

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée par

FLILISSA Abdenacer

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

THEME

ELABORATION D'ELECTRODES ET D'ELECTRODES MODIFIEES
APPLIQUEES AU TRAITEMENT ELECTROLYTIQUE POUR
L'ELIMINATION DE TENSIOACTIFS ET DE COLORANTS D'UNE
SOLUTION DE DESENCRAGE

Soutenue le: 07/04/2014

Devant le jury:

Pr. D. BENACHOUR	Université Ferhat ABBAS SETIF 1	Président
Pr. A. OURARI	Université Ferhat ABBAS SETIF 1	Rapporteur
Pr. A. MOUSSER	Université de CONSTANTINE 1	Examineur
Pr. N. CHELLALI	Université Bachir EL-IBRAHIMI BBA	Examineur
Pr. L. OUAHAB	Université RENNES 1 FRANCE	Examineur
Pr. A. DARCHEN	ENSC-RENNES FRANCE	Invité
Pr. M. BOUTAHALA	Université Ferhat ABBAS SETIF 1	Invité

Dédicace

A toute ma famille

Mon père

Ma mère

Ma femme

Ma fille OUIEM

Mes frères et sœurs

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR) du Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS Sétif1, dirigé par le professeur Ali OURARI. A cet effet, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et ma gratitude. Il a bien su diriger ce travail et le mener à terme par sa motivation scientifique, sa disponibilité et sa patience pour la recherche.

Mes remerciements s'adressent particulièrement au Professeur Mokhtar BOUTAHALA pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce travail en tant que utilisateur d'argiles.

En outre, j'aimerais remercier le Professeur Djafer BENACHOUR qui a accepté de présider ce jury et Messieurs les Professeurs Abdelhamid MOUSSER, Nacereddine CHELALI et Lahcène OUAHAB qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce manuscrit et qui ont accepté de participer au jury de cette thèse.

Une partie de ce travail a été réalisée au laboratoire «UMR CNRS n° 6226» de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, ENSCR dirigé par le Professeur André DARCHEN. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour tous les efforts qu'il a déployés pour faire aboutir ce travail. Dans ce même cadre, d'autres Professeurs tels que Philippe MELEARD, Embarek BENTOUHAMI, Didier HAUCHARD et Abdallah BOUGUATTOUCHA m'ont enrichi par leurs conseils précieux en pédagogie et en recherche. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.

De nombreuses autres personnes ont activement contribué à rendre ces années de préparation de thèse très épanouissantes par leurs apports de convivialité et leurs expériences professionnelles. Par conséquent, je tiens donc à les remercier vivement.

De même, je ne saurais oublier de remercier tous mes collègues enseignants de la Faculté de Technologie et de la Faculté de Médecine de l'Université Sétif1 qui n'ont cessé de m'encourager pour mener à terme ce travail.

Enfin, je tiens également à remercier toute l'équipe administrative et technique du Département de Génie des Procédés et tous les membres de l'administration de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pour leur confiance et leur aide morale.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CMC	Concentration micellaire critique
T _k	Température de Krafft
IR	Spectrophotométrie Infrarouge
UV-Vis	Spectrophotométrie Ultraviolet et Visible
EDS	Analyse élémentaire
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATD	Analyse Thermogravimétrique différentielle
BET	Brunauer Emmett Taller
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
SM	Spectroscopie de masse
Tur	Turbidité
σ	Conductivité
V _b	Vitesse de balayage
CPB	Bromure de cétylpyridinium
CP	Cation de cétylpyridinium
SDS	Dodécylsulphate de sodium
DS	Anion dodécyl sulphate
MB	Bleu de méthylène
APE	Alkylphénols éthoxylés
KTAB	Bromure cétyltriméthylammonium
CPC	Chlorure de cétylpyridinium
LAS	Alkylbenzène sulfonate linéaire
SDBS	Dodécylbenzène Sulphonate de sodium
TX-100	Triton X100
ABS	Alkylbenzène sulfonate
EC	Electrocoagulation
HLB	Balance hydrophile/lipophile
HE	Huile/eau
TOT	Tétraédrique octaédrique tétraédrique
IUPAC	International union of pure & applied chemistry
rpm	Tours par minute
AMF	Adsorption floculation micellaire
CE	Capacité d'échange
NTU	Nephelométrique turbidité unité
Al-DS	Aluminium dodécylsulphate
DRX	Diffraction de rayons X

SOMMAIRE

Remerciements.....	3
Liste des abréviations.....	5
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	10

CHAPITRE -I

Etude bibliographique: Tensioactifs (Caractéristique, Application, pollution, méthodes d'éliminations), Electrocoagulation, Argiles et Adsorption

I.1. INTRODUCTION	13
I.2. TENSIOACTIFS	16
I.2.1. Caractéristiques générales.....	16
I.2.1.1. Généralités.....	16
I.2.1.2. Température de Krafft.....	18
I.2.1.3. Concentration micellaire critique.....	19
I.2.2. Méthodes d'analyse des tensioactifs.....	20
I.2.2.1. Les tensioactifs ioniques.....	20
I.2.2.1.1. Méthodes colorimétriques.....	20
I.2.2.1.2. Méthodes par absorption atomique.....	21
I.2.2.1.3. Méthodes polarographiques.....	22
I.2.2.1.4. Analyse spécifique.....	22
I.2.2.2. Les tensioactifs non ioniques.....	22
I.2.2.2.1. Méthodes potentiométriques.....	23
I.2.2.2.2. Méthodes colorimétriques.....	23
I.2.2.2.3. Méthodes par absorption atomique.....	23
I.2.2.2.4. Analyse spécifique.....	24
I.2.3. Applications industrielles des tensioactifs.....	25
I.3. ELECTROCHIMIE EN PRESENCE DE TENSIOACTIFS	25
I.3.1. Etudes voltamétriques.....	25
I.3.2. Electrocoagulation.....	27
I.4. ARGILES	31
I.4.1. Types d'argiles.....	31
I.4.2. Structure de l'argile.....	32
I.4.3. Classification des argiles.....	32
I.4.3.1. Famille des kaolins ou TO (1/1).....	33
I.4.3.2. Famille des Smectites TOT (2/1).....	33
I.4.3.2.1. La montmorillonite (MT).....	33
I.4.3.2.2. L'illite.....	34
I.4.3.2.3. Famille des chlorites (2/1/1).....	34

I. 5. ADSORPTION	34
I.5.1. Cinétique d'adsorption.....	34
I.5.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	35
I.5.1.1.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	36
I.5.1.1.2. Modèle pseudo deuxième ordre.....	36
I.5.1.1.3. Modèle d'Elovich	37
I.5.1.1.4. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	37
I.5.2. Isotherme d'adsorption.....	37
I.5.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	39
I.5.3.1. Modèle de Langmuir.....	39
I.5.3.2. Modèle de Freundlich.....	40
I.5.3.3. Modèle de Redlich-Peterson.....	40
I.5.3.4. Modèle de Sips (Koble-Corrigan).....	41
I. 6. CONCLUSION	41
I. 7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	42

CHAPITRE - II

Etude du comportement de bromure de cétypyridinium au cours des électrolyses réalisées avec une anode soluble d'aluminium et sur des coagulants chimiques et la magnite.

II. 1. INTRODUCTION	55
II. 2. MATERIELS ET METHODES	56
II.2.1. Réactifs chimiques utilisés	56
II.2.2. Electrolyses.....	58
II.2.3. Synthèse des coagulants.....	58
II.2.4. Méthodes d'Analyses.....	59
II.2.4.1. Analyse par diffraction de rayons X.....	59
II.2.4.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET.....	59
II.2.4.3. Détermination du pH de charge nulle (PCN).....	60
II.2.4.4. Analyse spectrale	61
II.2.4.5. Analyse thermogravimétrique.....	61
II.2.4.6. Analyse voltampérométrique.....	61
II.2.4.7. Adsorption.....	61
II.2.4.7.1. Cinétique d'adsorption et modélisation.....	61
II.2.4.7.2. Isotherme d'adsorption et modélisation	62
II. 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	62
II.3.1. Investigation d'élimination de CPB pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl et de phosphate.....	62

II.3.1.1. Investigation d'élimination de CPB pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl (électrocoagulation).....	62
II.3.1.2. Investigation d'élimination de CPB par électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M en présence de phosphate (électrocoagulation).....	78
II.3.2. Investigation d'élimination de CPB sur des coagulants chimiques.....	89
II.3.2.1. Détermination de charge nulle de différents solides utilisés.....	89
II.3.2.2. Détermination de la surface spécifique des solides utilisés.....	92
II.3.2.3. Analyse par DRX et EDS des solides synthétisés.....	92
II.3.2.4. Investigation d'élimination de CPB sur l'alumine.....	97
II.3.2.5. Investigation d'élimination de CPB sur $AlPO_4$	98
II.3.4. Adsorption de CPB sur une alumine modifiée	109
II.3.5. Etude voltampérométrique de cétypyridinium.....	116
II.3.6. Elimination de CPB sur la montmorillonite algérienne (la maghnite).....	121
II.3.6.1. Composition de la maghnite.....	121
II.3.6.2. Méthodes d'études.....	121
II.3.6.3. Détermination de pH de charge nulle de la maghnite.....	122
II.3.6.4. Effet du pH sur l'élimination de CPB par la maghnite.....	122
II.3.6.5. Cinétique d'adsorption de CPB sur la maghnite.....	122
II.3.6.6. Isotherme d'adsorption	122
II.3.6.7. Résultats et discussion.....	123
II.3.6.7.1. Détermination de pH_{pzc} de la maghnite.....	123
II.3.6.7.2. Effet de pH sur l'élimination de CPB	123
II.3.6.7.3. Adsorption de CPB sur la maghnite à un pH égale ou inférieur à pH_{pzc}	124
II.3.6.7.4. Cinétique d'adsorption de CPB sur la maghnite.....	125
II.3.6.7.5. Isotherme d'adsorption de CPB sur la maghnite.....	128
II.3.6.7.6. Application au désencrage	132
II.3.7. Elimination du rouge ponceau sur la maghnite modifiée par le CPB.....	135
II.3.7.1. Introduction.....	136
II.3.7.2. Activation de la maghnite brute.....	136
II.3.7.3. Synthèse de la maghnite organophile (MTO).....	136
II.3.7.4. Spectroscopie infrarouge IR et RX des adsorbants.....	137
II.3.7.5. Isotherme d'adsorption de CPB sur MT.....	139
II.3.7.6. Spectre UV-Visible du rouge ponceau.....	140
II.3.7.6. Droites d'étalonnage du rouge ponceau.....	141
II.3.7.7. Effet de quelques paramètres d'adsorption.....	142
II.3.7.7.1. Détermination de pH_{pzc}	142
II.3.7.7.2. Effet du pH de la solution sur l'adsorption.....	143

II.3.7.7.3. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption (cinétique d'adsorption).....	144
II.3.7.7.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	146
II.3.7.7.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (PPO).....	146
II.3.7.7.4.2. Modèle du pseudo-second ordre (PSO).....	146
II.3.7.7.4.3. Modèle d'Elovich	147
II.3.7.7.4.4. Modèle de la diffusion interparticulaire.....	147
II.3.7.7.5. Effet de la température sur l'adsorption.....	151
II.3.7.7.6. Isothermes d'adsorption et modélisation.....	155
II. 4. CONCLUSION.....	157
II. 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	159

CHAPITRE - III

Etude du comportement de dodécylsulfate de sodium au cours des électrolyses réalisées avec une anode soluble d'aluminium et sur des coagulants chimiques.

III. 1. INTRODUCTION.....	166
III. 2. MATERIELS ET METHODES.....	166
III.2.1. Réactifs chimiques.....	166
III.2.2. Electrolyses.....	167
III.2.3. Méthodes d'analyses.....	168
III.2.4. Adsorption sur alumine électrogénérée.....	169
III.2.5. Recyclage des effluents de désencrage.....	170
III. 3. RESULTATS ET DISSCUSSIONS.....	170
III.3.1. Conditions expérimentales.....	170
III.3.2. Electrolyse en milieu acide.....	171
III.3.3. Analyse du précipité de Al-DS.....	173
III.3.4. Electrolyse dans une solution neutre.....	174
III.3.5. Précipité isolé dans une solution neutre.....	176
III.3.6. Adsorption des anions de DS sur l'alumine électrosynthétisée.....	178
III.3.7. Investigation d'élimination de SDS sur $AlPO_4$	182
III.3.8. Investigation d'élimination de SDS sur $AlPO_4$ modifié par le bromure cétylpyridinium (CPB).....	186
III.3.7. Recyclage des effluents de désencrage.....	188
III. 4. CONCLUSION.....	189
III. 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	191
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	195

INTRODUCTION GENERALE

Les activités industrielles génèrent des pollutions diverses, susceptibles de créer des nuisances importantes à l'environnement. Cette pollution pèse aujourd'hui de plus en plus lourd sur les conditions de la vie quotidienne de toute l'humanité. Celle-ci s'illustre par une grande diversité de rejets industriels ou domestiques tels que les émissions de gaz toxiques, des produits chimiques ainsi que des composés pharmaceutiques. L'eau est un sujet d'attention particulier puisqu'elle intervient dans les chaînes de production de la majorité des activités industrielles, ce qui génère des quantités importantes d'effluents dont une partie est rejetée dans le milieu environnant après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport ou encore au refroidissement dans différents procédés. Cette situation a obligé les industriels à maîtriser leurs rejets et à traiter les déchets générés. Il a été intéressant de récupérer certains composés présents dans les effluents qui présentent un caractère nuisible pour l'environnement ou afin de les réutiliser.

Les tensioactifs sont des substances chimiques qui se retrouvent dans les effluents de plusieurs industries (textiles, papier, détergents, agroalimentaire, lavage des sols). Ils rentrent dans la fabrication de l'après shampoing, des antipelliculaires et dans certaines teintures et déodorant. La réglementation actuelle dans le domaine de l'environnement impose une réduction de leur concentration résiduelle à cause des nuisances qu'ils peuvent causer, sachant qu'ils sont irritants pour la muqueuse oculaire et posent des problèmes respiratoires. Les concentrations des tensioactifs dans les effluents dépendent des conditions de traitement des eaux usées. On a commencé à s'intéresser à leur présence dans le milieu naturel lorsque des problèmes de formation de mousse et de toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques sont apparus. Depuis, ils ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs à leur niveau de concentration, à leur devenir dans le milieu naturel et à leur toxicité. De nombreuses techniques ont été utilisées pour l'épuration de ces tensio-actifs à partir des solutions aqueuses. C'est dans ce contexte que nous avons voulu apporter notre contribution à l'élimination des tensioactifs à partir des solutions aqueuses.

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les caractéristiques et les domaines d'application des tensioactifs ainsi que leur effet néfaste vis-à-vis de l'environnement. L'utilisation des tensioactifs comme intermédiaire pour l'élimination des polluants et l'étude des réactions électrochimiques sur la surface de différentes électrodes ont été entreprises. De nombreuses méthodes récentes d'élimination des tensioactifs et des méthodes de caractérisation sont citées. Une étude de l'application de l'électrocoagulation et l'adsorption appliquée à la dépollution a été effectuée.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude approfondie de l'élimination de cétylpyridinium bromure (CPB) par électrocoagulation à partir des solides d'aluminium électrogénérés utilisant des électrodes solubles d'aluminium dans une solution de NaCl 0.1 M ainsi que l'électrocoagulation assistée par des ions phosphate. Une étude d'adsorption comparative de CPB sur des coagulants synthétisés chimiquement et électrochimiquement a été réalisée pour voir le comportement de CPB vis-à-vis de ces coagulants et expliquer des phénomènes observés lors de l'électrocoagulation. Une alumine modifiée par des ions phosphates est utilisée pour l'élimination de CPB. Une autre étude d'élimination a été accomplie avec succès sur la maghnite algérienne et le produit synthétisé a été utilisé pour traiter une solution de désencrage. L'organophile préparé par élimination de CPB a été efficacement utilisé pour l'élimination d'un autre polluant qui est le rouge ponceau.

Le troisième chapitre est une étude d'élimination de dodécylsulfate de sodium (SDS) en présence d'alumine électrogénérée dans un milieu neutre à basique et dans un milieu acide. Une autre étude a été effectuée sur l'élimination de SDS sur des coagulants chimiques ainsi que des coagulants modifiés par le CPB. Cette étude d'élimination de SDS a permis un recyclage d'une solution de désencrage.

Durant toutes ces études d'élimination des tensioactifs cationiques et anioniques, des méthodes d'analyse ont été employées. La spectrophotométrie UV-Vis, la spectrophotométrie IR, L'analyse thermogravimétrique (ATG et ATD), diffraction de rayons X (DRX), la méthode de BET et des dosages acido-basique ont été utilisés pour caractériser les solutions polluées par ces tensioactifs et les coagulants chimiques et électrochimiques synthétisés. D'autres paramètres tels que la turbidité, le pH, la conductivité ont été contrôlés durant l'électrolyse.

Chapitre. 1. Etude bibliographique: Tensioactifs (Caractéristique, Application, pollution, méthodes d'élimination), Electrocoagulation et Adsorption

I.1. INTRODUCTION

Les molécules tensioactives (encore appelées molécules amphiphiles) possèdent deux parties d'affinités opposées. La tête de la molécule est composée d'un groupement d'atomes à caractère hydrophile. La queue de la molécule est composée en général d'une ou plusieurs chaîne(s) aliphatique(s), à caractère hydrophobe. Les tensioactifs sont largement utilisés dans des procédés industriels pour leurs caractéristiques physico-chimiques favorables telles que la détergence, l'écume, les effets d'émulsification, de dispersion et de solubilisation [1,2]. Ce sont des substances chimiques qui se retrouvent dans des effluents de plusieurs industries (textiles, papier, détergents, agroalimentaire, lavage des sols). Les tensioactifs rentrent dans la fabrication de l'après shampoing, antipelliculaires et dans certaines teintures et déodorant. Les tensioactifs sont largement utilisés comme intermédiaire pour étudier des réactions électrochimiques sur la surface de différentes électrodes. Leurs caractères micellaires ont permis de supprimer le maximum d'adsorption de la première étape polarographique à quatre électrons de réduction de nitrobenzène monosubstitué [3]. L'étude de la solubilisation en milieu aqueux des composés organiques tels que le nitro-1 naphthalène et le nitro-9 anthracène en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS) et le cetyltriméthylammonium bromure (KTAB) a été réalisée en observant une solubilité qui dépend de la nature et de la concentration des tensioactifs ainsi que la nature du composé organique lui-même [4]. Les tensioactifs cationiques (exemple le CPB) ont été adsorbés sur des électrodes de carbone vitreux [5] et de platine [6] sur ce dernier le CPB élimine les réactions d'oxydoréduction d'électrode de platine dans une solution neutre et alcaline. Le cetylpyridinium bromure (CPB) est adsorbé sur la bentonite pour l'élimination du chromate, molybdate [7] et le black 5 [8]. Aussi, Zaghouane et al. [9] ont récemment utilisé l'argile organophile (Maghnite) pour éliminer le polychlorophénol actuellement connu comme polluant difficile à éliminer. L'effet inhibiteur de CPC a été étudié dans une solution de HCl 1M sur des électrodes d'acier doux, donnant de bons résultats [10]. Ces applications étendues de tensioactifs ont produit une pollution environnementale générant plusieurs problèmes dans les usines de traitement des eaux usées [11-17]. Les données expérimentales ont montré que les tensioactifs peuvent dégrader des micro-organismes à des concentrations très faibles (1-5 mg/L) [18].

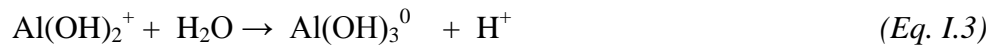
Actuellement, la suppression des tensioactifs à partir des eaux usées devient très importante car elle permet de réduire largement leur impact environnemental. Pour cela, de nombreuses techniques ont été utilisées pour l'élimination des tensioactifs à partir de solutions aqueuses. Parmi elles, la dégradation biologique [19], l'ozonation [20], la coagulation, la flottaison [21,22] et Fenton oxydation [23]. Tous ces processus sont souvent considérés comme des techniques impliquant des coûts élevés et peuvent également être une source de pollution secondaire pour leur utilisation

excessive de produits chimiques [24-26]. Le processus d'adsorption semble être une méthode efficace pour l'élimination des agents tensio-actifs, en particulier dans le cas de faibles concentrations de ces agents. Un certain nombre de systèmes d'adsorption ont été explorés pour l'élimination des tensioactifs utilisant des adsorbants tels que le charbon actif [27-29], les hydroxydes doubles lamellaires [30], la silice [31], les oxydes minéraux, les biomasses naturelles [32], le carbone activé, les déchets granules de caoutchouc [28,33] et l'argile [34-38,7]. Duman et al. [39] ont ainsi discuté le processus d'élimination de CPB en utilisant du charbon granulaire. L'autoxydation catalytique du SDS dans un milieu aqueux réalisée sur un support d'aluminium dopé par des oxydes de Zinc et de Cobalt a donné lieu à la formation de SO_4^{2-} (où HSO_4^-) et CO_2 avec la génération d'ions hydroxyles et l'adsorption de l'oxygène [40]. Le processus de peroxy-électrocoagulation a permis une amélioration de l'oxydation du SDS sur des électrodes de fer en présence du radical hydroxyle (OH^\cdot) [41]. Un processus d'oxydation des surfactants tels que l'alkylbenzène sulfonate (ABS) et l'alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS) dans les eaux usées en présence de sulfate de fer et le peroxyde d'hydrogène a été entrepris par Sheng et al [23]. Les résultats d'élimination de dodécylsulfate de sodium (SDS), cétyltriméthylammonium bromure (KTAB) et Triton X100 (TX-100) à partir d'un milieu aqueux par adsorption sur le shungite ont présenté un rendement très important. Cependant, l'adsorption du SDS et TX-100 apparaît faible sur l'oxyde d'aluminium [42]. Un autre travail a été réalisé sur l'adsorption du SDS sur l'oxyde d'aluminium à différentes valeurs de pH dont les résultats obtenus étaient très promoteurs surtout à pH 4 [43]. L'analyse du SDS a été effectuée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) [43]. Le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) a été adsorbé sur le charbon actif préparé au laboratoire à différentes propriétés physicochimiques et différentes température. Ces travaux ont montré que l'adsorption est spontanée, exothermique et augmente avec la diminution de la température [44]. Coughlin et Ersa ont expliqué le mécanisme d'adsorption des tensioactifs aromatique par des interactions de Van Der Waals de type π - π entre les électrons π d'aromatiques de l'adsorbat et les électrons π délocalisés de l'adsorbant (charbon actif) [29]. Le mécanisme et l'identification d'adsorption de SDS et SDBS sur la sépiolite ont été étudiés par Orhan et al [45]. L'adsorption de CPB a été étudiée sur des particules de la glaise de bentonite pour voir l'effet de la composition de la bentonite sur l'adsorption [46].

