30.36
150	2	11	65 306.80	0.700	5.83	0.785	90.82	28.60
150	4	11	80 023.13	1.002	9.52	0.799	67.50	07.75
90	2	5.5	95 839.52	0.910	2.38	0.773	53.39	07.02
40	2	5.5	61 988.61	1.022	1.64	0.790	75.10	06.17
Average						0.784	69.96	16.76
Standard deviation						0.018	22.18	10.96

**Table 6.** Calculated constants of the BDST model and predicted breakthrough times for a new flow rate and/or a new influent concentration.

$C_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$Q$ [mL min <sup>-1</sup> ]	$H$ [cm]	$C_t/C_0$	BDST model					
				$a$	$b$	$k_a$ [ $\times 10^5$ L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$N_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$H_0$ [cm]	$R^2$
180	2	4.1, 5.5, 11	0.10	53.35	-159.72	7.64	24 449.23	2.993	0.997
			0.20	63.97	-137.62	5.59	29 316.17	2.151	0.997
			0.30	68.63	-84.63	5.56	31 451.75	1.233	0.996
			0.40	71.75	-21.05	10.7	32 881.59	0.296	0.999
$C'_0$	$Q$	$H$	$C_t/C_0$	$a'$	$b'$	$t_p$ [min]	$t_{exp}$ [min]	$\varepsilon\%$	
150	2	11	0.10	64.02	-184.88	519.33	530	7.09	
			0.30	76.76	-159.30	685.09	740	6.55	
$C'_0$	$Q'$	$H$	$C_t/C_0$	$a'$	$b'$	$t_p$ [min]	$t_{exp}$ [min]	$\varepsilon\%$	
150	4	11	0.10	32.01	-184.88	167.22	180	2.01	
			0.30	38.38	-159.30	262.89	300	7.41	

$t_p$  is the predicted time and  $t_{exp}$  is the experimental time.

An increase of the flow rate decreases the external mass transfer whereas at higher concentration the external mass transfer is faster than at lower concentration. In fact, the higher flow rate reduces the thickness of the mass transfer boundary layer around the adsorbent surface. It can be said that the external mass transfer resistance decreases and the mass transfer coefficient increases [7, 49].

As clearly shown by the values of the regression coefficients and errors in Tab. 7, the experimental data seem to be well fitted by the LDFQ model, irrespective of the flow rate, the bed height, and the phenol concentration. Similar results have been reported by Lua and Jia [7]. This confirms that the external fluid film resistance is the rate-limiting step for phenol adsorption onto this GAC. Consequently, and as the corresponding regression coefficients show, the LDFC is not adequate to fit the phe-

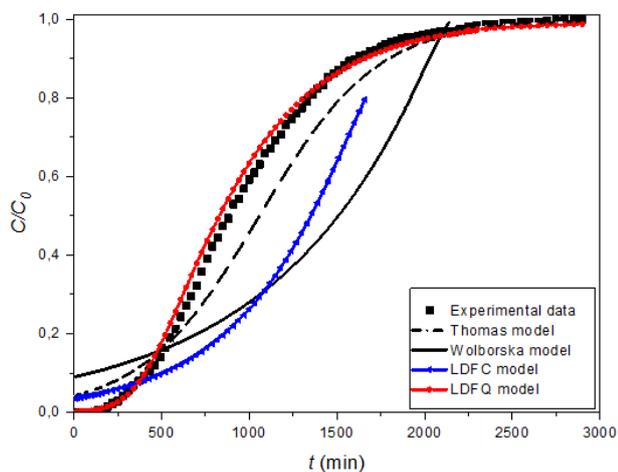
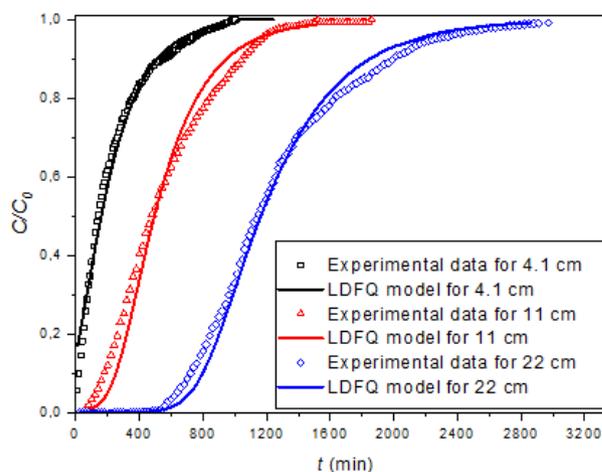
nol fixed-bed adsorption on GAC. This is a logical result as intraparticle diffusion should be independent of the flow rate, whereas the latter actually influences the shape of the experimental breakthrough curves.