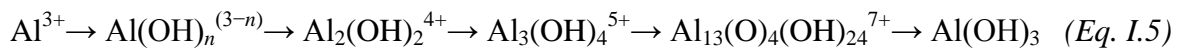
L'électrocoagulation (EC) est une méthode de traitement électrochimique bien connu utilisant des matériaux d'anode soluble, afin de générer des ions métalliques impliqués dans une étape de coagulation [47-51]. Selon Holt et al. [50], l'EC est une combinaison de processus physico-chimiques, y compris l'électrochimie, la coagulation et la flottation. L'EC est une technique efficace dans le traitement d'une grande variété d'effluents comme il a été montré dans des études

récentes [52-55]. Il est souvent souligné que les produits chimiques ne sont pas nécessaires dans l'EC lorsqu'il est appliqué directement dans une station d'épuration. Ce n'est pas tout à fait vrai car les anodes sacrificielles sont consommées dans tous les cas, et parfois un traitement efficace a besoin d'un contrôle du pH [56] et de l'addition d'un électrolyte [57]. Généralement, l'électrolyte n'est plus consommé au cours de l'électrocoagulation, mais il peut jouer un rôle clé dans l'efficacité du traitement [58-61] ou dans la structure de l'alumine électrogénérée [62].

Certains polluants sont résistants à l'électrocoagulation [63]. C'est le cas de composés qui ne sont pas impliqués dans une réaction électrochimique et quand ils ne sont pas adsorbés sur de l'alumine électrogénérée. Pour surmonter ces difficultés, une nouvelle classe d'EC apparaît où des produits chimiques sont utilisés comme aides dans le processus. L'addition d'ozone [64-68], le peroxyde d'hydrogène [68-70], un coagulant chimique [71] ou le kaolin modifié [72] améliore fortement l'électrocoagulation assistée correspondante. Il est intéressant de noter que les ions d'aluminium électrogénérés dans une solution provoquent initialement la naissance de quatre complexes suivant les réactions:



Lorsque la concentration des ions d'aluminium augmente, des espèces polymériques apparaissent suivant les réactions données ci-après [73,74]:



Les espèces monomères (($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) et celles des polymères ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ and $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$) se forment avant la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium solide amorphe [75].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'application de l'électrocoagulation pour l'élimination de bromure de cétypyridinium (CPB) et le dodécylsulfate de sodium (SDS) se trouvant dans un milieu aqueux utilisant des électrodes en aluminium soluble. L'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M a permis d'électrogénérer une suspension solide d'alumine alors qu'une solution neutre de phosphate fournit un solide du type AlPO_4 . C'est un nouvel exemple d'une électrocoagulation chimiquement assistée, où la présence d'ions phosphate améliore fortement la

suppression de cétylpyridinium (CP) à partir de solutions synthétiques. Une étude comparative a été faite sur les deux tensioactifs utilisant des coagulants synthétisés chimiquement au laboratoire. L'alumine modifiée et la maghnite algérienne ont été aussi utilisées pour le même procédé avec une application importante au traitement des solutions de désencrage et à l'élimination du rouge ponceau.

I.2. TENSIOACTIFS

I.2.1. Caractéristiques générales

I.2.1.1. Généralités

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles qui peuvent modifier la tension superficielle entre deux surfaces. Ils présentent deux parties de polarité différentes, une lipophile (apolaire) qui retient les matières grasses et l'autre hydrophile (polaire) miscible avec l'eau. Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interactions de type huile/eau et eau/huile provoquant l'abaissement de l'énergie libre d'interaction. Un agent tensioactif est une molécule qui, même utilisée en faible quantité, modifie d'une manière importante la tension superficielle et en particulier celle de l'eau. Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses industries (textile, cuir, métallurgie, pétrole etc..) et sont présents dans les formulations de produit de consommation courante tels que les détergents, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques etc... Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent.

Un détergent (ou agent de surface, détersif, surfactant) est un composé chimique, généralement issu du pétrole doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. La détergence est un élément d'hygiène fondamental, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes sur les surfaces nettoyées, en particulier la peau, les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas.

Les agents moussants sont caractérisés par la formation de mousse. La dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface.

Les agents mouillants sont responsables du mouillage de solides par des liquides qui correspondent à l'étalement du liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle, les agents mouillants permettent un plus grand étalement du liquide.

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenues dans une solution hydrophile telle que l'eau c'est-à-dire une solution aqueuse de particules en suspension. Ces agents préviennent la floculation des particules ou regroupement en de plus grosses parties, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution.

Un émulsifiant permet de mélanger deux liquides non miscibles, par exemple de l'eau et de l'huile. Un des liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttelettes.

Les tensioactifs sont classés suivant la nature de la partie hydrophile en quatre types:

Les tensioactifs anioniques: la partie hydrophile est chargée négativement.

Les tensioactifs cationiques: la partie hydrophile est chargée positivement.

Les tensioactifs amphotères: la partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative et la charge globale est nulle.

Les tensioactifs non ioniques: la molécule ne comporte aucune charge nette.

Les tensioactifs anioniques libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse. Ils ont une balance Hydrophile/Lipophile (HLB) relativement élevée (8 à 18) car ils ont une tendance hydrophile plus marquée. Ils orientent l'émulsion dans le sens H/E, Huile/Eau (si $HLB > 18$ alors détergent).

Les tensioactifs cationiques libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse. Ils ont les propriétés bactériostatiques et émulsionnantes. Ils ont une affinité avec la kératine chargée négativement et se combinent pour former un film lisse. On les utilise dans les après shampoing, les antipelliculaires, certaines teintures, les déodorants. Ils sont irritants pour la muqueuse oculaire.

Les tensioactifs amphotères, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, libèrent un ion positif et un ion négatif.

- En pH alcalin, ils se comportent comme des anioniques,

- En pH acide, ils se comportent comme des cationiques.

Les tensioactifs amphotères ont une HLB élevée et ils sont donc utilisés comme détergents, mais ils sont moins agressifs que les anioniques donc ils sont recommandés pour les peaux fragiles.

Les tensioactifs non ioniques sont des molécules qui ne comportent aucune charge nette. On dit que c'est l'un des meilleurs détergents. Ces molécules ont une concentration micellaire critique (CMC) faible par rapport aux tensioactifs ioniques. Un agent tensioactif non ionique connu et très

fréquemment utilisé en chimie et en biologie est le Tween (Tween 20, 60, 80...) ou ester de saccharose, il fait partie de la famille des esters de sucre. Ils sont constitués d'un groupement osidique hydrophile et d'une chaînegrasse hydrophobe. Les esters de sucre ont plusieurs avantages en tant que tensioactifs:

- matières premières peu coûteuses et renouvelables
- biodégradabilité complète en aérobiose et en anaérobiose
- molécules ne présentant ni toxicité ni caractère irritant
- absence de goût et d'odeur
- molécule non ionique
- large gamme de structures disponibles

I.2.1.2. Température de Krafft

Le point de Krafft peut être défini comme la température T_k au-dessus de laquelle la solubilité des amphiphiles (tensioactifs) augmente considérablement dans l'eau [76]. La solubilité de l'amphiphile dans l'eau augmente avec la température et elle atteint la concentration micellaire critique à la température de Krafft figure I.1. Lorsque la solubilité sur la courbe est supérieure à la CMC les formes amphiphiles micellaires et l'activité amphiphile de la substance dissoute dans l'eau n'augmente plus. Le point de Krafft est un point triple, car à cette température trois "phases" coexistent [77]: amphiphile solide hydraté, molécules amphiphiles individuelles en solution (monomères) et les molécules amphiphiles impliquées dans des micelles. La valeur de T_k augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de la partie lipophile du tensioactif. Cette température est en fonction du contre ion du tensioactif, ainsi les cations alcalino-terreux donnent des point de Krafft différents: pour le laurylsulfate de sodium, $T_k = 9^\circ\text{C}$ s'il s'agit du sodium. Pour le calcium, le strontium et le baryum T_k est de 50, 64 et 105°C , respectivement.

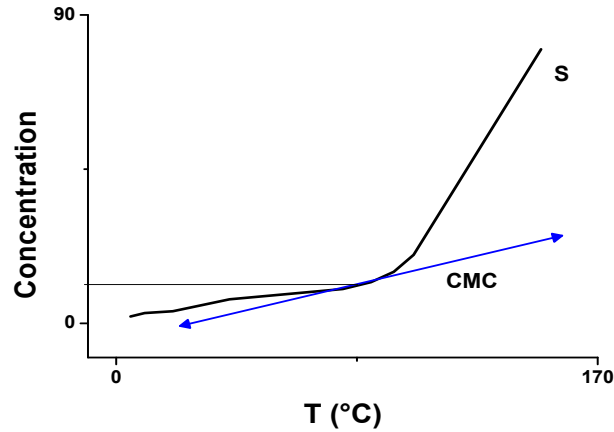


Fig. I.1. Le point de Krafft est la température à laquelle la solubilité de l'amphiphile devient supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC).

I.2.1.3. Concentration micellaire critique

La quantité de tensioactifs a un rôle primordial car en dessous d'un certain seuil les micelles ne se forment pas. Ce seuil est appelé CMC (concentration micellaire critique), il s'agit de la concentration optimum en tensioactifs qui permet la formation de micelles. Au delà de ce seuil, il est inutile d'ajouter des tensioactifs car l'efficacité n'est plus améliorée. La Concentration Micellaire Critique (CMC) peut être déterminée en réalisant la mesure de la tension de surface [78] pour une série de différentes concentrations de tensioactifs. Initialement, pour des concentrations faibles, les molécules de tensioactifs viennent préférentiellement enrichir la surface de l'eau. Pendant cette phase on observe une décroissance linéaire de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactifs. Une fois la valeur de la CMC atteinte, la surface est saturée en tensioactifs et toute augmentation de la concentration n'a aucune incidence sur la tension de surface figure I.2.

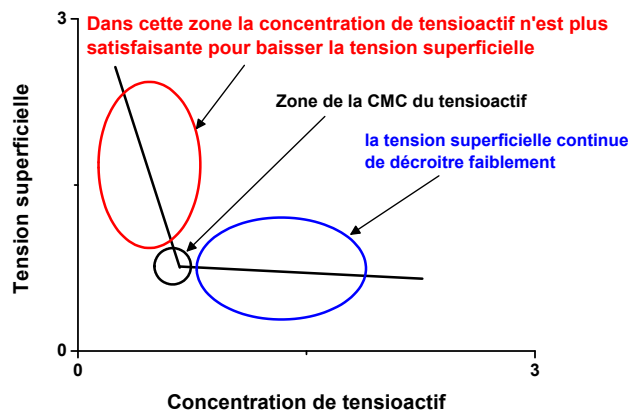


Fig. I.2. Détermination de la CMC d'un tensioactif par mesure de la tension superficielle

La spectrophotométrie UV-Vis figure I.3 [79] et la mesure de la conductivité figure I.4 ont été utilisées pour déterminer la CMC des tensioactifs [38, 80].

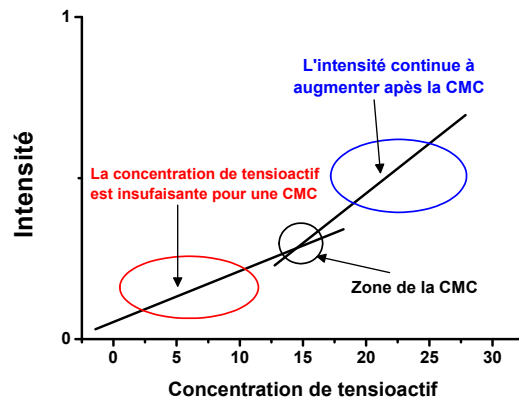


Fig. I.3. Détermination de la CMC d'un tensioactif dans l'eau à 25°C utilisant l'UV-Vis

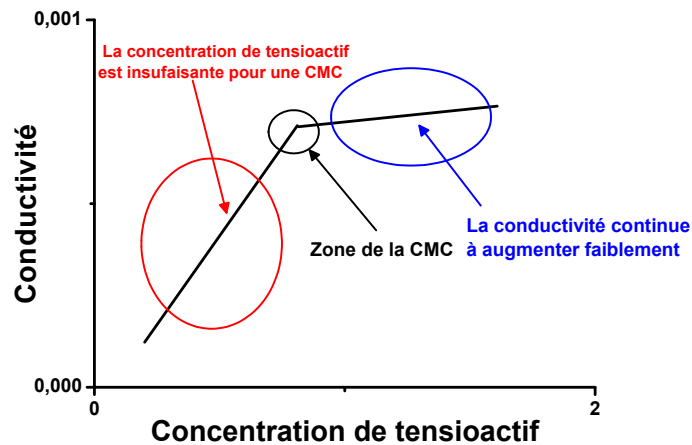


Fig. I.4. Détermination de la CMC d'un tensioactif par mesure de la conductivité dans l'eau à 25°C

I.2.2. Méthodes d'analyse des tensioactifs

Les concentrations des agents de surface dans les effluents domestiques et surtout dans les eaux douces et autres sont relativement faibles par rapport à celles de l'ensemble de la matière organique. Leur dosage nécessite donc des méthodes sensibles et suffisamment sélectives pour éviter les interférences potentielles avec d'autres produits. Les techniques analytiques qui permettent le dosage global d'une famille de tensio-actifs (anioniques, non-ioniques) sont représentés ci-dessous.

I.2.2.1. Les tensioactifs ioniques

Les méthodes d'analyse des tensioactifs anioniques sont regroupées dans les trois principaux types:

- * les méthodes colorimétriques,
- * les méthodes par absorption atomique,
- * les méthodes polarographiques.

I.2.2.1.1. Méthodes colorimétriques

La méthode colorimétrique la plus connue et la plus employée est la méthode au bleu de méthylène. Initialement mise au point par Evans (1950) et Degens et al. (1953) [81] pour l'analyse des effluents d'égout, elle a été améliorée et appliquée aux eaux de rivières par Longwell et Maniece (1955) [82]. Les détergents anioniques forment avec le bleu de méthylène une paire d'ions colorée extractible au chloroforme. Pour éliminer les interférences dues à d'autres substances qui réagissent avec le bleu de méthylène (protéines, acides humiques), l'extrait chloroformique est lavé par une solution acide de bleu de méthylène, il est ensuite dosé par spectrophotométrie (650 nm). La méthode au bleu de méthylène est facile à mettre en œuvre, cependant, elle présente certains inconvénients. Il a ainsi été observé que la réaction de formation du complexe ne se produit plus dès que la partie hydrophobe de la chaîne a subi une dégradation significative.

Ainsi, une chaîne en C8 réagit encore très faiblement alors qu'une chaîne en C6 ne réagit pratiquement plus. Par ailleurs, cette méthode est sensible à la présence de divers produits organiques. Si les sulfures peuvent être éliminés par addition d'eau oxygénée, il n'en est pas de même pour les sulfonates, les sulfates, les phosphates organiques, les phénols, les cyanates et les thiocyanates etc. Ces tensioactifs réagissent avec le bleu de méthylène et contribuent pour donner des résultats par excès. Les amines et d'autres substances chargées positivement telles que les protéines peuvent donner lieu à des résultats par défaut puisqu'elles entrent en compétition avec le bleu de méthylène pour la formation de paires d'ions avec les anioniques. D'autres colorants que le bleu de méthylène ont été utilisés comme, par exemple, l'éthylviolet (Motomizu et al, 1982) [83], la rhodamine B (Rubio-Barroso et al, 1988 a) [84], la safranine-T (Rubio-Barroso et al, 1988 b) [85]. Ces méthodes sont plus sensibles que la méthode au bleu de méthylène, cependant, les interférences n'ont pas été étudiées de manière exhaustive. La comparaison entre les résultats obtenus par ces méthodes et ceux obtenus par une méthode de dosage spécifique serait à entreprendre pour tester la validité de ces méthodes colorimétriques globales.

I.2.2.1.2 Méthodes par absorption atomique

Ce type de méthode fait intervenir la formation de paire d'ions entre l'agent tensioactif anionique et un composé contenant un ion métallique. Après extraction de la paire d'ions par un

solvant organique, le métal complexé est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. La concentration en anionique est déterminée par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée avec un produit standard (Mannoxol OT, dodécyl sulfate de sodium). Deux méthodes ont été notamment mises au point:

La méthode de Le Bihan et Courtot-Coupez repose sur la formation d'une paire d'ions entre l'agent tensioactif et l'orthophénantroline cuivrique; le solvant d'extraction est la méthylisobutylcétone. La précision donnée par les auteurs est de 5 % au niveau de 100 µg/L. La méthode de Gagnon, est fondée sur la formation d'une paire d'ions constituée de l'agent tensio-actif et de la bis-éthylènediamine cuivrique et extractible au chloroforme. La limite de détection est de 0,3µg/L.

I.2.2.1.3 Méthodes polarographiques

Différentes techniques polarographiques permettent de mesurer toutes les substances présentant des propriétés tensioactives en milieu aqueux. Deux méthodes ont été mises au point pour l'analyse des eaux douces et marines. La première est basée sur la suppression en présence de substances tensioactives du maximum polarographique se produisant lors de la réduction d'ions mercuriques en solution aqueuse.

Cette méthode repose sur le fait que les substances tensioactives en solution viennent s'adsorber à l'électrode de mercure, ce qui entraîne une diminution du courant de capacité. Cette diminution est en fonction de l'importance de l'adsorption et donc de la concentration en substances tensioactives de l'échantillon. La calibration est effectuée avec un produit standard.

I.2.2.1.4 Analyse spécifique

La plupart des méthodes d'analyse spécifique ont été mises au point pour le dosage des homologues et des isomères de tensioactifs. Ces méthodes spécifiques sont:

- la chromatographie liquide haute performance (CLHP)
- la chromatographie en phase gazeuse (CPG), souvent associée à la spectrométrie de masse (SM)
- la spectrométrie de masse seule.

I.2.2.2. Les tensioactifs non ioniques

Quatre types de méthodes sont couramment utilisées pour le dosage des non-ioniques:

- les méthodes potentiométriques
- les méthodes colorimétriques
- les méthodes par absorption atomique

- les méthodes polarographiques

I.2.2.2.1. Méthodes potentiométriques

La méthode potentiométrique la plus utilisée pour doser les non-ioniques éthoxylés a été mise au point par Wickbold (1972) [86]. Selon cette technique, les agents de surface non-ioniques sont d'abord concentrés dans l'acétate d'éthyle par entraînement gazeux. L'échantillon aqueux est placé dans un appareil d'extraction et l'acétate d'éthyle est additionné. Les molécules de tensioactif sont alors entraînées de la phase aqueuse vers la phase organique par les bulles d'un courant gazeux arrivant à la base de l'appareil d'extraction. Cette méthode permet de récupérer en moyenne 95 % des tensioactifs non-ioniques [87]. Les molécules de tensioactifs ainsi extraites sont ensuite précipitées par le tétraiodobismuthate de baryum. Après séparation puis dissolution du précipité, la mesure potentiométrique du bismuth présent permet de déterminer la teneur en non-ioniques. La gamme de concentrations mesurables est comprise entre 0,020 et 200 mg/l. Cette méthode est cependant relativement longue et délicate et donc peu applicable en routine.

I.2.2.2.2. Méthodes colorimétriques

La méthode au cobalthiocyanate d'ammonium qui permet de doser les non-ioniques éthoxylés a été le sujet de nombreux travaux. Son principe repose sur la formation d'un complexe entre le cobalthiocyanate d'ammonium et les composés éthoxylés. Ce complexe est extrait par du benzène d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Le benzène a été remplacé par la suite par le dichlorométhane (Mildwisky, 1969) [88] et le dichloroéthane (Sigoillot, 1987) [89]. L'extrait coloré peut être dosé en UV à 320 nm ou, avec moins de sensibilité, dans le visible à 620 nm. Une autre méthode colorimétrique utilisée, comme celle au picrate de potassium (Favretto et al, 1976, 1978) [90] basée sur la propriété des groupements éthoxylés de complexer les cations alcalins (Na^+ et surtout K^+). La molécule de tensioactif acquiert alors une charge positive et elle peut être appariée à un anion comme le picrate. La paire d'ions est ensuite extraite dans un solvant organique et la teneur en picrate est mesurée par son absorbance à 378 nm. Une autre méthode utilisée aussi pour l'analyse des eaux résiduaires est la méthode au réactif iodoioduré (Baleux, 1972) [91]. Elle est basée sur le fait qu'en solution aqueuse, les non-ioniques forment avec le réactif iodoioduré un complexe coloré susceptible d'un dosage spectrophotométrique (500 nm).

I.2.2.2.3 Méthodes par absorption atomique

Une première méthode est basée sur la formation de complexe entre les non-ioniques polyéthoxylés et le cobalthiocyanate d'ammonium, comme la méthode spectrophotométrique précédemment suivi de dosage du cobalt par absorption atomique qui permet de déterminer la concentration en non-ionique [92]. Crisp et al (1979) [23] ont décrit une deuxième méthode

similaire dans laquelle le cobalthiocyanate est remplacé par le zincthiocyanate. Les deux méthodes citées ci-dessus sont suffisamment sensibles pour être appliquées à des eaux naturelles faiblement polluées. Elles répondent cependant aux mêmes critiques quant aux problèmes d'étalonnage et d'interférences que la méthode spectrophotométrique.

I.2.2.2.4. Analyse spécifique

Parmi les non-ioniques, ce sont principalement les alkylphénols éthoxylés (APE) qui ont été analysés de manière spécifique. Les méthodes mises au point se divisent en trois groupes, selon qu'elles sont fondées sur l'utilisation:

- de la chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- de la chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- de la spectrométrie de masse (SM) utilisée seule

I.2.3. Applications industrielles de tensioactifs

Le tween 80 et d'autres tensioactifs non ioniques sont souvent utilisés dans la crème glacée pour protéger les protéines du lait. Ils sont utilisés aussi dans certaines gouttes pour le traitement des yeux. Les tensioactifs sont largement utilisés par les industries de textile comme agents de mouillage, dispersants, émulsifiants et détergents. Les Nonylphénols et le docusta sont utilisés en pharmacie pour traiter la constipation. Ils sont aussi utilisés dans la fabrication des peintures, la production de pâtes de papier et le traitement des métaux. Ils sont aussi appliqués dans les extractions, la production du pétrole, celles de certains produits cosmétiques tels que les shampooings et certains produits de nettoyage domestique. En biochimie, les agents de surface ont permis l'étude de propriétés moléculaires des protéines membranaires et des lipoprotéines, en qualité d'agents solubilisant et comme sondes pour les sites de liaisons hydrophobes [93]. Les propriétés des agents de surface, ainsi que d'autres effets pertinents à l'expérimentation, ont été soigneusement étudiées [94,95]. Les tensioactifs ont contribué avec succès à la purification des récepteurs dans leurs formes actives tels que le neuropeptide récepteur [96] et les récepteurs opiacés [97]. Tous les volorécepteurs complexes et la réaction des centres d'isolation exigent l'utilisation d'un tensioactif, afin de séparer la protéine système du reste de la membrane [98]. Les agents de surfaces ont été utilisés dans l'investigation de dénaturation de la bactériorhodopsin [103] et dans la stabilité thermique des expériences de rhodopsin [99,100]. Les opérations d'échange et d'élimination des tensioactifs liés aux protéines membranaires sont d'une importance cruciale. Elles ont été appliquées avec succès à une grande variété de ces protéines [101,102].

En électrophorèse, diverses techniques nécessitent l'emploi de tensioactifs pour l'identification et la caractérisation des protéines comme par exemple le SDS-PAGE [103]. Les

opérations d'échange d'ions en phase inverse et la technique d'exclusion utilisée en chromatographie en phase liquide haute performance HPLC exigent la présence de tensioactifs pour solubiliser les protéines membranaires et augmenter l'efficacité de séparation [104,105]. En utilisant des tensioactifs à courte chaîne hydrocarbonée, des protéines membranaires ont été cristallisées [106]. D'autres tensioactifs sont également employés en biochimie pour la solubilisation des enzymes dans des solvants apolaires et l'isolement de protéines hydrophobes [107]. Ils sont largement appliqués en pharmacie dans les systèmes auto-émulsionnant qui forment des micro-émulsions huile-eau. Leurs pouvoirs de solubilisation et de dispersant permettent d'améliorer l'absorption orale des molécules lipophiles. Cette forme galénique permet l'augmentation de la biodisponibilité orale du principe actif.

I.3. ELECTROCHIMIE EN PRESENCE DE TENSIOACTIFS

Les études électrochimiques en présence de tensioactifs ont permis une modification de la surface des électrodes par adsorption particulièrement en présence des tensioactifs anionique et cationique. Les électrons libres ou de conduction au sein du métal sont sous l'action d'un champ périodique de forces provenant d'ions fixes au sein d'un réseau symétrique. Lorsqu'une nouvelle surface est générée, les électrons et les ions à la surface subissent des forces asymétriques. Dans le cas de la présence des tensioactifs, la différence de pénétration des cations et des anions dans la couche de surface peut former un dipôle ionique de surface qui génère un potentiel de surface. Cette différence de position envers l'interface est grande lorsqu'un des ions est amphiphile (tensioactif) tels que les tensioactifs cationiques et anioniques. L'ion amphiphile s'adsorbe en monocouche à la surface et génère donc un potentiel de surface important [108].

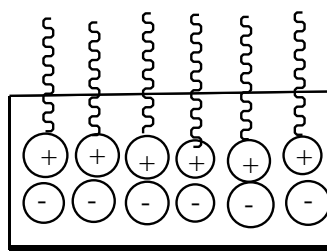


Fig. I.5. Adsorption de tensioactifs cationiques induisant un potentiel de surface négatif.

I.3.1. Etudes voltamétriques

Le cation pyridinium (complexe de porphyrine substitué) est réductible dans un milieu organique en donnant naissance à un radical neutre sur une électrode de platine vers un potentiel de -0.76V/ECS [109]. Le pyridinium substitué par un alkyl se réduit avec un transfert mono-électronique donnant un dihydropyridyl radical dans un milieu acide, on obtient un pyridinium

substitué par un alkyl avec deux doubles liaisons à l'intérieur du cycle. Avec le radical dihydropyridyl on peut avoir la dimérisation [109] suivant le schéma donné ci-dessous.

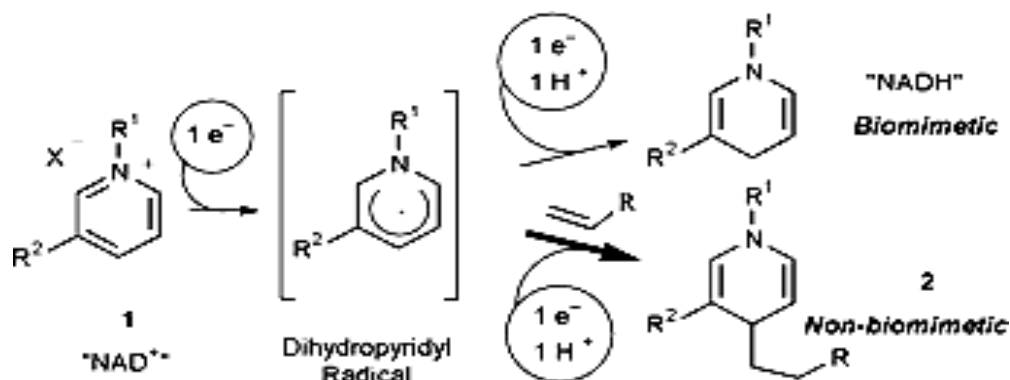


Fig. I.6. Réduction électrochimique de tensioactif cationique.

Le pyridinium peut être réduit en présence de sels d'ammonium à des potentiels plus faibles donnant la pyridine [110]. Le mécanisme de réduction de bromure de cétalpyridinium a été proposé par Baizhao Zeng et al [111]. L'échange d'un électron permet d'avoir un radical dihydrocétalpyridinium qui à son tour peut donner un dimère à travers une réaction irréversible ou un anion dihydrocétalpyridinium suivi d'une protonation suivant la réaction ci-dessous:

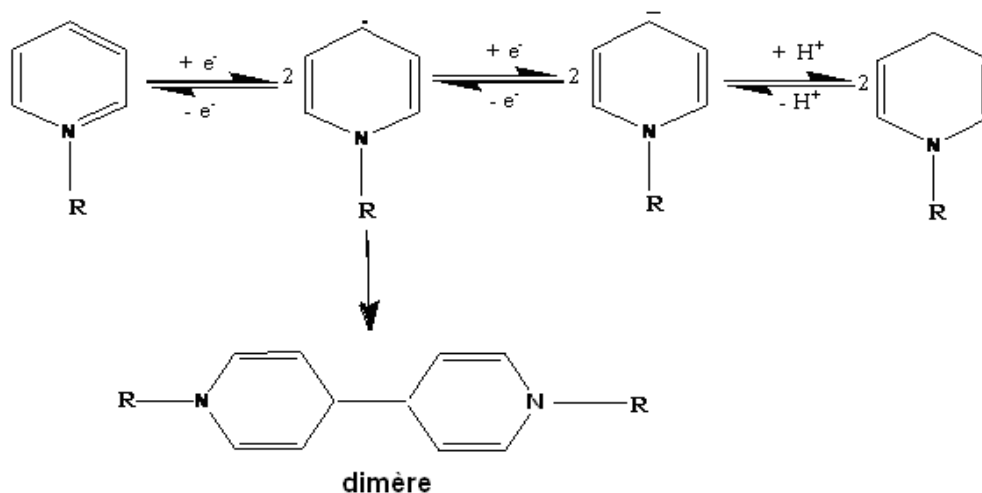


Fig. I.7. Mécanisme de réduction électrochimique de tensioactifs cationiques.

L'autoxydation catalytique du SDS [40] et l'utilisation de peroxy-électrocoagulation dans un milieu aqueux a permis l'amélioration de l'oxydation du SDS en présence du radical hydroxyle (OH[•]) et du groupe époxyde (OC⁻) (comme cités dans l'introduction) [41]. D'autres oxydations ont été entreprises par Sheng et al [23] (comme citées en introduction) en étudiant l'effet du pH et la

quantité de sulfate de fer et de peroxyde d'hydrogène utilisé. Cela signifie que l'oxydation des tensioactifs est difficile en absence d'un catalyseur.

I.3.2. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique très proche de la coagulation floculation; elle permet d'électrogénérer des espèces par électrolyse en solution utilisant des électrodes solubles comme l'aluminium ou le Fer. Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain réalisé en 1880 par Webster [112] qui a utilisé des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. Bollina (1947) [113] a réalisé une comparaison économique des deux procédés et estimé que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes. C'est ainsi que Sadek (1970) [114] a proposé un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par électrocoagulation. Strokach (1975) [115] en URSS, a évoqué divers électrocoagulateurs permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. Vik (1984) [116] a réalisé un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques. Xu et al. (2002) [117] a employé le procédé d'électrocoagulation pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés: agroalimentaire [118], semi-conducteurs [119], textile [120].....). En (2010), Aoudjehane et al [121] ont traité par EC la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe algérienne et à travers cette étude plusieurs paramètres ont été abordés. Un travail récent a été réalisé par Zhang et al (2013) [122] pour l'élimination des phosphates à partir des eaux rurales par EC en utilisant de l'énergie solaire.

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules

chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). La figure I.8 présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

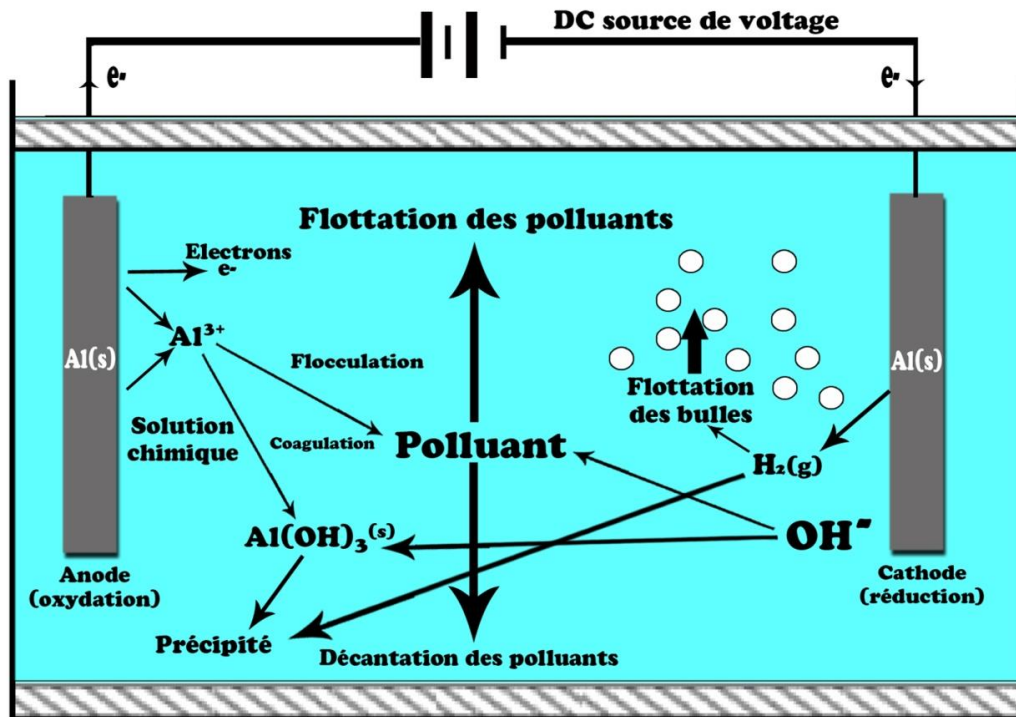


Fig. I.8: Schéma du principe de l'électrocoagulation

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de grilles, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux largement utilisés sont le fer et l'aluminium [123]. Les principales réactions obtenues avec les électrodes aluminium dans un réacteur d'électrocoagulation sont:

- A l'anode, l'oxydation du métal,



- La formation de l'hydrogène :



- A la cathode, la réduction de l'eau,



La masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I imposé peut être déterminée, en utilisant la loi de Faraday (Eq. I.9):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (\text{Eq. I.9})$$

Avec:

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g)

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Le rendement faradique pour la dissolution du métal (Al dans notre cas), est égal au rapport entre les quantités réelles de fer dissous et celles prévues par la loi de Faraday. Cette efficacité de courant (EC) est le rapport de la masse expérimentale de l'électrode consommée (Al_{exp}) avec la masse théorique (Al_{the}), donnée par la loi de Faraday (Eq. I.9). Elle est définie par la relation suivante:

$$EC (\%) = (Al_{\text{exp}}/Al_{\text{the}}) 100 \quad (\text{Eq. I.10})$$

Lorsqu'il s'agit d'électrodes d'aluminium à de faibles valeurs de pH, l'aluminium est pratiquement à l'état ionique trivalent Al^{3+} . Lorsque le pH augmente, Al^{3+} se combine avec les ions OH^- pour donner successivement les espèces ioniques $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_4^-$ (Eq. I.1,2,4). La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle pour les pH entre 6 et 7. Au-delà, elle augmente grâce à la formation des ions $Al(OH)_4^-$. Les cations Al^{3+} réagissent avec les molécules d'eau et différents anions Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , des silices, des matières organiques. Les constantes d'équilibre K des réactions avec l'eau, permettent de tracer le diagramme de répartition des espèces monomères, amorphes et solides de l'aluminium en fonction du pH figure I-9. Plusieurs autres formes d'aluminium sont susceptibles d'exister par polymérisation et hydrolyse.

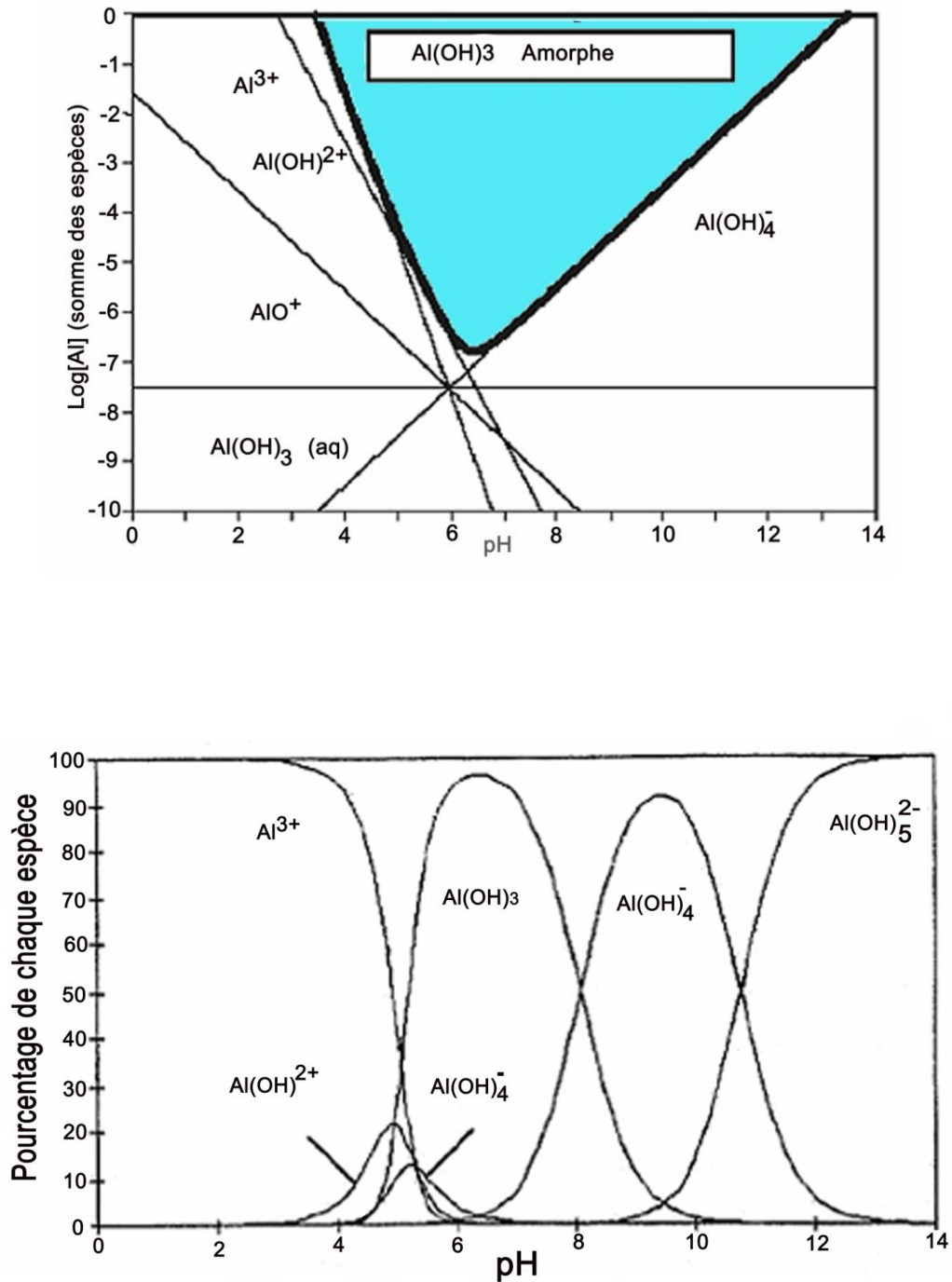


Fig. I.9. Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [124].

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles possédant un groupe hydrophile et un groupe lipophile ce qui leur donne une tendance à s'adsorber aux interfaces. Une étude de réduction de concentration de tensioactifs tels que le Tween 20 et le Tween 60 par électrofloculation dans une cellule munie d'électrode en acier a été faite par Moulai et al [125]. Cette méthode consiste à produire par électrolyse de la solution à traiter, des microbulles de gaz plus fines et nombreuses permettant ainsi d'adsorber des tensioactifs à l'interface gaz-liquide par augmentation de l'aire

superficielle formée par les bulles. L'emploi de l'électrocoagulation pour l'élimination des tensioactifs n'a pas été sollicité à notre connaissance.

I.4. ARGILES

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ce qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité. Il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [126]. En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature et en particulier en Algérie, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [127]. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau.

L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche, se rétracte et se casse par des fentes de retrait [127].

I.4.1. Types d'argiles

- **Les argiles cationiques:** Elles sont répandues dans la nature, utilisées dans la fabrication de brique de céramiques de ciments. Elles entrent aussi dans l'élaboration de certains médicaments [128].
- **Les argiles anioniques:** elles sont plus rares dans la nature mais synthétisables au laboratoire. Elles présentent les mêmes caractéristiques que l'argile cationique ainsi que la propriété d'adsorber quelque cations et anion tout en les retenant dans certaines conditions d'échange [128].

I.4.2. Structure de l'argile

Les argiles sont des silicates possédant un réseau cristallin résultant essentiellement de l'arrangement de deux motifs structuraux, d'une part le motif tétraédrique formé de quatre atomes

d'oxygène centré soit sur l'alumine, soit sur le silicium, d'autre part le motif octaédrique dont les sommets sont constitués par six atomes d'oxygène. Certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène (groupements hydroxyde). Le centre de ce motif est occupé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Mg^{2+}). Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes d'oxygène et d'hydroxyde mises en commun:

- Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qui forment des couches tétraédriques T.
- Les octaèdres $[\text{AlO}_6]^{3-}$ ou $[\text{MgO}_6]^{4-}$ dont certains oxygènes peuvent être remplacés par OH^- et qui forment des couches octaédriques O [129].

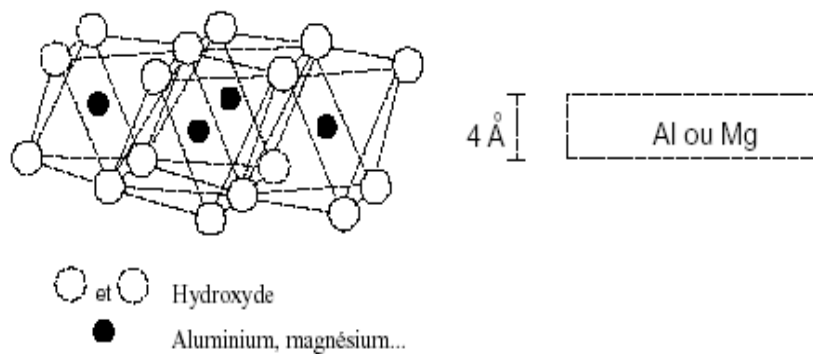


Fig. I.10. Couche octaédrique [134]

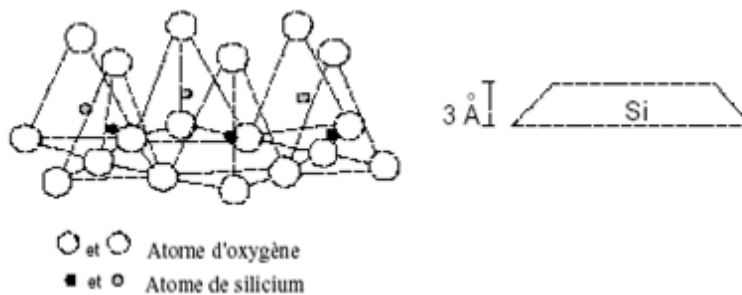


Fig. I.11. Couche tétraédrique [134].