To conclude the modeling study, an example of an experimental breakthrough curve is compared to predicted ones in Fig. 7.

It appears clear that there is good agreement between the experimental data and the predicted curve from the LDFQ model. The predicted breakthrough curves for the different operating conditions according to the LDFQ model are shown in Figs. 8, 9, and 10.

**Table 7.** Simulation results and errors in the prediction of the breakthrough curves by using the LDFQ and LDFC models.

Conditions			LDFQ					LDFC				
$C_0$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$Q$ [L min <sup>-1</sup> ]	$H$ [cm]	$k_s 10^3$ [g mL <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$(t_s)_{\text{calc}}$ [min]	$R^2$	$\varepsilon\%$	SSE	$k_f$ [min <sup>-1</sup> ]	$(t_s)_{\text{calc}}$ [min]	$R^2$	$\varepsilon\%$	SSE
180	2	11	1.16	979.87	0.993	04.33	0.015	0.606	1257.87	0.851	64.57	3.94
180	2	5.5	1.55	562.28	0.994	09.16	0.091	0.869	539.568	0.842	50.07	1.04
180	2	4.1	2.13	433.14	0.985	11.55	0.092	0.963	489.348	0.883	56.14	1.13
150	4	4.1	2.85	218.145	0.991	0.059	0.094	0.948	173.935	0.891	62.28	21.8
150	4	11	2.23	555.98	0.988	13.59	0.130	1.058	634.679	0.884	63.22	17.1
150	4	22	0.15	1139.91	0.990	12.66	0.198	0.922	1391.60	0.852	59.96	19.7
150	2	11	1.36	1094.09	0.986	11.74	0.250	0.907	1218.56	0.859	57.40	2.96
150	1	11	0.57	2189.20	0.994	12.80	0.096	0.385	2527.20	0.880	60.41	5.68
90	2	5.5	1.37	955.67	0.990	10.97	0.086	0.738	1099.19	0.903	60.27	1.68
40	2	5.5	1.27	1360.88	0.993	9.290	0.072	0.225	1442.01	0.954	39.96	0.63
Average						0.990	9.614	0.112		0.879	57.24	7.56
Standard deviation						0.003	4.280	0.066		0.032	7.396	8.46

**Figure 7.** The experimental and predicted breakthrough curves obtained according to different models ( $C_0$ , 180 mg L<sup>-1</sup>;  $H$ , 11 cm;  $Q$ , 2 mL min<sup>-1</sup>).**Figure 8.** Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves obtained at different bed depths according to the LDFQ model ( $C_0$ , 150 mg L<sup>-1</sup>;  $Q$ , 2 mL min<sup>-1</sup>).

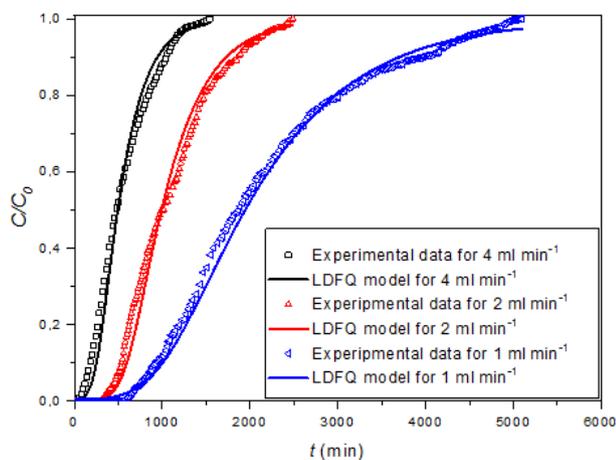
## 4 Conclusion

In the present work, we used GAC as an adsorbent for the removal of phenol from aqueous solution under various operating conditions, such as the inlet phenol concentration, the flow rate, and the bed depth. An increasing flow rate resulted in steeper breakthrough curves, with shorter breakthrough times. By increasing the inlet phenol concentration and the bed depth, a higher adsorption capacity was obtained.