I.4.3. Classification des argiles

Les argiles sont des phyllosilicates constitués de feuillets empilés parallèlement les uns sur les autres par des translations ou des rotations. Les feuillets sont constitués soit d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ou bien d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. Les argiles ont été classées en fonction de l'épaisseur et des propriétés physiques des feuillets qui sont de trois familles [130].

I.4.3.1. Famille des kaolins ou TO (1/1)

La formule de base de la kaolinite est $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. Les feuillets sont fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles. Les possibilités de gonflement et le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur [130]. Les deux feuillets élémentaires sont séparés par une distance réticulaire notée d_{001} de 7 Å approximativement.

I.4.3.2. Famille des Smectites TOT (2/1)

La caractérisation principale de cette famille réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (TOT), et la distance interfoliaire est de 10 Å approximativement.

I.4.3.2.1. La montmorillonite (MT):

Les montmorillonites sont des minéraux proches des micas, dont les liaisons entre les feuillets sont affaiblies [130]. Les montmorillonites ont des capacités de liaison quinze fois supérieures à celle de la kaolinite. La formule structurale est la suivante: $\text{Si}_4\text{O}_{14}[\text{Al}_{(2-x)}(\text{OH})]\text{CE}_x\text{nH}_2\text{O}$. Les particules de la montmorillonite possèdent une structure épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 0.1 µm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d , régie par les forces de Van Der Waals [131].

Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante (700 m²/g). Ce phénomène génère alors des charges négatives au cœur du feuillet qui sont contre balancées par des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Ca^{2+} , ...) logés dans l'espace interfoliaire. Ces ions confèrent un caractère hydrophile à la montmorillonite [131]. La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (még/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de la bordure de feuillets. La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaire sont

inéchangeables dans les micas, en présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [132].

I.4.3.2.2. L'illite: Les illites sont des micas fins dont les espaces interfoliaire ne sont pas saturés par les ions potassium [130]. Sa formule est $KAl_2(AlSiO_{10})(OH)_2$, les feuillets élémentaire sont composés d'une couche d'alumine (octaédrique) comprise entre deux couches de silice (tétraédrique), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la primaire. Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène.

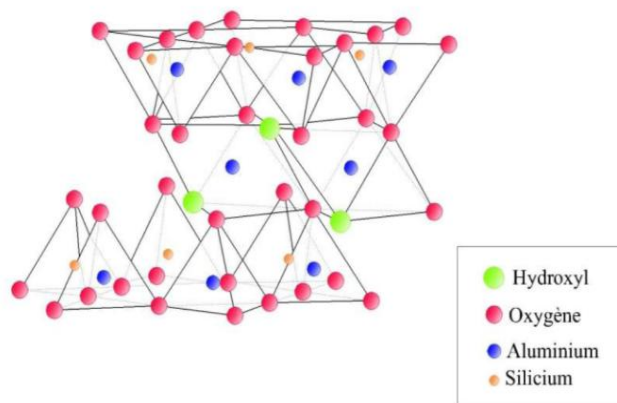


Fig. I.12. Structure de l'illite [130].

I.4.3.3. Famille des chlorites (2/1/1)

Dans ce cas, la structure est de type 2:1 avec une couche additionnelle soit de brucite soit de gibbsite occupant l'espace interfoliaire [133].

I.5. ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption peut être défini comme un processus de partage du polluant entre la solution et le matériau. Plusieurs études ont montré que l'efficacité de l'adsorption dépend non seulement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé, mais aussi de celles du polluant et de la solution Dabrowski A. et al. (2005) [134]. Cette efficacité d'adsorption peut être évaluée en réalisant les cinétiques et les isothermes d'adsorption.

I.5.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique d'adsorption permet d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. Elle permet aussi d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus

d'adsorption. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant.

I.5.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'ensemble de la littérature sur la cinétique d'adsorption considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores, comprend cinétiquement quatre étapes importantes, sans exclure le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité:

1- La première étape correspond au transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant (CA).

2- La deuxième étape comprend le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.

3- La troisième étape est la diffusion des solutés à l'intérieur des pores.

4- La quatrième étape correspond à l'arrivée des solutés sur la surface interne de l'adsorbant.

I.5.1.1.1. Modèle de pseudo premier ordre

Lagergren (1898) [135] a présenté l'équation de la vitesse de pseudo premier ordre pour décrire le processus de la cinétique d'adsorption du système liquide-solide. Elle peut être présentée comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. I.11})$$

où:

k_1 : est la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

q_e : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol/g).

q_t : la capacité d'adsorption au temps t (mmol/g) et t le temps (mn).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. I.12})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq. I.13})$$

En traçant $\log (q_e - q_t)$ en fonction de t , on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

I.5.1.1.2. Modèle de pseudo second ordre

La vitesse de la réaction d'adsorption de pseudo-second ordre dépend de la quantité de soluté adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-second est représenté sous la forme suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I.14})$$

où

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption g/mmol.mn.

q_t : quantité adsorbée au temps t en mmol/g.

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en mmol/g.

t : temps de contact en minute.

Après intégration on obtient:

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad (\text{Eq. I.15})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne [136]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. I.16})$$

En traçant t/q_t en fonction de t , on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

q_e et q_t sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et au temps t .

k_1 , k_2 sont respectivement la constante de vitesse du premier ordre et de deuxième ordre.

I.5.1.1.3. Modèle d'Elovich

L'équation qui représente ce modèle est donnée par l'expression suivante [137]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{Eq. I.17})$$

où α est la vitesse initiale d'adsorption en mmol/g.mn et β est la constante de vitesse de désorption (mmol/g.mn). Pour simplifier l'équation, on suppose que $t \ll \alpha / \beta$ et en appliquant les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Eq. I.18})$$

En traçant $q_t = f(\ln t)$, on peut déterminer les valeurs de α et β .

I.5.1.1.4. Modèle de diffusion intraparticulaire

L'équation qui décrit ce modèle est la suivante:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. I.19})$$

où

k_p est la constante de la diffusion intraparticulaire (mmol/g mn).

C : est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. Elle représente l'épaisseur de la couche limite. En traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$, on peut déterminer la constante k_p et l'épaisseur de la couche limite C .

I.5.2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption relie la quantité q_e d'une espèce adsorbée par unité de surface, de masse ou de volume d'adsorbant à la concentration C_e de cette espèce en solution à l'équilibre. Elle présente la réponse globale de l'adsorbant à la présence de l'adsorbat. Les conditions à respecter pour réaliser une isotherme d'adsorption se résument à:

- l'équilibre doit être atteint, d'où l'importance d'étudier la cinétique de sorption avant de tracer l'isotherme.
- les paramètres physico-chimiques doivent être maintenus constants, notamment la température et le pH, la force ionique étant fixée au départ. La notion d'équilibre ne doit pas occulter l'aspect dynamique du phénomène d'adsorption: l'équilibre est établi quand la quantité instantanée de soluté qui s'adsorbe est égale à la quantité instantanée de soluté désorbée.

L'équation d'une isotherme d'adsorption ne comporte aucune supposition directe quant au mode de liaison impliqué entre l'adsorbant et la surface, c'est une approche phénoménologique. L'allure générale de l'isotherme ou l'équation utilisée pour la décrire permet la classification de ces isothermes. IUPAC a établi une classification des isothermes d'adsorption physiques avec une nomenclature qui utilise les désignations (type I) à (type VI), (figure I.8) fondée sur l'allure générale des isothermes. Les bases théoriques pour la classification des isothermes d'adsorption de solutés en solution diluée ont été posées par Giles et al. (1960) [138]. Selon leur pente initiale, ces auteurs distinguent quatre grandes catégories d'isothermes (figure I.9).

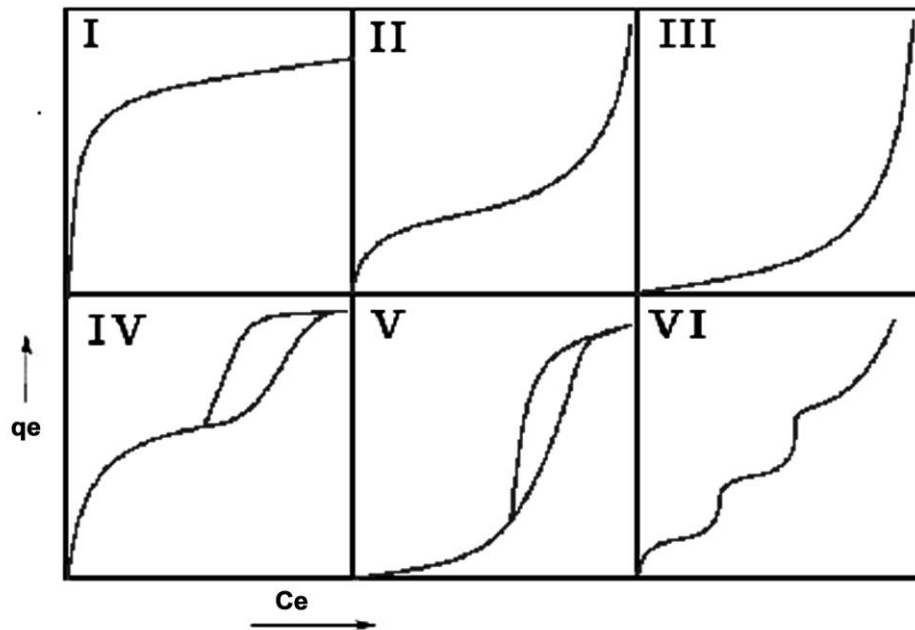


Fig. I.12. Forme générale des isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC.

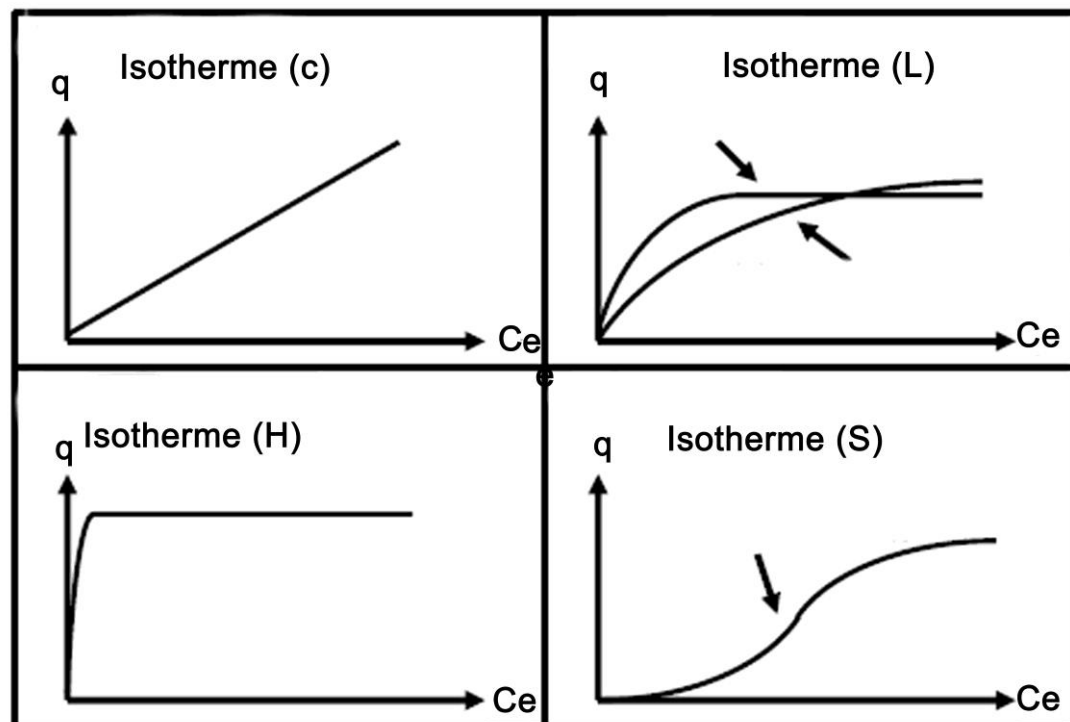


Fig. I.13. Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al, 1960) [138].

Une isotherme de type C est linéaire, une isotherme de type (L) est une isotherme classique de type Langmuir. Une isotherme de type (H) est un cas particulier de l'isotherme de type (L) caractérisée par une très forte affinité et pour laquelle la surface est rapidement saturée. Une isotherme de type (S) présente un point d'inflexion, ce qui signale un processus avec au moins deux mécanismes. L'enthalpie d'adsorption sur la surface nue est faible mais augmente dès qu'une certaine quantité d'adsorbat est fixée.

I.5.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après.

I.5.3.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est basé sur l'hypothèse que l'adsorption maximale correspond à une monocouche de molécules de soluté saturé sur la surface d'adsorbant. Par conséquent, ce modèle d'isotherme a été choisi pour l'estimation de la q_{max} (capacité maximale d'adsorption) correspondant à la formation d'une monocouche complète sur la surface adsorbante. L'équation de l'isotherme est donnée comme suit [139]:

$$q_e = K_L q_{max} \frac{C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (Eq. I.20)$$

q_{max} est la quantité maximale pour former la monocouche

K_L la constante de Langmuir

I.5.3.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique qui suppose que la surface d'adsorption devient hétérogène au cours du processus d'adsorption. L'isotherme de Freundlich est exprimée par l'équation suivante [140]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (Eq. I.21)$$

où

K_F est une constante pour le système relative à l'énergie de la liaison, elle peut être définie comme le coefficient d'adsorption ou de distribution et elle représente la quantité de CPB adsorbé sur l'adsorbant pour une concentration d'équilibre.

$1/n$ indique l'intensité d'adsorption du CPB sur l'absorbant ou sur la surface hétérogène, qui devient plus hétérogène lorsque la valeur de $1/n$ se rapproche de zéro. Une valeur de $1/n$ inférieure à 1

indique une isotherme de Langmuir normale, tandis que $1/n$ supérieur à 1 indique une adsorption coopérative.

I.5.3.3. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson [141] est également une isotherme empirique intégrant trois paramètres. Il combine des éléments d'équations à la fois de Langmuir et de Freundlich, et le mécanisme d'adsorption est un hybride et ne suit pas une adsorption d'une monocouche idéale:

$$q_e = \frac{A C_e}{(1+B(C_e^g))} \quad (\text{Eq. I.22})$$

Où:

A représente la constante de l'isotherme de Redlich-Peterson en (L/mmol), B est également une constante comportant une unité de (L/mg)^g, et g est un exposant qui est compris entre 0 et 1. Ce est la concentration à l'équilibre de la phase liquide de l'adsorbat (mmol/L) et q_e est la quantité de l'adsorbat à l'équilibre sur une quantité de l'adsorbant (mmol/g). A des hautes concentrations en phase liquide de l'adsorbat, l'équation de Redlich-Peterson (Eq. I.20) se réduit à l'équation de Freundlich, à savoir:

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{1-g} \quad (\text{Eq. I.23})$$

où A/B et $(1 - g)$ représentent, respectivement, les paramètres de K_F et de $1/n$ du modèle de Freundlich. Pour $g = 1$, (Eq. I.20) se réduit à l'équation de Langmuir, $K_L = B$ qui est la constante d'adsorption de Langmuir en (L/mmol) liée à l'énergie d'adsorption et $A = K_L q_{\max}$, où q_{\max} est la capacité maximale d'adsorption de Langmuir de l'adsorbant en (mmol/g).

I.5.3.4. Modèle de Sips (Koble-Corrigan)

Le modèle de Sips (SIPS, 1948) [142] parfois appelé (Koble-Corrigan) est peu cité. Il est généralement mieux validé quand $n > 1$ et avec la forme suivante:

$$q_e = q_{\max} (K_L \cdot C_e)^n / (1 + (K_L \cdot C_e)^n) \quad (\text{Eq. I.24})$$

où q_{\max} (mg/g ou mmol/g) est la capacité maximale d'adsorption pour la monocouche, $K_L((L/mg)^n)$ est la constante d'isotherme de Sips qui représente l'énergie d'adsorption et n est la constante empirique. La valeur de K_s , q_{\max} et n peuvent être obtenus par régression non linéaire. Il est possible de retrouver son expression en appliquant la loi d'action de masse, comme pour l'expression de Langmuir dont il est issu, mais en considérant que n molécules de soluté sont adsorbées par site, ce qui revient à écrire que la stoechiométrie de la réaction d'adsorption est de (n)

molécules de soluté pour un site libre sur l'adsorbant. Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la valeur de n est plutôt supérieure à 1.

I.6. CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre bien que les tensioactifs n'ont pas été étudiés par électrocoagulation utilisant des électrodes solubles. L'élimination des tensioactifs sur le phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement ou électrochimiquement n'a également pas été abordée. L'élimination de bromure de cétylpyridinium n'a pas été étudiée ni sur l'alumine ni sur le phosphate d'aluminium et non plus sur une alumine modifiée. La maghnite algérienne n'a pas été utilisée comme procédé d'élimination de CPB ainsi l'organophile formé n'a pas été utilisé pour le traitement des solutions de désencrage. C'est dans ce contexte, que vient notre contribution sur le traitement de deux tensioactifs différents par électrocoagulation sur des électrodes solubles et sur des coagulants chimiques ainsi que sur la maghnite. L'organophile formé est appliqué au traitement d'une solution de désencrage et à l'élimination du rouge ponceau.

I.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. J. Lawrence, G. D. Ress, Microemulsion-based media as novel drug delivery systems, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 45 (2000) 89-121.
- [2] E. Sabah, M. Turan, M. S. Celik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid and heat-activated sepiolites, *Water Res.* 36 (2002) 3957-3964.
- [3] S. Bencheikh, A. M. Martre, G. Mousset, P. Pouillen, Influence du milieu micellaire à pH neutre et basique sur les comportements électrochimique et spectroscopique (RPE et UV) de nitrobenzènes monosubstitués, *Bulletin de la Société chimique de France*, N°11-12 (1984) 329-335.
- [4] M. Verniette, P. Pouillen, P. Martinet, Etude de la solubilisation du nitro-1 naphthalène et du nitro-9 anthracène, *Bulletin de la Société chimique de France*, N° 5-6 (1984) 141-144.
- [5] S. Dong, Yongchun, and G. Cheng, Investigation of Cetylpyridinium Bromide Adsorption at a glassy Carbon Electrode Surface by Spectroelectrochemistry with a Long Optical Path Length Thin-Layer Cell, *Langmuir*, 7 (1991) 389-393.
- [6] V. Birss, K. Dang, E. J.. Wong, P.C. R. Wong, Adsorption of quaternary pyridinium compound at Pt electrodes in neutral and weakly alkaline solutions, *J. Electroanal. Chemistry* 67-79 (2003) 550-551.
- [7] A. A. Atia, Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Applied Clay Sci.*, 41 (2008) 73-84.
- [8] H-D. Choi, M-C. Shin, D-H. Kim, C-S. Jeon, K. Baek, Removal characteristics of reactive black 5 using surfactant-modified activated carbon, *Desalination*. 223 (2007) 290-298.
- [9] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution, *Adv. Powder Technol.* 22 (2011) 735-740.
- [10] A. Kumar, Inhibiting effect of cetyl pyridinium chloride (CPC) on the corrosion of mild steel in acidic medium, *Int. J. Phys. Sci.* 3 (2008) 140-143.
- [11] L. O. Odokuma, G. C. Okpokwasili, Seasonal influences of the organic pollution monitoring of the new calaber river, Nigeria, *Environ. Monit. Assess.* 45 (1997) 43-57.

- [12] M. A. Daley, C. L. Mangun, J. A. Debarr, S. Riha, A. A. Lizzio, G. L. Donnals, Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibres (ACFS), *Carbon*, 35 (1997) 411-417.
- [13] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study, *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 254 (2005) 165-171.
- [14] T. Cserhati, E. Forgacs, G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environ. Int.* 28 (2002) 337– 348.
- [15] G.Naecz-Jawecki, E.Grabinska-Sota, P. Narkiewicz, The toxicity of cationic surfactants in four bioassays, *Ecotoxicology. Environ. Safety*, 54 (2003) 87–91.
- [16] J. Hrenovic, T. Ivankovic, Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture, *Central European J. Biol.* 2 (2007) 405-414.
- [17] M. Farréa, M.-J. Garcia, L. Tirapu, A. Ginebreda, D. Barceló, Wastewater toxicity screening of non-ionic surfactants by Toxalert and Microtox bioluminescence inhibition assays, *Anal. Chim. Acta.* 427 (2001) 181–189.
- [18] J. Falbe, *Surfactant in consumer products: theory, technology and application*, (1986), Verlagsgesellschaft Vor, Munich. Chap. 8-9.
- [19] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.
- [20] X. Chen, M. Farber, Y. Gao, I. Kulaots, E.M. Suuberg, R. H. Hurt, Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces, *Carbon*, 41 (2003) 1489–1500.
- [21] G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice, Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 297-303.
- [22] A. Flilissa, A Darchen, P. Méleard, Selective removal of dodecyl sulfate during electrolysis with aluminum electrodes, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 6719-6728.
- [23] S.H. Lin, C. M. Lin, H.G. Leu, Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.* 33 (1999) 1735-1741.

- [24] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Asp.* (2005) 254-165.
- [25] A. Rozzi, M. Antonelli, C. Angeretti, Removal of non ionic surfactants used in the tannery by an adsorbent resin. In: *Proceedings of the CIWEM Conference Wastewater Treatment: Standards and Technologies to Meet the Challenge of the 21st Century*, Leeds, UK, 2002, 4-6.
- [26] S.P. Wu, P. Pendleton, Adsorption of anionic surfactants by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity, *J. Colloid Interf. Sci.* 243 (2001) 306-315.
- [27] C. A. Basar, A. Karagunduz, A.Cakici, B. Keskinler, Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration, *Water Res.* 38 (2004) 2117–2124.
- [28] G. Sandeep, P. Anjali, K.G. Pranab, Performance of waste activated carbon as a low-cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment, *J. Environ. Sci. Heal - Part A. Toxic/Hazardous Sub. Environ. Eng.* 38 (2003) 381-397.
- [29] R. W. Coughlin, F. S. Erza, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968) 291-297.
- [30] P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, J. B. Valim, Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. *J. Colloid Interf. Sci.* 229 (2000) 346-352.
- [31] R. Atkin, V.S.J. Craig, S. Biggs, Adsorption Kinetics and structural arrangements of cetylpyridinium bromide at the silica-aqueous interface, *Langmuir*, 17, (2001) 6155-6163.
- [32] W. Brown, J. X. Zhao, Adsorption of sodium dodecylsulfate on polystyrene latex particle using dynamic light scattering and zeta potential measurements, *Macromolecules.* 26 (1993) 2711-2715.
- [33] D. P. Paritosh, P. Anjali, B. Manas, Adsorption of anionic surfactant by a low- cost adsorbent, *J. Environ. Sci. and Health - Part A Toxic/Hazardous Sub. Environ. Eng.* 37 (2002) 925-938.
- [34] S.R. Taffarel, J. Rubio, Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB, *Miner. Eng.* 23 (2010) 771–779.
- [35] A. G. Espantaleon, J. A. Nieto, M. Fernandez, A. Marsal, Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters, *Appl. Clay Sci.* 24 (2003) 105–110.
- [36] O. Ozdemir, M. Cinar, E. Sabah, F. Arslan, M. Sabri. Celik, Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 625–632.

- [37] L. Zhu, J. Ma, Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 503–509.
- [38] M. Ghiaci, R. J. Kalbasi, H. Khani, A. Abbaspur, H. Shariatmadari, Free-energy of adsorption of a cationic surfactant onto Na-bentonite (Iran): inspection of adsorption layer by X-ray spectroscopy, *J. Chem. Thermodynamics* 36 (2004) 707–713.
- [39] O. Duman, E. Ayranci, Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 359–367.
- [40] K. Usman, A.A. Adissina, F.P. Lucien, T.D. Waite, Kinetics of the autoxidation of sodium dodecyl sulfate catalyzed by alumina-supported Co-Zn composite: Novel reactor engineering for the new millennium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5095-5101.
- [41] Yuksel, I. A. Sengil, M. Ozacar, The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method, *Chem. Eng. J.* 152 (2009).347– 353.
- [42] V. Alisa, M. A. Parfenova, A. A. Fedorova, Adsorption of micelle forming and no-micelle forming surfactants on the adsorbents of different nature, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 306 (2007) 68-74.
- [43] C. Lin Lee, Jiu-Chang Lee, Treatment of solutions with binary solutes using an admicellar enhanced CSTR background solute effect, *Chemosphere* 47 (2002) 277-282.
- [44] L. M. Cotoruelo, M. D. Marques, J. Rodriguez-Mirasol, Juan J. Roodriguez, T. Cordero, Lignin-based activated carbons for adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate: equilibrium and kinetic studies, *J. colloid Interf. Sci.* 332 (2009) 39-45.
- [45] O. Ozdemir, M. Cinar, E. Sabah, F. Arslan, M.S. Celik, Adsorption of anionic surfactants onto Sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 625-632.
- [46] N. Oztekin, S. Isci, F. B. Erim, N. Gungor, Effect of the adsorption of cetylpyridinium bromide on the flow behaviour of bentonite dispersions, *Materials Letters*, 57 (2002) 684-688.
- [47] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) – science and applications, *J. Hazard. Mater.* B84 (2001) 29-41.

- [48] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* B114 (2004) 199-210.
- [49] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11-41.
- [50] P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere*, 59 (2005) 355–367.
- [51] H. Liu, X. Zhao, J. Qu, Electrocoagulation in water treatment in C. Comninellis, G. Chen (Eds), *Electrochemistry for the Environment*, Springer (2010) 245-262.
- [52] M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1663–1679.
- [53] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [54] V. Khandegar, A.K. Saroha, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review, *J. Environ. Manage.* 128 (2013) 949-963.
- [55] I. Kabdasli, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci, O; Tunay, Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews*, 1 (2012) 2-45.
- [56] P. Canizares, C. Jimenez, F. Martinez, M.A. Rodrigo, C. Saez, The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 158-164.
- [57] M. Mechelhoff, G.H. Kelsall, N.J.D. Graham, Electrochemical behavior of aluminium in electrocoagulation processes, *Chem. Eng. Sci.* 95 (2013) 301-3012.
- [58] J.L. Trompette, H. Vergnes, On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1282–1288.
- [59] K. Mansouri, K. Ibrik, N. Bensalah, A. Abdel-Wahab, Anodic dissolution of pure aluminum during electrocoagulation process: influence of supporting electrolyte, initial pH, and current density, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13362-13372.

- [60] C.J. Izquierdo, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.P. Leclerc, G. Valentin, F. Lopicque, Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation, *Desalination*, 255 (2010) 15-20.
- [61] Y.S. Yildiz, A.S. Koparal, B. Keskinler, Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 63-72.
- [62] E. Tchomgui-Kamga, N. Audebrand, A. Darchen, Effect of co-existing ions during the preparation of alumina by electrolysis with soluble aluminum electrodes: structure and defluoridation activity of electro-synthesized adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 254-255 (2013) 125-133.
- [63] H.A. Moreno-Casillas, D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson, Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 204-211.
- [64] S. Song, Z. He, J. Qiu, L. Xu, J. Chen, Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: an investigation of the effect of operational parameters, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 238-245.
- [65] S. Song, J. Yao, Z. He, J. Qiu, J. Chen, Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 204-210.
- [66] M. Hernandez-Ortega, T. Ponziak, C. Barrera-Diaz, M.A. Rodrigo, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, Use of a combined electrocoagulation-ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater, *Desalination*, 250 (2010) 144-149.
- [67] P. Asaithambi, M. Susree, R. Saravanathamizhan, M. Matheswaran, Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent, *Desalination*, 297 (2012) 1-7.
- [68] F. Kirzhner, Y. Zimmels, Y. Shraiber, Combined treatment of highly contaminated winery wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 38-44.
- [69] C. Barrera-Diaz, B. Bilyeu, G. Roa-Morales, P. Balderas-Hernandez, A comparison of iron and aluminium electrodes in hydrogen peroxide-assisted electrocoagulation of organic pollutants, *Env. Eng. Sci.* 25 (2008) 529-537.

- [70] G. Roa-Morales, E. Campos-Medina, J. Aguilera-Cotero, B. Bilyeu, C. Barrera-Diaz, Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 124-129.
- [71] O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere*, 62 (2006) 181–187.
- [72] Q. Zhuo, H. Ma, B. Wang, L. Gu, Catalytic decolorization of azo-stuff with electrocoagulation method assisted by cobalt phosphomolybdate modified kaolin, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 81–87.
- [73] A. Amirtharahah, K.M. Mills, Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation, *J. Am. Water Works Assoc.* 74 (1982) 210–216
- [74] D.P. Paritosh, P. Anjali, B. Manas, Adsorption of anionic surfactant by a low- cost adsorbent, *J. Environ. Sci. Health-Part A Toxic/Hazardous Sub. Environ. Eng.* 37 (2002) 925-938.
- [75] K.N. Exall, G.W. Vanloon, Using coagulants to remove organic matter, *J. Am. Water Works Assoc.* 92 (2000) 93–102.
- [76] F. Krafft, *Ber. Deutsche Chern. Ges.* 32 (1899) 1596.
- [77] K. Shinoda, *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, Surfactant Science Series, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, (1967) p. 12.
- [78] A. V. Sineva, A. M. Parfenova, A. A. Fedorova, Adsorption of micelle forming and non-micelle forming surfactants on the adsorbents of different nature, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 306 (2007) 68–74.
- [79] J.J. Chung, S.W. Lee, J.H. Choi, Salt effects on the critical micelle concentration and counterion binding of cetylpyridinium bromide micelles, *Bull Korean Chem. Soc.* 12 (1991) 411-413.
- [80] D. Varade, T. Joshi, V.K. Aswal, P.S. Goyal, Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 259 (2005) 95–101.
- [81] P.N. Degens, H.C. Evans, H.D. Kommer P.A. Winsor, Determination of sulfate and sulfonate anion active detergents in sewage. *J. appl. Chem., Lond.* 3 (1953) 54-61.
- [82] J. Longwell et W.D. Maniece, Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters. *Analyst, Lond.*, 80 (1955) 167-171.

- [83] S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara K. Toel, Solvent extraction- spectrophotometric determination of anionic surfactants with Ethyl violet. *Anal. Chem.*, 54 (1982) 392-397.
- [84] S. Rubio-Barroso, M. Gomez-Rodriguez et L.M. Polo-Diez, Fluorometric determination of anionic surfactants by extraction as the rhodamine-B ion pair. *Microchem. J.*, 37 (1988) 93-98.
- [85] S. Rubio-Barroso, V. Rodriguez-Gamonal et L.M. Polo-Diez, fluorimetric determination of anionic surfactants by extraction as safranine-T ion-pairs. *Anal. chim. Acta*, 206 (1988) 351-355.
- [86] R. Wickbold, On the determination of nonionic surfactants in river and wastewaters. *Tenside Detergents*, 9 (1972) 173-177.
- [87] R.D. Swisher, *Surfactant biodégradation*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New-York, 1085 p 1987.
- [88] B. M. Mildwisky, A rapid method for the production control of the non-ionic component in synthetic detergents. *Analyst, Lond.* 94 (1969) 377-386.
- [89] J.C. Sigoillot, Dispersion et dégradation bactérienne des tensio-actifs dans les eaux littorales. Thèse de spécialité, Université d'Aix-Marseille III, (1987) p. 206.
- [90] L. Favretto, F. Tunis, Determination of polyoxyalkylene ether non-ionic surfactants in waters. *Analyst, Lond.* 101 (1976) 198-202.
- [91] B. Baleux, Dosage colorimétrique d'agents de surface non-ioniques polyoxyléthylénés à l'aide d'une solution iodo-iodurée. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 274 (1972) 1617-1620.
- [92] P.T. Crisp, J.M. Ecert et N.A. Gibsont, The determination of anionic detergents with bis (ethylenediamine) copper (II) ion. *Anal. chim. Acta*, 78 (1975) 391-396.
- [93] C. Tanford, J. A. Reynold, *Biochem. Biophys. Acta*. 457 (1976) 133-170.
- [94] A. Helenius et al, *Methods Enzymol.* 56 (1979) 734-749.
- [95] L.M. Hjelmeland, The design and synthesis of detergents for membrane biochemistry *Methods Enzymol.* 124 (1986) 135-164.
- [96] M.H. Perrin, Solubilization of neuropeptide receptors, *Methods Enzymol.* 124 (1986) 164.
- [97] R.S. Zukin, R. Maneckjee, Solubilization and characterization of opiate receptors *Methods Enzymol.* 124 (1986) 172-190.

- [98] P.A. Loach, Bacterial reaction center (RC) and photoreceptor complex (PRC) preparations, *Methods Enzymol.* 69 (1980) 155-172.
- [99] E. London, H.G. Khorana, Denaturation and renaturation of bacteriorhodopsin in detergents and lipid-detergent mixtures, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 7003-7009.
- [100] W.J. de Grip, Thermal stability of rhodopsin and opsin in some novel detergents, *Methods Enzymol.* 81 (1982) 256-265.
- [101] N.C. Robinson, D. Wiginton, L. Talbert, Phenyl-Sepharose-mediated detergent-exchange chromatography: its application to exchange of detergents bound to membrane proteins *Biochemistry* 23 (1984) 6121-6126.
- [102] B. Kaplan, M. Pras, Removal of sodium dodecyl sulphate from proteins by gel permeation chromatography. *J. Chromatogr.* 423 (1987) 376-379.
- [103] T.B. Nielsen, J. A. Reynolds, Measurements of molecular weights by gel electrophoresis, *Methos Enzymol.* 48 (1978) 3-10.
- [104] M. Dekker, *Ion-Pair Chromatography* (M.T. Hearn, ed.), New York (1985).
- [105] *High Performance Liquid Chromatography in Biochemistry* (A. Henschen et al, eds.), Verlag Chemie, Weinheim (1985).
- [106] L.J. Delucas, C.E. Bugg, New directions in protein crystal growth, *Trends in Biotechnology* 7 (1987) 188-193.
- [107] P.L. Luisi, C. Laane, Solubilization of enzymes in apolar solvents via reverse micelles, *trends in Biotechnology* 6 (1986) 153-161.
- [108] H.H. Girault, *électrochimie physique et analytique*, 2e édition revue et augmentée, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2007) p. 21.
- [109] A. Wittmeyer, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, Electrochemical reduction of porphyrins bearing an electroactive pyridinium group. *Comptes Rendus Chimie*, 5 (2002) 353–358.
- [110] Hichey, E. Janice, Spritzer, S. Micheel, Elving, J. Philip, Polarographic reduction of pyridinium ion in pyridine tetraethylammonium perchlorate as background electrolyte *Analytical Chimica Acta* 35 (1966) 277–285.

- [111] B. Zeng, L. Huang, F. Zhao, L. Hu, Electrochemical study of a cetylpyridinium bromide/glutathione mixed membrane electrochemically deposited at polycrystalline Ag electrodes, *J. Electroanal. Chemistry*, 576 (2005) 85–94.
- [112] T. Picard, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, universités de Limoges (2000).
- [113] Bollina, Possibilities of the electric coagulator for water treatment. *Water and Sewage*, 3 (1947) 21-25.
- [114] S. E. Sadek, An electrochemical method for removal of phosphates from wastewaters. Federal Water Quality Administration of United States, Dept of interior, rapport PB- 217 (1970) 27.
- [115] P.P. Strokach, The prospects of using anodic dissolution of metal for water purify cation. *Electrochem. Ind. Process. Bio. English Translation*, 4 (1975) 55.
- [116] E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikum and E.E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water. *Wat. Res.* 18 (1984) 1355-1360.
- [117] L.J. Xu, B.W. Sheldon, D.K. Larick, R.E. Carawan, Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation, *Poult. Sci.* 81 (2002) 785-792.
- [118] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes, *Water Res.*, 32 (1998) 1604–1612.
- [119] L. Chen, L. Lai, S. H. Lin, Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chem. Eng. Sci.*, 95 (2003) 205-211.
- [120] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 37 (2004) 117–125.
- [121] M. Aoudjehane, A. Chafou, A. Kellil, Y. Aurelle, Treatment of cutting oil emulsion by electrocoagulation with iron electrodes, *Water Qual. Res. J. Can.* 45 (2010) 499–508.
- [122] S. Zhang, J. Zhang, W. Wang, F. Li, X. Cheng, Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117 (2013) 73–80.

- [123] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.* 100 (2003) 163–178.
- [124] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. M. Kocakerim, A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 475-481.
- [125] N. Moulai-Moustafa, M. Tir, Réduction de la concentration des tensioactifs dans une nominale aqueuse solution par électroflotation, *J. Environ. Eng. Sci.* 1 (2002) 427-431.
- [126] D. Samake, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale Terre Univers et Environnement, Univ. Joseph Fourier de Grenoble et Univ.de Bamako, France, 2008.
- [127] O. Bouras, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse doctorat, Université de limoges, (2003) 16-23.
- [128] C. Abdelouahab, H.A. Amar, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques Dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Sci de l'Eau*, 3 (1987) 33- 40.
- [129] D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, S. M. Kassiriha, Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates, *J. Coat. Technol. Res.* 5 (2008) 241-249.
- [130] G. Millot, Géologie des argiles, Altérations, sédimentologie, géochimie, édition Masson et Cie, (1964) pp 13-44.
- [131] S.B. Hendricks, Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon absorption due the van der Waals forces, *J. Phys. Chem*, 45 (1941) 65-81.
- [132] S. Drouin, Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrolières, Thèse de doctorat, Univ. d'Orléans, (2007).
- [133] M Hernandez, Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2007) p 16-23.
- [134] A. Dabrowski, P.Podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, *Chemosphere*, 58 (2005) 1049-1070.
- [135] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga svenska Vetenskapsakademiens. Handl* 24 (1898) 1-39.

- [136] Y.S Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem.* 24 (1999) 451–455.
- [137] N. Bektas, B.A.Ağım, S. Kara, Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 115–122.
- [138] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms. *J. Chem. Soc.* 4 (1960) 3973–3993.
- [139] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solid and liquid, *J Am Chem Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [140] H.M.F. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [141] O. Redlich, D.L. Peterson A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024–1026.
- [142] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface, *J. chem. Phys.* 16 (1948) 490-495.

CHAPITRE.II.

Etude du comportement du bromure de cétylpyridinium au cours des électrolyses réalisées avec une anode soluble d'aluminium, sur des coagulants chimiques et sur la magnite.

II.1. INTRODUCTION

Le cétalpyridinium (CP) est un tensioactif cationique qui libère une charge positive (cation) en solution aqueuse provoquant des interactions moléculaires comportant donc un terme de nature électrostatique. Il a les propriétés bactériostatiques et émulsionnantes des autres tensioactifs cationiques. Ce tensioactif est largement utilisé dans les processus industriels et domestiques pour leurs caractéristiques physico-chimiques favorables tels que la détergence, le moussant, l'émulsification et la dispersion. Le cétalpyridinium est un tensioactif largement adsorbé sur des argiles pour éliminer des polluants par adsorption tels que le molybdate et le chromate [1], ainsi il forme un film sur le polyacrylamide pour mobiliser l'hémoglobine [2]. Le CPB a été aussi adsorbé sur des électrodes de carbone vitreux [3]. L'ion pyridinium est adsorbé sur le platine [4] en éliminant des réactions d'oxydoréduction dans une solution neutre et alcaline. Cette élimination est d'autant plus importante que la concentration de l'ion pyridinium est plus élevée. Sun et al. [5] ont étudié l'adsorption du cétalpyridinium sur l'argent et ont montré que l'orientation du cation par rapport à la surface de l'électrode dépend du potentiel. Il a été montré que le cétalpyridinium, adsorbé sur le charbon actif favorise l'élimination du black 5 donnant de bons résultats par rapport au charbon actif seul [6]. L'effet inhibiteur du cétalpyridinium a été étudié dans une solution de HCl 1M sur des électrodes en acier doux, conduisant à des efficacités inhibitrices importantes [7].

Cette utilisation intensive de CPB à des fins domestiques et industrielles pose un grave problème de pollution de l'environnement et des zones aquatiques [9,10], car ce tensioactif ne se dégrade pas rapidement. Il subit une biodégradation lente en raison de sa nature bactéricide ainsi il est plus toxique que d'autres tensioactifs à l'égard des plantes et des animaux [8]. Il peut aussi poser des problèmes dans les stations de traitement des eaux usées [11].

L'ensemble de ces travaux de recherche rapportés sur le cétalpyridinium en vue de l'épuration des polluants peuvent présenter une élimination indirecte de ce dernier. A cet effet, nous citons les travaux réalisés par Mahmoud M. Saleh [12] qui traitent un procédé d'élimination du cétalpyridinium sur le charbon granulaire suivant un processus d'adsorption, il a été constaté une efficacité d'élimination de 98%. Très récemment, Duman et al. [13] ont démontré l'élimination de plusieurs tensioactifs cationiques par adsorption sur un tissu de carbone activé à partir de solutions aqueuses en précisant que l'élimination du cétalpyridinium est réalisée avec de meilleures performances par rapport aux autres tensioactifs. D'autres adsorbants ont été utilisés tels que Na-bentonite [14], surface de la pyrite [15], interfaces sable-eau [16] et une colonne de fractionnement multiple de la mousse [17]. La dégradation photocatalytique de cétalpyridinium a été étudiée sur le

dioxyde de titane au cours d'un photo-catalyseur [18,19]. L'utilisation du Ferrate (VI) a permis une dégradation oxydative de CPB [20].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'application de l'électrocoagulation pour éliminer le cetylpyridinium se trouvant dans un milieu aqueux utilisant des électrodes en aluminium solubles. L'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M permet d'électrogénérer une suspension solide d'alumine alors qu'une solution neutre de phosphate fournit un solide de type $AlPO_4$ suivie d'une électrocoagulation assistée. A notre connaissance, l'étude du bromure de cetylpyridinium par électrocoagulation n'a pas été mentionnée dans la littérature. Une autre étude d'élimination de CPB à partir de solutions aqueuses a été réalisée en utilisant la maghnite comme adsorbant, ainsi le matériau obtenu (Maghnite-CPB) a été appliqué à l'élimination de l'encre noire et des colorants contenus dans des solutions de désencrage de papier journal. La Maghnite organophile synthétisée a été utilisée pour éliminer le rouge ponceau (colorant révélateur) à partir d'une solution aqueuse. La maghnite utilisée (bentonite ou montmorillonite) est une argile minérale très appréciée par sa capacité d'absorption importante [21-23] provoquant de nombreuses applications dans divers domaines.

Des paramètres tels que la turbidité, le pH, la conductivité ont été contrôlés durant l'électrolyse. La spectrophotométrie UV-Vis a été employée pour l'analyse de la concentration de cetylpyridinium pendant les électrolyses et les adsorptions. L'analyse thermogravimétrique (ATG, ATD), la spectrophotométrie IR, la désorption, l'analyse par diffraction de rayons X (DRX), la microscopie à balayage électronique et microanalyse (EDS) et la calcination ont été utilisés pour caractériser les solides obtenus. A notre connaissance, ce procédé d'élimination n'a pas été rapporté dans la littérature.