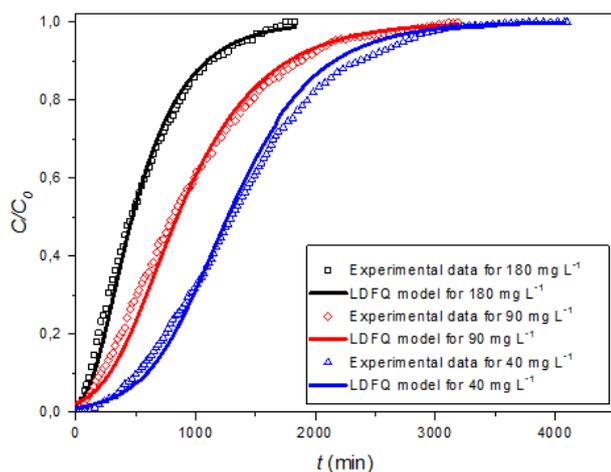
Experimental design has been conducted to evaluate the effects of the inlet phenol concentration, the bed depth, and the

flow rate on six response factors: the breakthrough time, the exhaustion time, the mean residence time, the reduced variance, the length of the MTZ, and the retained amount of phenol. The quadratic models proposed were solved using MATLAB (R 2015) language. The values of Adj- $R^2$  were found to be very close to 1 for all response factors, showing a high correlation between the experimental and predicted values.

Breakthrough curve modeling was studied to find out mechanisms influencing phenol fixed-bed adsorption on GAC. The Thomas (or Yoon-Nelson) model, the Wolborska model, the BDST model, and the LDF model were tested either consider-



**Figure 9.** Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves obtained at different flow rates according to the LDFQ model ( $C_0$ , 150 mg L<sup>-1</sup>;  $H$ , 11 cm).



**Figure 10.** Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves obtained at different inlet phenol concentrations according to the LDFQ model ( $Q$ , 2 mL min<sup>-1</sup>;  $H$ , 5.5 cm).

ing fluid mass transfer or intraparticle mass transfer. According to the SSE, the average percentage error ( $\epsilon\%$ ), and the correlation coefficient ( $R^2$ ), the LDFQ dynamic model gave a better fit for the experimental data. This suggests that the external fluid film resistance is the rate-limiting step for the present system. Also the ability of the BDST model to describe fixed-bed adsorption of phenol onto activated carbon is demonstrated.

*The authors have declared no conflict of interest.*

## Symbols used

$C$	[mg L <sup>-1</sup> ]	fluid concentration
$C_0$	[mg L <sup>-1</sup> ]	influent adsorbate concentration
$C_e$	[mg L <sup>-1</sup> ]	unadsorbed phenol concentration at equilibrium in the column
$C_p$	[mg L <sup>-1</sup> ]	solid phase concentration

$C_s$	[mg L <sup>-1</sup> ]	adsorbate concentration at the solid-liquid interface
$C_t$	[mg L <sup>-1</sup> ]	effluent adsorbate concentrations at time $t$
$D_L$	[m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ]	axial dispersion coefficient
$E(t)$	[-]	molecular residence age distribution of the adsorbate into the bed
$F(t)$	[-]	cumulative residence time distribution
$H$	[cm]	bed height
$k_f$	[min <sup>-1</sup> ]	film mass transfer coefficient
$k_s$	[g L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	particle phase mass transfer coefficient
$k_{Th}$	[L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	Thomas rate constant
$K_L$	[L mg <sup>-1</sup> ]	Langmuir adsorption constant
$m$	[g]	mass of adsorbent in the column
$m_{total}$	[mg]	total amount of phenol sent to the column
$MTZ$		mass transfer zone
$N$	[-]	number of data points
$N_0$	[mg L <sup>-1</sup> ]	uptake volumetric capacity
$q_e$	[mg g <sup>-1</sup> ]	retained amount of adsorbate per gram of adsorbent at the equilibrium
$q_m$	[mg g <sup>-1</sup> ]	complete monolayer adsorption capacity
$q_{Th}$	[mg g <sup>-1</sup> ]	equilibrium adsorbate uptake per gram of the adsorbent
$q_{total}$	[mg]	total adsorbed phenol quantity in the column
$Q$	[L min <sup>-1</sup> ]	flow rate
$R\%$	[%]	column performance
$R^2$	[-]	correlation coefficient
$R_L$	[-]	dimensionless equilibrium parameter or the separation factor
$SSE$		sum of squares error
$t_b$	[min]	breakthrough time
$t_e$	[min]	exhaustion time
$t_s$	[min]	mean residence time
$U$	[cm min <sup>-1</sup> ]	linear velocity of the solution
$v$	[cm min <sup>-1</sup> ]	migration rate
$x$		the flow direction