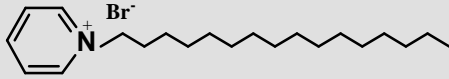
II.2. MATERIELS ET METHODES

II.2.1. Réactifs chimiques utilisés

Le bromure de cetylpyridinium solide (CPB) Aldrich 98% en poids est utilisé durant toutes nos études en tenant compte de la concentration micellaire (CMC) dans l'eau. Les propriétés physico-chimiques du bromure cetylpyridinium sont les suivantes:

Structure chimique	Masse moléculaire	CMC	Solubilité dans
--------------------	-------------------	-----	-----------------

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

l'eau	λ (nm)			
	384.45 g/mol	0.7 mM	5 g/l (20°C)	259

Les autres réactifs chimiques utilisés pendant cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant

Tableau II.1. Réactifs chimiques utilisés

Nom du réactif chimique	Marque	Pureté %	Masse moléculaire (g/mol)
Chlorure de sodium NaCl	Fluka	99	58.5
Chlorure d'aluminium hexahydraté AlCl ₃ , 6H ₂ O	PROLABO	99	241.43
Dihydrogénophosphate de sodium bihydraté NaH ₂ PO ₄ , 2H ₂ O	PROLABO	99	156.01
Hydrogénophosphate de sodium Na ₂ HPO ₄	Merk	99	141.96
Nitrate de sodium NaNO ₃	Fluka	99	85.01
Acide chlorhydrique HCl	Alfa Aesar	36 (d=1.18)	36.5
Hydroxyde de sodium NaOH	CARLO ERBA	97	39.997
Acide nitrique HNO ₃	Fluka	65 (d=1.4)	63.01
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	CARLO ERBA	96 (d= 1.83)	98.078
Poudre de fer carbonyle	Fluka	97.88	195.8
Poudre de Zinc	Riedel de Haen	97	65.38
Poudre d'aluminium	PROLABO	99.5	27.04
Poudre de Fer	PROLABO	99.0	55.80

II.2.2. Electrolyses

Les électrolyses à courant imposé ont été réalisées dans des cellules électrochimiques mises en série figure II.1. Les électrodes (cathodes et anodes) sont en aluminium industriel de surface 15 cm^2 (Largeur 3cm; Longueur 5cm) espacées de 13 cm. Elles ont été décapées dans une solution de soude 2 M puis rincées à l'eau déionisée, séchées dans une étuve et en fin pesées. La température de la solution a été prélevée avant chaque électrolyse. Un générateur de courant (MICROLAB 300V-1A) est branché à cette série de cellules d'électrolyses. Un pH-mètre (Mitrohm 827) muni d'une électrode combinée est utilisé pour suivre l'évolution du pH durant l'électrolyse. La turbidité a été également mesurée par un turbidimètre de type HACH 2100P. Un conductimètre (MeterLab CDM 210) et une cellule de conductivité à 2 pôles en platine (E61M013) sont ainsi utilisés pour suivre la variation de la conductivité lors de l'électrolyse. Les solides obtenus après chaque électrolyse ont été filtrés, lavés séchés et en fin pesés. Les électrodes d'aluminium ont été lavées séchées puis pesées avant et après chaque électrolyse. Ceci nous a permis de déterminer la masse des solides obtenus. Le CPB est ajouté dans les cellules d'électrolyse à l'état solide.

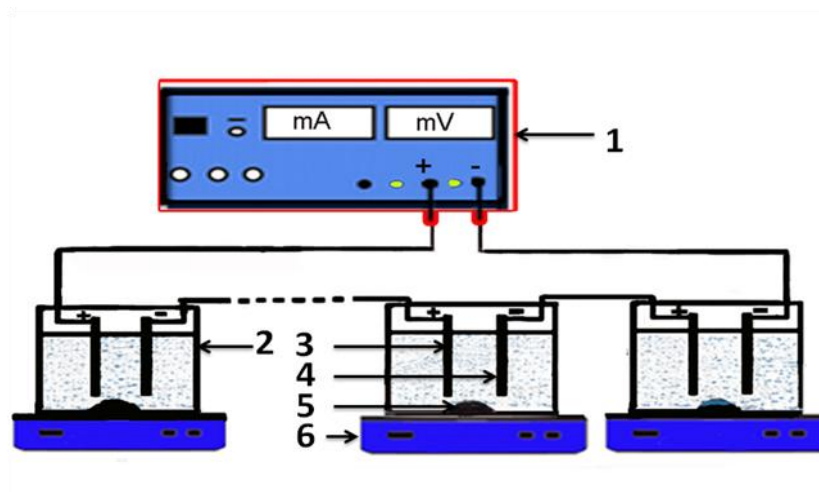


Fig. II.1. Schéma expérimental de cellules électrochimiques (1)- générateur de courant,(2)- cellules électrochimique, (3)- anodes en aluminium, (4)- cathodes en aluminium, (5)- barreau magnétique, (6)- agitateur magnétique.

II.2.3. Synthèse des coagulants

Le phosphate d'aluminium est synthétisé électrochimiquement par électrolyse d'une solution neutre de phosphate de NaH_2PO_4 0.1 M, Na_2HPO_4 0.1 M avec 0.1 M de NaCl pour éviter la passivation des électrodes d'aluminium avec un pH entre 6.3 et 9.5. Le phosphate d'aluminium est préparé chimiquement par action d'acide phosphorique sur le chlorure d'aluminium en milieu acide, ce pH a été ajusté à 5, valeur pour la quelle on aura le minimum de dissolution de AlPO_4 .

L'hydroxyde d'aluminium est préparé électrochimiquement par électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M au pH neutre à basique, utilisant des électrodes en aluminium. La préparation d'une alumine par voie chimique est réalisée dans une solution de chlorure d'aluminium, en ajoutant une solution de NaOH 1 M jusqu'à un pH 5, qui correspond au minimum de dissolution de l'aluminium suivant son diagramme de solubilité.

La surface d'une alumine synthétisée électrochimiquement a été modifiée par ajout de NaH_2PO_4 4 mM ou H_3PO_4 4 mM pour tester l'élimination de CPB sur cette alumine modifiée. Les solides obtenus ont été filtrés, lavés et en fin séchés puis ils sont analysés par spectrophotométrie IR, diffraction des rayons X ainsi qu'une analyse thermogravimétrique.

II.2.4. Méthodes d'analyses

II.2.4.1. Analyse par diffraction de rayons X

La phase solide, fraîche et amorphe formée d'alumine et AlPO_4 et autres a été analysée sur un diffractomètre de Rayons X sur poudre dont dispose l'ENSC de Rennes, de marque INEL XRG 3500 qui fournit une tension maximale de 4 kV. Le faisceau de rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. Ce détecteur est associé à un monochromateur secondaire. Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anti-cathode en cuivre. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction: $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse par diffraction des rayons X

II.2.4.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET

La méthode de BET a été utilisée pour déterminer la surface spécifique des coagulants chimiques ou électrochimiques. La surface spécifique des coagulants (sous forme de poudre) est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Le matériel utilisé est le suivant:

- Instrument: AS1 KR/MP version 5.52 avec un Software version 2.01
- Stand de conditionnement d'échantillons Micromeritics FlowPrep 060, réglée à une température entre 140 et 145°C.

- Balance d'analyse (précision de 0.1 mg)..
- Tube de test adapté à l'instrument.
- Bouchon pour le tube de test.
- Support pour le tube de test.

Préparation des échantillons

On place 3 tubes de test vides (avec leur bouchon) dans l'appareil de conditionnement d'échantillons sous flux de gaz et on laisse sécher sous un flux d'azote pendant 1h ou jusqu'à un poids constant puis on fait sortir les tubes du four et on les laisse refroidir durant 5 min. Un tube de test sera utilisé pour l'analyse et les deux autres pour calibrer la pression P_0 . Au moyen de la balance analytique (précision de 0.1 mg, on pèse un tube de test vide avec son support et son bouchon et on note la masse WT en (g). A l'aide de la spatule, on ajoute une quantité suffisante de poudre dans le tube de test (la surface totale devrait être comprise entre 5 et 100 m^2). On pèse le tube de test contenant la poudre avec son support et son bouchon (précision de 0.1 mg) et on note la masse WB en (g). On place le tube de test fermé avec son bouchon sur le stand de conditionnement d'échantillons avec un flux de gaz pendant 4 à 48 h en fonction de la nature de l'échantillon. On fait sortir le tube de test du four, on laisse refroidir 5 min puis on le place (avec bouchon) sur son support et on le pèse (précision de 0.1 mg) en notant la masse WC en (g). La masse de poudre à insérer dans le système de mesure peut être calculée à partir de: $WP=WC-WT$ (g). On place les deux autres tubes de test sur l'installation afin de procéder à la mesure de P_0 (mesure de la pression de saturation).

II.2.4.3. Détermination du pH de charge nulle (PCN)

La méthode la plus utilisée est basé sur un dosage acido-basique dans une solution de $NaNO_3$ avec utilisation d'un pH-mètre Mitrohm 827. Elle consiste à déterminer la consommation de protons d'une suspension et la comparer à la consommation des protons de la solution seule et en fin on détermine la quantité de protons consommés par la surface des particules et la charge de surface. Il suffit de présenter la courbe de titrage acido-basique d'une suspension de coagulants en traçant $(C_b - C_a)$ la concentration de la base ajoutée dont on soustrait la quantité d'acide ajouté (respectivement $NaOH$ et HNO_3). Le point d'intersection de la courbe obtenue pH en fonction de $(C_b - C_a)$ lorsque $(C_b - C_a)$ est nulle donne le point de charge nulle de solide. Ainsi on peut déterminer la densité de charge sur la surface exprimée en (C/m^2) pour chaque valeur de pH par l'expression:

$$\sigma = (F/A\rho)[(C_a-C_b)_{suspension} - (C_a-C_b)_{blanc}]. \quad (Eq. II.1)$$

Ou F est la constante de Faraday (96480C/mol), A la surface spécifique de solide (en m^2/g) et ρ la concentration de la suspension (en g/l) [24].

II.2.4.4. Analyse spectrale

Un spectrophotomètre UV-Vis PerkinElmer Lambda 35 équipé de deux cellules en quartz a été utilisé pour suivre l'évolution de la concentration de CPB durant les électrolyses ainsi qu'après l'utilisation de chaque coagulant chimique. Les échantillons pris de la solution d'électrolyse avant chaque analyse sont centrifugés dans une centrifugeuse Sigma 16P Fisher Bioblock Scientific. Le cétypyridinium absorbe à 259 nm dans l'UV-Vis. Un spectrophotomètre infra rouge (FTIR) Shimadzu utilisant du KBr comme solvant a été utilisé pour l'analyse des solides obtenus avec le CPB et la magnite avec le CPB.

II.2.4.5. Analyse thermogravimétrique

Un appareil thermogravimétrique Shimadzu ATD/ATG50, Japon avec une vitesse de chauffage de $6^\circ C/min$ est utilisé pour vérifier la présence de CPB dans les solides obtenus après électrolyse et après adsorption sur des coagulants chimiques et de l'alumine modifiée.

II.2.4.6. Analyse voltampérométrique

Les voltamogrammes de CPB ont été enregistrés dans une solution de NaCl 0.1 M sur une électrode de carbone vitreux utilisant un potentiostat EG*G model 362 avec une table traçante X-Y recorder. La solution est agitée magnétiquement avec un barbotage à l'azote pendant 15 minutes et à température de $22^\circ C$. Le pH de la solution est mesuré par un pH-mètre.

II.2.4.7. Adsorption

II.2.4.7.1. Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption de CPB sur l'alumine et sur le phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement et électrochimiquement ainsi que l'adsorption de CPB sur la magnite brute et le rouge ponceau sur l'organophile ont été modélisées suivant plusieurs modèles:

- Modèle pseudo premier ordre exprimé par l'équation (Eq. I.13)
- Modèle pseudo deuxième ordre exprimé par l'équation (Eq. I.16)
- Modèle d'Elovich exprimé par l'équation (Eq. I.18)
- Modèle de diffusion intraparticulaire exprimé par l'équation (Eq. I.19)

II.2.4.7.2. Isotherme d'adsorption et modélisation

Les capacités d'adsorption constituent le facteur primordial dans le choix de l'adsorbant et dans la détermination de ses performances et caractéristiques. L'étude des propriétés d'équilibre adsorbant/adsorbat apparaît essentielle et importante pour décrire un système donné. Les équilibres sont généralement représentés par les isothermes d'adsorption, donnant la relation entre la quantité d'adsorbat fixée sur le solide et sa concentration résultante en phase liquide ou gaz. Les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption ont été modélisées pour se rapprocher des valeurs réelles des paramètres d'adsorption, pour cela plusieurs modèles ont été testés.

Le modèle de Langmuir décrit correctement l'équilibre adsorbant/adsorbat, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Il s'agit de l'un des modèles d'isothermes les plus connus traduit par l'équation (Eq. I.20).

Le modèle de Freundlich est une loi purement empirique, il a été utilisé pour vérifier le caractère hétérogène de l'adsorption. Dans ce cas, les sites ne sont pas énergétiquement équivalents et l'adsorption se fait sur plusieurs couches au niveau du solide. Ce modèle est décrit par l'équation (Eq. I.21).

Les modèles de Redlich-Peterson et Sips caractérisés par les deux équations (Eq. I.22) et (Eq. I.24) sont également utilisés pour une meilleure description de système adsorbant/adsorbat puisque ils rassemblent les propriétés de Langmuir et Freundlich.

II.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.3.1. Investigation d'élimination de CPB pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl et phosphate

II.3.1.1. Investigation d'élimination de CPB pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl (électrocoagulation)

La spectrophotométrie UV-Vis a été utilisée pour déterminer la CMC de cétypyridinium en présence de NaCl 0.1 M, le résultat obtenu figure II.2 montre une CMC de 0.016 mM.

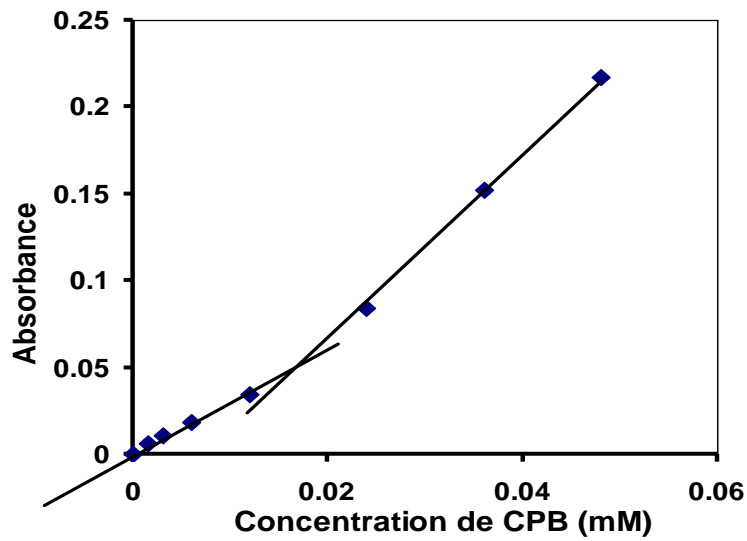


Fig. II.2. Détermination du CMC de CPB dans une solution de NaCl 0.1 M à 22°C par spectrophotométrie UV-Vis.

Dans une solution de NaCl 0.1 M, les électrolyses du CPB à différentes concentrations sont réalisées à 22°C dans une durée de 570 mn avec un courant d'électrolyse de 200 mA. La variation de masse de dissolution des anodes d'aluminium théorique est 0.637 g, celle expérimentale est au d'environ 0.77g. La variation de la masse des cathodes d'aluminium par corrosion est de 0.28g. Notons qu'une cellule de référence est placée en série avec les autres à titre comparatif.

Durant l'électrolyse, on a pu suivre la variation de la turbidité (tur en NTU), le pH et la conductivité (σ en S/m) en fonction du temps d'électrolyse et de la teneur en (CPB). Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.2.

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

Tableau II.2. Variation de pH, turbidité et la conductivité en fonction du temps d'électrolyse et la composition de CPB dans une solution de NaCl 0.1 M.

Temps d'électrolyse (mn)	Concentration de CPB (mM)											
	0 (1)			4 (1 mmol) (2)			8 (2 mmol) (3)			16 (4mmol) (4)		
	pH	tur	σ	pH	tur	σ	pH	tur	σ	pH	tur	σ
0	6.57	1	1.30	6.62	2	1.25	6.69	4	1.30	6.61	8	1.33
15	8.51	23	1.25	8.23	37	1.13	7.97	81	1.15	7.51	148	1.18
30	8.69	51	1.20	8.41	123	1.09	8.12	195	1.12	7.71	357	1.14
45	8.76	84	1.18	8.46	193	1.08	8.21	353	1.08	7.76	682	1.13
60	8.77	127	1.12	8.50	318	1.08	8.22	518	1.08	7.81	1001	1.12
75	8.79	183	1.08	8.50	462	1.03	8.21	767	1.06	7.88	1141	1.10
90	8.80	249	1.03	8.52	605	0.98	8.21	812	1.04	7.91	1603	1.06
150	8.87	603	0.97	8.36	1037	0.92	8.09	1380	0.94	7.94	2478	0.98
210	8.86	1050	0.96	8.32		0.91	7.98		0.94	7.69		0.97
270	8.88		0.96	8.27		0.90	7.94		0.93	7.59		0.96
330	8.90		0.96	8.22		0.90	7.92		0.92	7.55		0.92
390	9.18		0.90	8.48		0.93	8.16		0.97	7.73		0.99
450	9.10		0.90	8.40		0.87	8.00		0.88	7.57		0.92
510	9.08		0.90	8.40		0.83	7.92		0.87	7.46		0.91
570	9.10		0.89	8.41		0.90	8.00		0.92	7.53		0.96

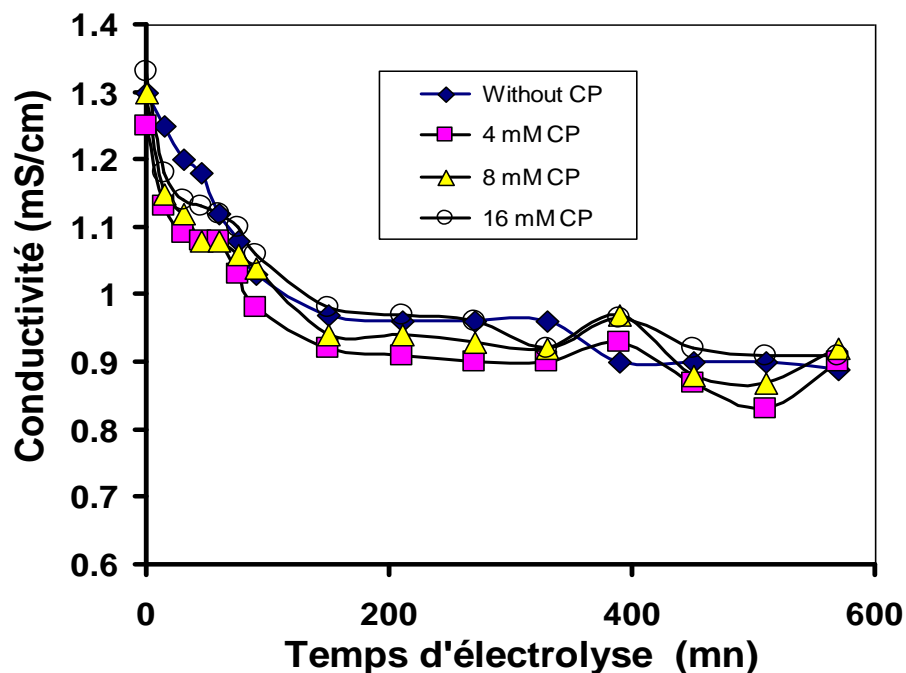


Fig. II.3. Variation de la conductivité en fonction du temps d'électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M en présence et en absence de CPB

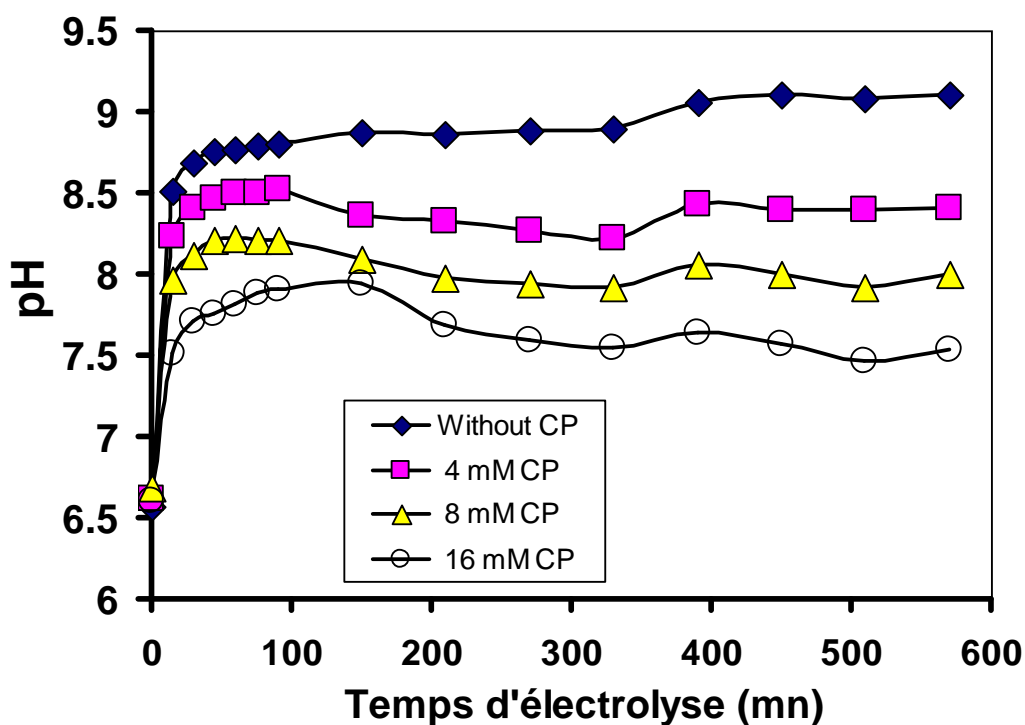


Fig. II. 4. Variation du pH pendant l'électrolyse d'une solution 0.1 M de NaCl en présence et en absence de CPB à 0.2 A.