## Greek symbols

$\sigma^2$	[min <sup>2</sup> ]	variance
$\sigma'^2$		reduced variance
$\beta_a$	[min <sup>-1</sup> ]	kinetic coefficient of the external mass transfer
$\mu_1$	[min]	mean residence time
$\epsilon\%$		average percentage error
$\theta$	■	extra-aggregate porosity
$\rho$	[g L <sup>-1</sup> ]	bulk density of the bed

## Abbreviations

ADE	advection-dispersion equation
ANOVA	analysis of variance
BDST	bed depth service time
GAC	granular activated carbon

LDf linear driving force  
pH<sub>ZPC</sub> pH-zero point of charge  
RTD residence time distribution

## References

- [1] S. Rengaraj, S.-H. Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Waste Manage.* **2002**, *22* (5), 543–548. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00016-2)
- [2] K. Nakagawa, A. Namba, S. R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, *Water Res.* **2004**, *38* (7), 1791–1798. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.002>
- [3] P. Cañizares, M. Carmona, O. Baraza, A. Delgado, M. A. Rodrigo, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *131* (1–3), 243–248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037>
- [4] M. Ahmaruzzaman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *143* (1), 48–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
- [5] B. Hameed, A. Rahman, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160* (2), 576–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
- [6] G. Stavropoulos, P. Samaras, G. Sakellaropoulos, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151* (2), 414–421. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.005>
- [7] A. C. Lua, Q. Jia, *Chem. Eng. J.* **2009**, *150* (2), 455–461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.034>
- [8] Y. Ma, N. Gao, W. Chu, C. Li, *Front. Environ. Sci. Eng.* **2013**, *7* (2), 158–165. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0479-7>
- [9] A. Kumar, H. M. Jena, *J. Cleaner Prod.* **2016**, *137*, 1246–1259. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.177>
- [10] F. Plassard, T. Winiarski, M. Petit-Ramel, *J. Contam. Hydrol.* **2000**, *42* (2), 99–111. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00101-1)
- [11] Z. Aksu, F. Gönen, *Process. Biochem.* **2004**, *39* (5), 599–613. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)
- [12] D. Kumar, L. K. Pandey, J. Gaur, *Algal Res.* **2016**, *18*, 95–109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.026>
- [13] Y. A. Alhamed, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170* (2), 763–770. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.002>
- [14] C. Girish, V. R. Murty, *Environ. Process.* **2015**, *2* (4), 773–796. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40710-015-0117-z>
- [15] W. M. Golie, S. Upadhyayula, *J. Water Process. Eng.* **2016**, *12*, 58–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.007>
- [16] S. Sugashini, K. M. S. Begum, *Clean Technol. Environ. Policy* **2013**, *15* (2), 293–302. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0512-3>
- [17] A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, K. Pokomeda, *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 150–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.021>
- [18] N. Sivarajasekar, K. Balasubramani, N. Mohanraj, J. P. Maran, S. Sivamani, P. A. Koya, V. Karthik, *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 823–830. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.064>
- [19] P. R. Rout, P. Bhunia, R. R. Dash, *J. Water Process. Eng.* **2017**, *17*, 168–180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.003>
- [20] M. A. E. de Franco, C. B. de Carvalho, M. M. Bonetto, R. de Pelegrini Soares, L. A. Féris, *J. Cleaner Prod.* **2017**, *161*, 947–956. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>
- [21] M. A. E. de Franco, C. B. de Carvalho, M. M. Bonetto, R. de Pelegrini Soares, L. A. Féris, *J. Cleaner Prod.* **2018**, *181*, 145–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>
- [22] A. L. P. Xavier, O. F. H. Adarme, L. M. Furtado, G. M. D. Ferreira, L. H. M. da Silva, L. F. Gil, L. V. A. Gurgel, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *516*, 431–445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.068>