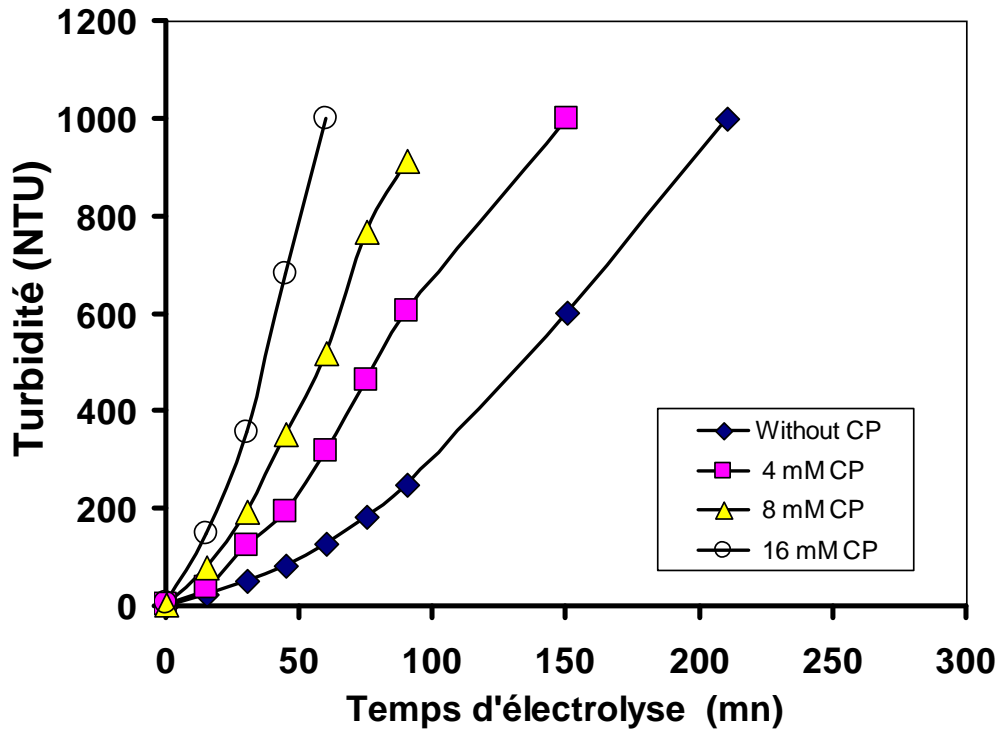
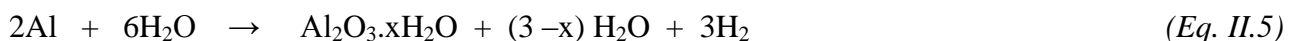
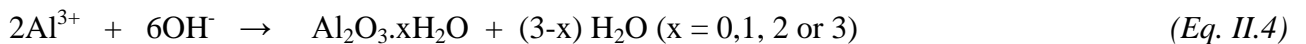


Fig. II.5. Variation de la turbidité pendant l'électrolyse d'une solution de 0.1 M NaCl en présence et en absence de CPB à 0.2 A.

L'électrosynthèse des ions Al^{3+} et OH^- provenant de l'anode et de la cathode sont représentés respectivement par les (Eqs. II.2 et II.3). Il est possible d'envisager la synthèse de l'alumine dans un milieu contenant une faible teneur en ions, selon l'équation (Eq. II.4). La formation de l'alumine hydratée après la réaction globale de l'équation (Eq. II.5) ne comporte pas toutes les espèces ioniques, sauf les ions électrolytiques.



Les concentrations des ions hydroxyles et des ions aluminium augmentent par suite de l'augmentation du pH et de la dissolution des électrodes respectivement, qui provoquent normalement une augmentation de la conductivité, alors que les résultats montrent une diminution de celle-ci figure II.4. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que ces ions sont impliqués dans des structures de faible mobilité favorisée en milieu basique (équations (Eq. II.4) et (Eq. II.5)). Ce phénomène a été remarqué par F. Zidane et al [25] et signalé par Lekhlif et al. [26]. La turbidité a

augmenté fortement de 2 à 1000 NTU pendant 60 min d'électrolyse en fonction de la concentration initiale de CP, alors que la cellule de référence (sans CP) est caractérisée par une faible turbidité figure II.5. Cette augmentation de la turbidité indique la formation de mélanges d'espèce polymère dominant ($\text{Al}_{45}\text{O}_{45}(\text{OH})_{45}\text{Cl}$) et d'espèces monomères ($\text{AlCl}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$), en suspension caractérisées par F. Zidane et al [27] favorisé par la présence de CP. La plupart des espèces monomères et des espèces polymères sont formées avant la précipitation de l'alumine amorphe sous forme de solide. Le pH a augmenté rapidement dans la cellule (sans CP) pour obtenir un pH de 9, tandis que dans les cellules de concentrations 4, 8 et 16 mM, l'augmentation de pH est obtenue lentement donnant lieu à des valeurs de pH de 8.41, 8 et 7.53 respectivement figure II.4. Ce phénomène a été expliqué par E. Tchomgui-kamga et al [28] lorsque les chlorures ont été utilisés comme électrolyte. L'augmentation du pH est due à l'implication des chlorures dans la formation de précipité au cours d'un échange des anions hydroxydes avec des anions chlorures. Compte tenu de la formation de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ au lieu de la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ suivant la réaction globale (Eq. II.6) qui confirme la formation d'anions hydroxyde en excès. Un argument en faveur de ce mécanisme a été obtenu par analyse EDS qui a montré la présence de chlorure dans les solides correspondants selon E. Tchomgui-Kamga et al ainsi qu'au vu des résultats de F. Zidane et al [27].



Compte tenu de la réaction (Eq. II.2) sur une anode d'aluminium avec la production d'ions aluminium et une seconde réaction sur la cathode en aluminium (Eq. II.3) avec la production d'ions OH^- , avec lesquels il se forme des espèces polymériques d'alumine. La présence des ions CP peut probablement provoquer une autre réaction de réduction qui consomme une quantité d'électricité sur la cathode présentant une seconde réaction de réduction au niveau des équations de la cathode (Eqs. II.3 et II.7) et on aura un rendement en courant plus faible (Eq. I.7).



La réaction (Eq. II.4) ralentit la production des ions OH^- (Eq. II.3) ainsi une réaction d'hydrolyse peut produire une quantité de H^+ (Eq. II.8). Ces résultats expliquent l'augmentation moins rapide du pH en présence de CP.



La tension entre les deux électrodes est restée stable autour de 16 V, malgré cette légère diminution de la conductivité avec le temps d'électrolyse. Le filtrat a été analysé par spectroscopie UV-Vis à une longueur d'onde de 259 nm durant le temps d'électrolyse. Les résultats montrent une diminution

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

des concentrations initiales qui passent de 4, 8 et 16 mM à 1.79, 4.03 et 6.21 mM respectivement, donnant une efficacité de 55, 49 et 61% pendant un temps d'électrolyse de 570 mn (tableau II.3).

Tableau II.3. Résultats d'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M sur une électrode d'aluminium en présence de CPB, à 0.2 A et 22°C pendant 570 mn.

Numéro de la cellule	Concentrations initiales de CPB (mM)	Absorbance	Concentrations finales de CPB (mM)	Diminution %
1	00	00	00	00
2	4	0.233	1.79	55
3	8	0.445	4.03	49
4	16	0.890	6.21	61

La solution de l'électrolyse est filtrée et le solide récupéré est lavé, séché dans une étuve à 80°C pendant 5 heures et enfin pesé. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.4. La masse de tensioactif retenu par le solide est déterminée en comparant les masses des solides des cellules qui contiennent le CPB et la cellule de référence.

Tableau II.4. Résultats gravimétrique des solides après électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M

N° Cellule	1	2	3	4
Masse initiale utilisée de (CPB) en(g)	0.00	0.384	0.768	1.537
Masse de solide obtenue après électrolyse en (g)	2.606	2.638	2.789	3.179
Masse retenue de (CPB) en (g)	0.00	0.032	0.183	0.573
Diminution (%)	0	10	23	37

On constate une augmentation du poids de solide obtenu après électrolyse avec l'augmentation de la concentration initiale de CPB montrant la présence de tensioactif dans le solide mais avec une efficacité faible (tableau II.4). Cette élimination est effectuée par une adsorption sur l'alumine mais avec de faibles rendements par rapport aux résultats montrés dans le tableau II.3. Cette élimination est probablement accompagnée par une réduction de CPB (*Eq. II.7*).

Un gramme de chaque solide a été calciné dans un four à 700°C, les résultats obtenus ont permis de déterminer la masse de tensioactif éliminé. La masse d'eau retenue par l'alumine est calculée à partir de la réaction suivante:

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs



Donc à partir d'un gramme de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, on récupère 165 mg d'eau calculée à partir de la masse de la cellule 1 après calcination. Le tableau II.5 regroupe les résultats obtenus.

Tableau II.5. Résultats de calcination du solide (alumine) après électrolyse en présence de CPB.

N° de la cellule	masse récupérée après calcination (g)	Masse de matière organique et résidu (H_2O)	Masse de matière organique (g)	% de masse de matière organique (g)	% Alumine
1	0.835	0.165	0.00	0.00	83
2	0.720	0.280	0.115	11	72
3	0.706	0.294	0.129	12	70
4	0.623	0.377	0.212	21	62

Les résultats de la calcination sont en accord avec les résultats du tableau II.3. La quantité de CPB retenu par l'alumine apparaît faible et elle forme une solution turbide dont les particules en suspension ne précipitent pas facilement, même en utilisant la centrifugation. Nous avons remarqué une augmentation de la turbidité avec l'augmentation de la concentration de CPB. Ce phénomène en suspension nous a empêché de suivre la variation de la concentration de CPB en fonction du temps de l'électrolyse par spectrophotométrie UV-Vis ce qui nous a amené à réaliser une autre électrolyse à des concentrations plus faible de CPB.

L'électrolyse a été lancée dans trois cellules d'électrolyse, une de référence et deux autres qui contiennent le tensioactif à différentes concentrations en appliquant une intensité de courant 200 mA et à une température de 22°C. La variation de pH, la turbidité et la conductivité des trois cellules sont résumées dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Variation du pH, de la turbidité et de la conductivité en fonction du temps d'électrolyse et la composition de CPB dans une solution de NaCl 0.1 M.

Temps de l'électrolyse (mn)	Concentration de CPB (mM)								
	sans (1)			0.5 (2)			1 (3)		
	pH	tur	σ	pH	tur	σ	pH	tur	σ
0	6.60	1	1.18	6.68	2	1.25	6.60	4	1.30
30	8.57	130	1.20	8.45	354	0.94	8.40	357	1.04
150	9.13	612	0.96	8.72	770	0.92	8.61	920	0.98
210	9.16	1025	0.95	8.70	1180	0.91	8.67	2670	0.98
270	9.18	1200	0.95	8.75	1290	0.87	8.62	2858	0.96
450	9.21	1350	0.89	8.78	1370	0.85	8.34	2960	0.94
510	9.23		0.88	8.79		0.83	8.70		0.90
570	9.24		0.88	8.84		0.84	8.73		0.90
810	9.24		0.87	9.18		0.85	8.56		0.89

La variation de concentration en fonction du temps d'électrolyse est suivie par spectrophotométrie UV-Vis utilisant deux concentrations initiales (0.5 et 1 mM). Les résultats sont représentés par les figures 6,7. Ces figures montrent la diminution de la concentration de CPB avec le temps d'électrolyse en augmentant la masse d'alumine électrogénérée dans la solution impliquant une adsorption de CPB sur l'alumine et probablement une réduction de CPB sur l'électrode d'aluminium suivant la réaction (Eq. II.7). Les spectres tracés en fonction du temps de l'électrolyse montrent bien la diminution de la concentration mais sans aucune autre bande d'absorption qui puisse caractériser le produit de réduction de CPB. Dans ce cas, on pense que le produit de réduction qui est un dimère suivant la réaction figure I.7 s'adsorbe rapidement sur l'alumine. Ce phénomène a été observé sur le graphe d'analyse thermogravimétrique où il a été constaté une masse importante décomposée entre 250 et 300°C figure II.14 bien que le CPB s'adsorbe faiblement sur l'alumine (20%).

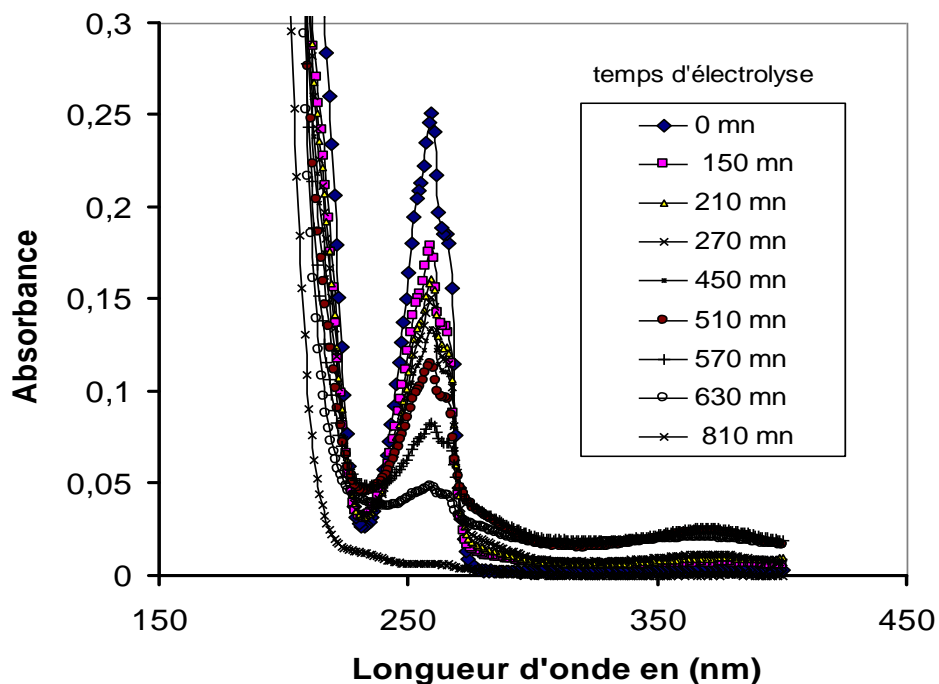


Fig. II.6. Spectre UV-Vis de l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M en présence de CPB Concentration initiale de CPB = 1 mM et I = 0.2A.

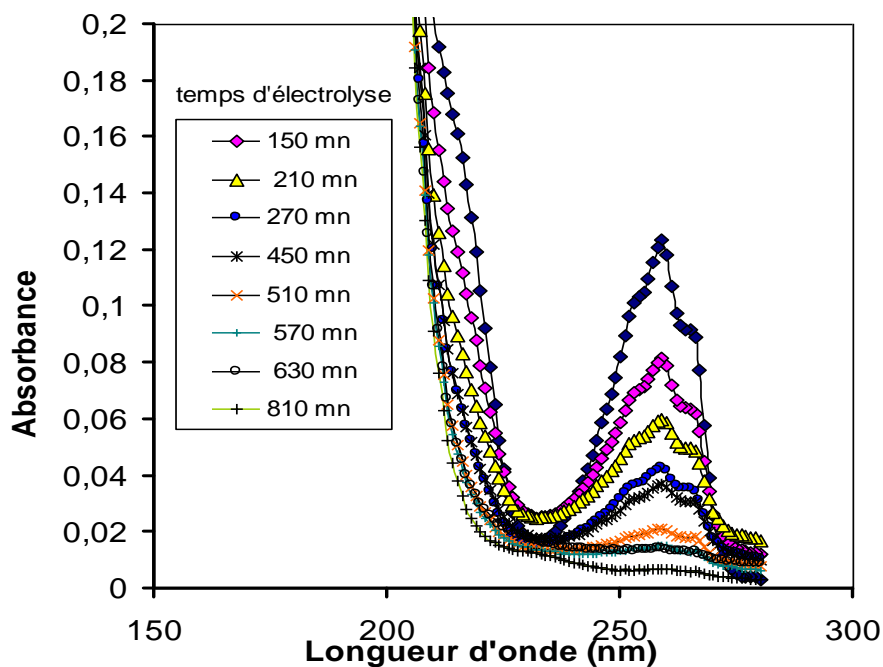


Fig. II.7. Spectre UV-Vis de l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M en présence de CPB Concentration initiale de CPB = 0.5 mM à I = 0.2A.

Le tableau II.7, résume les résultats finaux de notre étude.

Tableau II.7. Electrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M sur des électrodes d'aluminium en présence de CPB à 0.2 A.

Numéro de cellule	Concentrations initiales de (CPB) avant électrolyse en (mM)	Absorbance initiale	Concentrations finales de CPB (fin d'électrolyse) en (mM)	Absorbance finale	Diminution %
2	0.5	0.125	0.012	0.003	97
3	1.0	0.252	0.120	0.032	88

Les concentrations initiales 0.5 et 1mM passent à 0.012 et 0.120 mM, respectivement, pour 570 mn d'électrolyse avec une efficacité d'élimination de 97 et 88% respectivement. Cette variation de la concentration du CPB en fonction du temps d'électrolyse est importante pouvant aller jusqu'à épuisement total du tensioactif et cela peut être expliqué par un phénomène d'adsorption sur le solide ou une transformation chimique ou électrochimique au sein de la solution figure II.8. Une plaque chromatographique (CCM) a été préparée pour identifier le filtrat dans un éluant eau/toluène/2-chloroéthanol (3/1/3, v/v/v). La plaque n'a montré qu'une seule tâche qui représente le CPB restant dans le filtrat. Cette tache a la même forme et le même facteur de rétention (R_f) que ceux de CPB commercial. Le spectre UV-Vis entre 200 et 400 nm réalisé sur le filtrat, récolté à la fin d'électrolyse, ne présente qu'une faible absorbance résiduelle du CPB alors que le reste du tensioactif est adsorbé sur le solide. Notons également que ce processus est accompagné d'une nouvelle bande faible en UV-Vis à 375 nm exprimant la formation d'un nouveau composé au cours de l'électrolyse. Ce résultat laisse penser que le CPB est probablement adsorbé sur le solide d'alumine et réduit sur la cathode. Eventuellement, le fait que les électrolyses soit réalisées en utilisant des électrodes en aluminium, il rendrait probable que des processus d'électroréduction du cétylpyridinium puissent se produire étant donné que le transport d'électricité vers la cathode est assuré par les deux cations présents en solution (les ions Na^+ et ceux du cétylpyridinium CP^+).

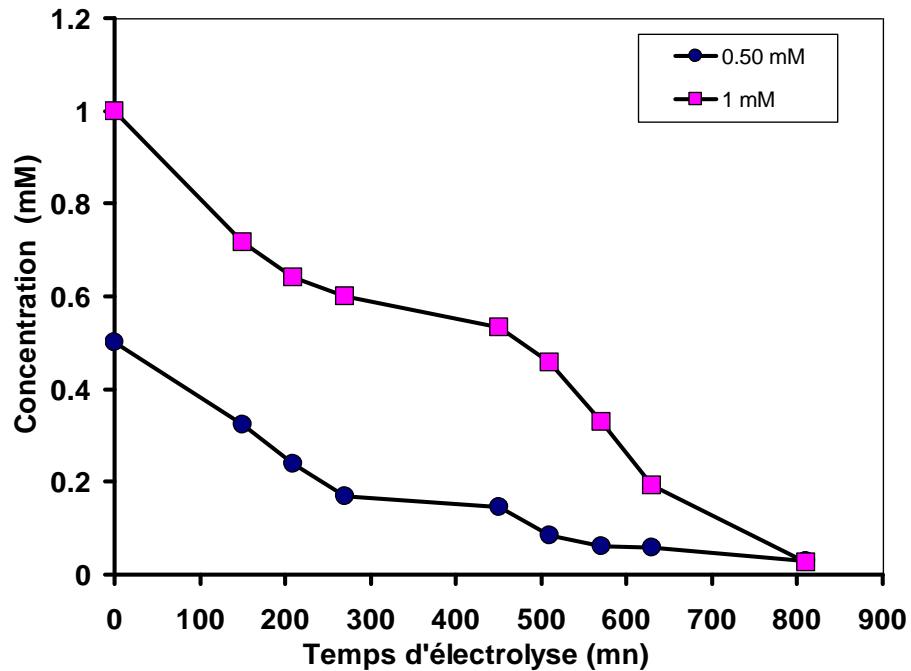


Fig. II.8. Variation de la concentration de CPB en fonction du temps de l'électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M.

Ces deux courbes montrent bien la diminution de la concentration de CPB au cours de l'électrolyse formant entre temps une quantité importante d'hydroxyde d'aluminium au sein de la solution. Ce travail montre aussi la possibilité d'éliminer la totalité de tensioactif en prolongeant le temps d'électrolyse. Ce phénomène d'adsorption de CPB sur l'alumine a été vérifié par une désorption d'un gramme de solide de la cellule N° 3 qui retient le CPB dans 150 mL à pH 0.5 (HCl) et à chaud (51°C) donnant une absorbance de 0.599. Cette absorbance importante exprime la présence du CPB, adsorbé en grande concentration sur le solide d'alumine.

A la fin de l'électrolyse, les électrodes ont été nettoyées et pesées alors que les solides ont été filtrés, lavés, séchés et enfin pesés. La masse expérimentale des ions Al^{3+} électrogénérés dans les cellules 2, 3 étaient d'environ 1.79 g (compris la masse des cathodes par effet de corrosion) et celle de la cellule 1 de 1.73 g. La quantité électrogénérée expérimentale d'alumine était de 4.6 g ce qui donne une capacité d'élimination de 0.0265 mmol/g (10.2 mg/g) et 0.0478 mmol/g (18.38 mg/g) correspondant respectivement aux cellules 2,3.

La calcination d'un gramme de chaque solide obtenu dans un four à 700°C a donné les résultats regroupés dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Résultats de la calcination de l'alumine avec CPB obtenu après électrolyse.