- [23] A. Abulaban, J. Nieber, D. Misra, *Adv. Water Resour.* **1998**, *21* (6), 487–498. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(97\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(97)00007-9)
- [24] D. A. Benson, S. W. Wheatcraft, M. M. Meerschaert, *Water Resour. Res.* **2000**, *36* (6), 1403–1412. DOI: <https://doi.org/10.1029/2000WR900031>
- [25] N. F. Zainudin, K. T. Lee, A. H. Kamaruddin, S. Bhatia, A. R. Mohamed, *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *45* (1), 50–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.008>
- [26] A. Hassani, L. Alidokht, A. Khataee, S. Karaca, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (4), 1597–1607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tjce.2013.10.014>
- [27] H. C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (10), 1664–1666. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- [28] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, *Bioresour. Technol.* **2012**, *113*, 114–120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110>
- [29] Y. H. Yoon, J. H. Nelson, *AIHA J.* **1984**, *45* (8), 509–516. DOI: <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- [30] J.-L. Gong, Y.-L. Zhang, Y. Jiang, G.-M. Zeng, Z.-H. Cui, K. Liu, C.-H. Deng, Q.-Y. Niu, J.-H. Deng, S.-Y. Huan, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *330*, 148–157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>
- [31] T. M. Darweesh, M. J. Ahmed, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2017**, *50*, 159–166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.02.005>
- [32] S. Mohan, D. K. Singh, V. Kumar, S. H. Hasan, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *194*, 40–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.12.014>
- [33] L. Xu, S. Wang, J. Zhou, H. Deng, R. L. Frost, *Chem. Eng. J.* **2018**, *335*, 450–457. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.176>
- [34] S. Biswas, U. Mishra, *J. Chem.* **2015**, *2015*, 907379. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/907379>
- [35] M. Talat, S. Mohan, V. Dixit, D. K. Singh, S. H. Hasan, O. N. Srivastava, *Groundwater Sust. Dev.* **2018**, *7*, 48–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.03.001>
- [36] A. Wolborska, *Water Res.* **1989**, *23* (1), 85–91. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90066-3)
- [37] N. Sankararamkrishnan, P. Kumar, V. S. Chauhan, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63* (1), 213–219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.002>
- [38] R. Hutchins, *Chem. Eng.* **1973**, *80*, 133–138.
- [39] E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1540–1551. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9555101540>
- [40] J. M. M. C. Engineers, *Water Treatment: Principles and Design*, John Wiley & Sons, New York **1985**.
- [41] D. W. Hand, J. C. Crittenden, W. E. Thacker, *J. Environ. Eng.* **1983**, *109* (1), 82–101. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1983\)109:1\(82\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1983)109:1(82))

- [42] S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert, A. Laplanche, *Adsorption* **2000**, *6* (3), 219–228. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1008937210953>
- [43] X. Zhang, X. Zhao, J. Hu, C. Wei, H. T. Bi, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (2), 1816–1822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.064>
- [44] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38* (11), 2221–2295. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- [45] M. A. Shavandi, Z. Haddadian, M. H. S. Ismail, N. Abdullah, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2012**, *43* (6), 934–941. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.07.001>
- [46] M. Jahangiri-Rad, A. Jamshidi, M. Rafiee, R. Nabizadeh, *J. Environ. Health Sci. Eng.* **2014**, *12* (1), 90. DOI: <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-90>
- [47] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, *Desalination* **2009**, *245* (1–3), 284–297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>
- [48] O. Hamdaoui, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161* (2/3), 737–746. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.016>
- [49] X. Zhang, S. Chen, H. T. Bi, *Carbon* **2010**, *48* (8), 2317–2326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.008>