N° cellule	masse récupérée après calcination en (g)	masse de matière organique et résidu (H ₂ O)	masse de matière organique en (g)	% de masse de matière organique en (g)	% de l'alumine
1	0.702	0.298	0	0	70
2	0.712	0.288	0.115	11	71
3	0.728	0.272	0.099	10	72

Une autre électrolyse est conduite dans trois cellules en absence CPB (CPB ajouté après électrolyse) sous une intensité de courant de 0.2 A pendant un temps d'électrolyse de 570 mn utilisant des électrodes de 15 cm². Après électrolyse, le CPB est ajouté aux deux premières cellules à différentes concentrations, la troisième cellule (cellule 1) est prise comme référence. La masse expérimentale des ions Al³⁺ dans les cellules 2 et 3 était d'environ 1 g (compris la masse des cathodes par effet de corrosion) et celle de la cellule 1 de 1.33 g.

A la fin de l'électrolyse le CPB est ajouté, la concentration de CPB (CM_f en mM) a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis à une longueur d'onde de 259 nm. La variation de pH et la conductivité (K en S/m) en fonction du temps d'agitation a été déterminée durant l'opération. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Variation du pH, de la conductivité et de l'absorbance en fonction du temps d'agitation et de la composition de CPB.

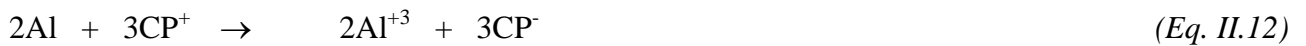
Temps d'agitation en (mn)	Concentration initiale de (CPB) 2 mM (cellule 2)				Concentration initiale de (CPB) 4 mM (cellule 3)			
	pH	σ	Abs	CM _f	pH	σ	Abs	CM _f
0	9.30	0.90	0.278	2.00	9.35	0.91	0.517	4.000
30	9.27	1.03	0.225	1.61	9.34	1.00	0.458	3.543
60	9.24	1.04	0.223	1.60	9.33	1.00	0.454	3.512
90	9.16	1.09	0.221	1.58	9.28	1.03	0.453	3.504
120	9.19	1.11	0.220	1.58	9.32	1.04	0.452	3.497
150	9.10	1.12	0.218	1.56	9.33	1.05	0.450	3.481
3780	8.83	1.17	0.220	1.58	8.95	1.11	0.452	3.497

Ces résultats montrent bien que la concentration de CPB n'a pas beaucoup bougé malgré un temps important fixé pour cette opération. Le CPB ne s'adsorbe pas et ne subit aucune modification chimique ou électrochimique lorsqu'il est ajouté au solide d'alumine électrogénéré précédemment. La tension entre les deux électrodes n'a pas beaucoup changé (7 et 6V), cette légère diminution peut expliquer l'augmentation légère de la conductivité. Le pH a diminué légèrement, du probablement à la légère diminution de la concentration de CPB qui a un caractère basique.

On pense qu'un phénomène d'électroréduction de CPB accompagne le processus d'adsorption sur l'alumine ce qui nous a amené à suivre le comportement de CPB en présence des réducteurs fort. Si on considère les réactions d'oxydoréduction d'aluminium et de CPB suivantes:



La réaction globale sera:



Si on considère les réactions d'oxydoréduction de Zinc et de CPB suivantes:



La réaction globale sera:



Si on considère les réactions d'oxydoréduction de Fer et de CPB suivantes



La réaction globale sera:



A partir des réactions (Eq. II.12, 14 et 16), on peut déterminer les quantités de réducteurs nécessaires pour réduire le CPB.

Trois solutions de 100 mL de CPB 0.3 mM, la première basique pH 13 à laquelle on ajoute 0.54 mg de poudre d'aluminium (0.2 mM), la deuxième acide pH 1.15, à laquelle on ajoute 1.968

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

mg d'une poudre de zinc (0.3 mM) et la troisième acide à pH 1.5, à laquelle on ajoute 0.8 mg de poudre de Fer (tenant compte de la stœchiométrie de la réaction globale). La concentration de CPB a été suivie par spectrophotométrie UV-Vis et les résultats sont regroupés dans le tableau II.10.

Tableau II.10. Variation de la concentration lors de la réduction de CPB par l'aluminium et le zinc respectant la stœchiométrie de la réaction.

Temps en (mn)	Concentration de CPB après réduction en (mM)		
	Al (réducteur)	Zn (réducteur)	Fe (réducteur)
0	0.3	0.3	0.3
60	0.260	0.295	0.3
120	0.253	0.295	0.3
180	0.253	0.295	0.3
1000	0.256	0.297	0.3

Le CPB n'a pas été réduit si on tient compte de la stœchiométrie de la réaction globale, cette situation nous a amené à augmenter la quantité des réducteurs.

Dans le but d'augmenter la réduction de CPB dans le mélange, trois solutions de 100 mL de CPB 0.3 mM sont préparées. On a ajouté à la première une quantité de poudre d'aluminium pH 13.35 (par ajout de NaOH), à la deuxième une quantité de poudre de Zinc à pH 1.18 et à la troisième une quantité de poudre de Fer pH 1.5 Les mélanges sont soumis à une agitation magnétique. Une analyse spectrophotométrique UV-Vis est réalisée sur des prélèvements des trois solutions en fonction du temps et les résultats sont regroupés dans le tableau II.11. Notant que la solution qui contient l'aluminium comme réducteur donne une couleur jaune.

Tableau II.11. Variation de concentration de CPB lors de la réduction par l'aluminium, le zinc et le fer. La concentration initiale de CPB est de 0.3M.

Temps d'agitatio n en (mn)	Concentration de CPB après réduction en (mM)								
	Quantité d'Aluminium (réducteur) (g)			Quantité de Zinc (réducteur) (g)			Quantité de Fer (réducteur) (g)		
	0.027	0.135	0.270	0.065	0.327	0.656	0.056	0.280	0.560
60	0.045	0.069	0.032	0.268	0.188	0.03	0.3	0.3	0.3
120	0.043	0.047	0.029	0.258	0.140	0.021	0.3	0.3	0.3
180	0.043	0.047	0.028	0.258	0.124	0.018	0.3	0.3	0.3
240	0.043	0.047	0.028	0.251	0.071	0.013	0.3	0.3	0.3
800	0.043	0.050	0.028	0.250	0.054	0.005	0.3	0.3	0.3
1000	0.043	0.028	0.028	0.240	0.023	0.003	0.3	0.3	0.3

Ces résultats montrent, une réduction de CPB (90%) en présence d'un réducteur fort comme l'aluminium ou le zinc. Il est constaté que lors de l'électrolyse sur des électrodes d'aluminium une quantité de CPB a été réduite et une autre a été adsorbée sur l'hydroxyde d'aluminium. On remarque un solide jaune pâle, du probablement à la formation d'hydroxyde d'aluminium avec le produit de réduction de CPB. Cette constatation permet d'expliquer la présence d'un produit organique décelé par IR et par ATG sur l'hydroxyde d'aluminium formé lors de l'électrolyse dans un milieu neutre à basique alors que sur l'alumine utilisée comme coagulant chimique le CPB n'a pas été adsorbé. On note aussi que le CPB n'a pas été réduit sur le fer. En conclusion le CPB est réduit sur l'aluminium et le zinc en donnant un autre produit éliminé sur l'hydroxyde d'aluminium alors que le CPB ne se réduit pas sur le fer. Le produit de réduction de CPB sur l'aluminium a été analysé par diffraction des rayons X (figure II.9).qui montre la présence d'alumine avec le produit de réduction donnant un diagramme différent.

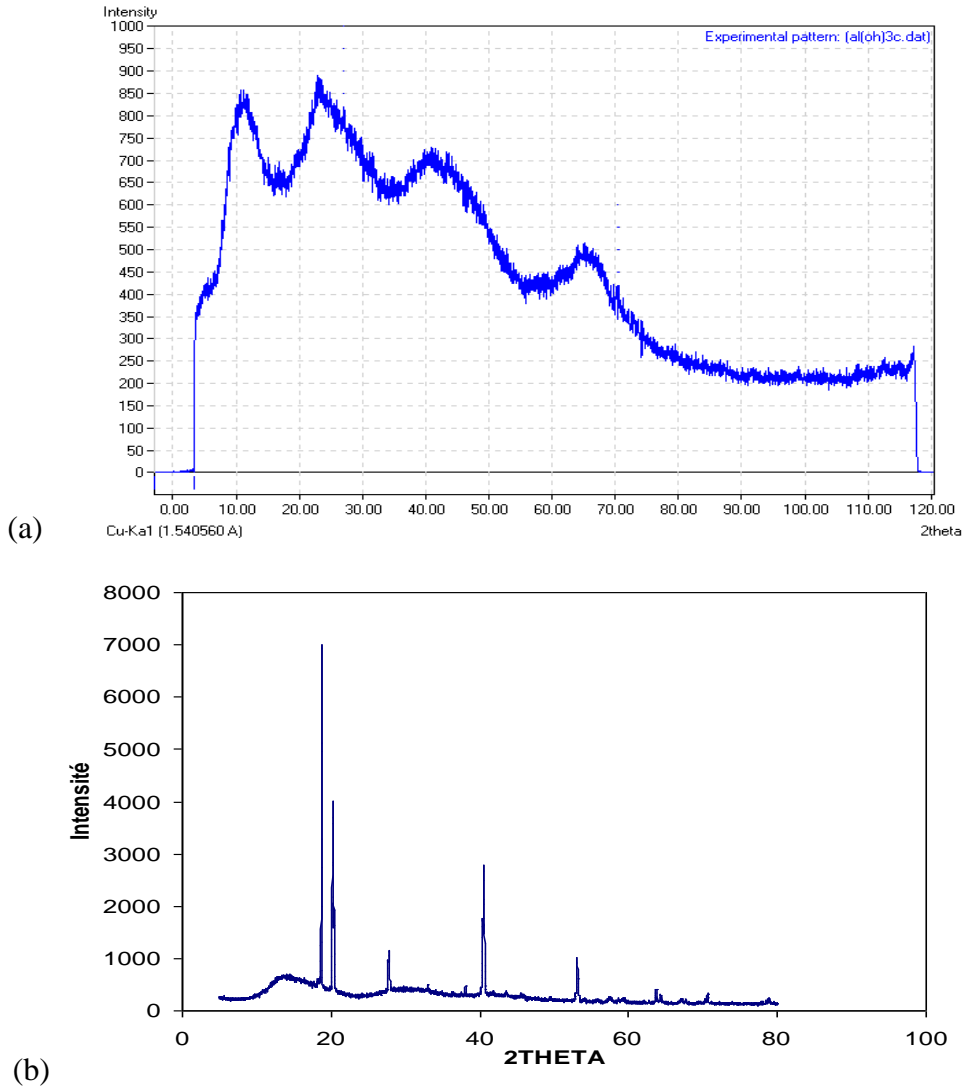


Fig. II.9. Diagramme de rayons X de l'alumine synthétisée chimiquement (a), solide lors de réduction de CPB en présence d'aluminium (b) avec une même longueur d'onde.

II.3.1.2. Investigation d'élimination de CPB par électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M en présence de phosphate (électrocoagulation)

La concentration micellaire de CPB dans le mélange de NaCl 0.1 M, NaH_2PO_4 0.1 M et Na_2HPO_4 0.1 M a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis (figure II.10) donnant une valeur de 0.018 mM.

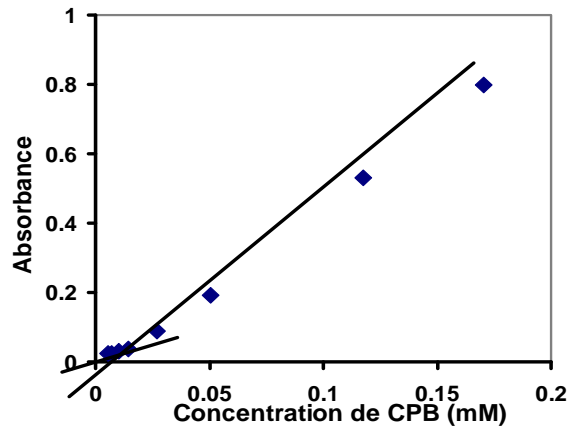


Fig. II.10. Détermination de la CMC de CPB dans un mélange de NaCl 0.1, NaH₂PO₄ 0.1 M et Na₂HPO₄ 0.1 M à 22°C par spectrophotométrie UV-Vis.

L'électrolyse est lancée dans trois cellules, une de référence (1) et deux autres (2,3) qui contiennent le CPB à 0.2 A et à 25°C dans une solution de NaCl 0.1 M, Na₂HPO₄ 0.1 M et NaH₂PO₄ 0.1 M. La masse expérimentale des ions Al³⁺ dans les cellules 2 et 3 était d'environ 0.66 g (compris la masse de la corrosion des cathodes), celle de la cellule 1 était de 1.33 g. La différence des masses entre la cellule de référence d'une part et les deux cellules qui contiennent le CPB est due probablement à une adsorption de CPB sur l'électrode d'aluminium et par la suite l'électrode est protégée [3,4]. La variation du pH, de la turbidité et de l'absorbance en fonction de temps d'électrolyse a été mesurée durant l'électrolyse et il a été obtenu les résultats regroupés dans le tableau II.12:

Tableau II.12. Variation du pH, de la turbidité et de l'absorbance en fonction du temps de l'électrolyse et de la composition de CPB en présence des ions phosphates

Temps de l'électrolyse (mn)	sans (CPB)			0.5 mM (CPB)			1 mM (CPB)		
	(1)			(2)			(3)		
	pH	tur	Abs	pH	tur	Abs	pH	tur	Abs
0	6.36	4	0	6.37	4	0.133	6.38	4	0.273
60	6.56	550	0	6.59	409	0.059	6.57	662	0.166
120	6.69	1122	0	6.72	774	0.028	6.75	924	0.053
180	6.74	1314	0	7.02	918	0.024	7.03	1014	0.016
240	7.46	1536	0	7.78	1020	0.016	7.79	1374	0.017
300	9.04	1950	0	9.17	1290	0.013	9.18	1270	0.012
360	9.29	1700	0	9.33	1320	0.011	9.32	780	0.011
420	9.58	1300	0	9.60	1400	0.008	9.58	800	0.008

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

Les prélèvements pris de la solution ont été sédimentés dans une centrifugeuse à une vitesse de 5000 tours /mn. Une analyse spectrophotométrique UV-Vis avec une dilution de 0.2 mL de solution dans 3 mL d'eau déionisée a été utilisée pour suivre la variation de la concentration en fonction du temps de l'électrolyse. Les résultats sont représentés par les deux courbes de la figure II.11:

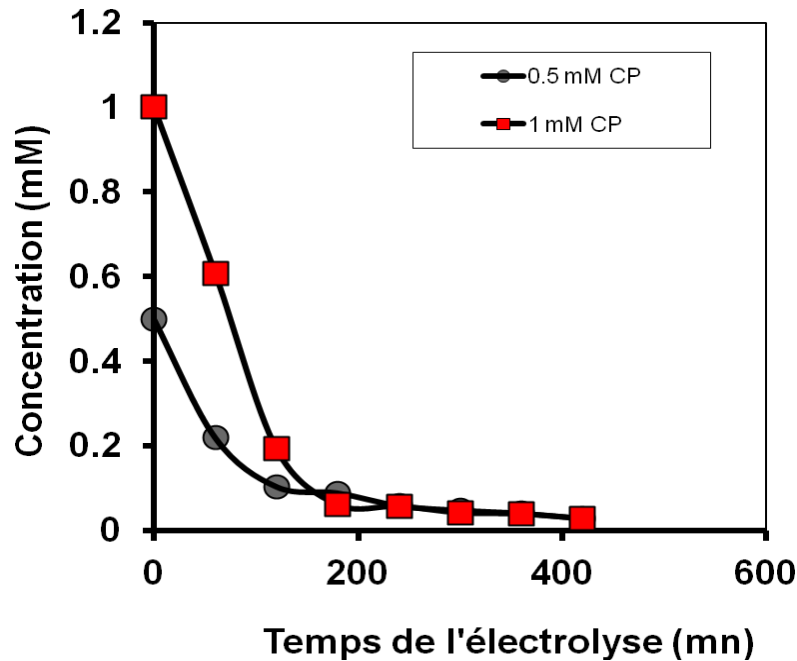


Fig. II.11. Variation de la concentration de CPB en fonction du temps de l'électrolyse dans une solution tampon de phosphate en présence de 0.1 M de NaCl.

Le tableau II.12 résume les résultats trouvés après électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M en présence des ions phosphates.

Tableau II.13. Résultats de l'électrolyse d'une solution tampon de phosphate 0.1 M NaCl sur une électrode d'aluminium en présence de CPB.

Numéro de cellule	Absorbance	concentrations initiales de (CPB) en (mM)	Concentrations finales de (CPB) en (mM)	Diminution %
2	0.008	0.5	0.012	94
3	0.008	1.0	0.120	97

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

La diminution de CPB sur le phosphate d'aluminium est importante et on peut aller jusqu'à une concentration très faible avec un prolongement du temps de l'électrolyse (figure II.11). Ce résultat montre la possibilité d'éliminer le CPB sur AlPO_4 dans un milieu aqueux par électrocoagulation avec un très bon rendement (tableau II.13).

Un gramme de chaque solide est calciné dans un four à 700°C pendant 24 heures et les résultats sont donnés dans le tableau II.14 (la masse calcinée est celle de la matière organique après un très bon séchage):

Tableau II.14. Résultats de la calcination du solide AlPO_4 avec CPB.

N° de cellule	masse récupérée après calcination en (g)	masse de matière organique et résidu (H_2O)	masse de matière organique retenue par le solide en (g)	% Masse de la matière organique retenue par le solide	Rendement d'élimination de CPB %	% de AlPO_4
1	0.802	0.198	0	0	0	80
2	0.778	0.222	0.024	2.2	50	77
3	0.729	0.271	0.073	7.3	76	63

Les solides des cellules 2, 3 ont donné une matière noire compacte alors que le solide de la cellule 1 donne une matière blanche à grise. Cela peut s'expliquer par la présence de CPB dans les solides des cellules 2, 3.

Dans le but de vérifier le phénomène d'adsorption de CPB sur AlPO_4 , une désorption a été réalisée sur un gramme de solide de la cellule N°3. Cette masse est solubilisée dans 150 ml, à pH 11 et à chaud (51°C) donnant une absorption en UV-Vis de 0.346 qui correspond à une concentration de 0.1 mM. Ce résultat important explique la présence de CPB dans le solide AlPO_4 formé par électrocoagulation.

De la même manière, une électrolyse a été lancée dans une cellule sans tensioactif pendant une même durée d'électrolyse (420 mn). Le solide est ensuite filtré, séché et pesé ($m = 3.20$ g) et à la fin il est ajouté à une cellule qui contient le CPB de concentration 1 mM. Le contenu est soumis à une agitation magnétique puis la variation de la concentration de CPB est suivie en fonction de temps d'agitation par spectrophotométrie UV-Vis. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.15.

Tableau II.15. Variation de concentration de CPB (Co=1mM) en fonction de temps d'agitation en présence de AlPO_4

temps d'agitation en (mn)	absorbance	concentration en (mM)
0	0.273	1
120	0.014	0.051
180	0.011	0.040
240	0.010	0.036
300	0.006	0.021

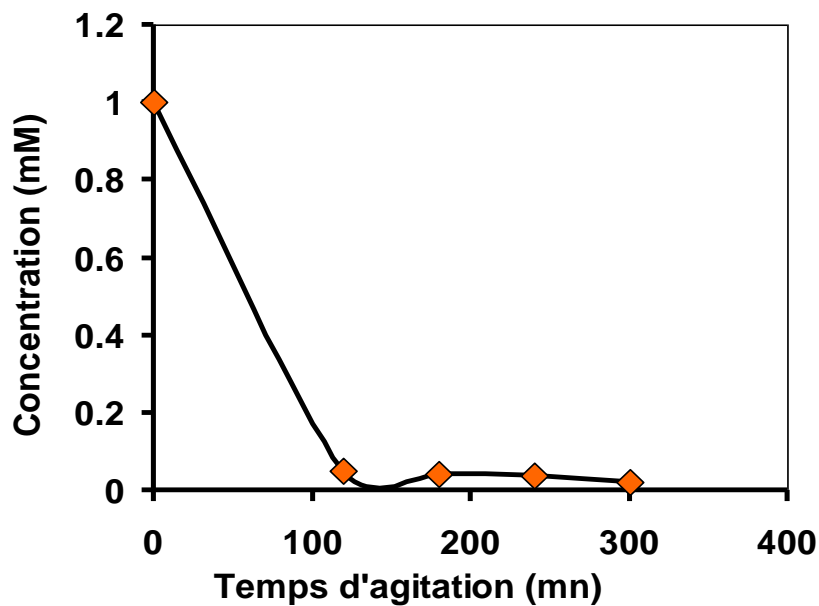


Fig. II.12. Variation de concentration de CPB en fonction du temps d'agitation en présence de phosphate d'aluminium (AlPO_4)

La courbe en figure II.12, montre une diminution importante au bout de deux heures d'agitation. Cette diminution est provoquée probablement par une adsorption sur le phosphate d'aluminium électrogénéré. Dans ce cas, il est très clair que l'élimination de CPB est effectuée par une adsorption rapide utilisant le coagulant AlPO_4 (figure II.12). Après filtration, lavage et séchage dans une étuve à 80°C , le solide est pesé, donnant une masse de 3.37 g. La calcination d'un gramme du solide obtenu dans un four à 700°C a donné un solide de masse 0.772 g, sachant que la calcination de la même masse de la cellule 1 à donné une perte de masse de 0.198 g, donc la masse de CPB décomposée est de 0.03 g (considérant que la masse calcinée est celle de la matière

organique après un très bon séchage): Cette calcination explique la présence de CPB sur les phosphates d'aluminium avec un pourcentage de 3% par rapport à la masse de l'adsorbant. Notant que la masse du solide récupéré après agitation est augmentée de 0.17 g avec un pourcentage de 5%. La matière obtenue après calcination apparaît noire alors que celle de la cellule de référence donne une couleur blanche à grise, se qui explique la présence de CPB dans le solide.

Dans le but de vérifier le phénomène d'adsorption de CPB sur $AlPO_4$, une désorption a été menée sur un gramme de solide qui retient le CPB solubilisé dans 150 mL d'une solution de soude à pH 11 et à chaud $51^\circ C$, donnant une absorption en UV-Vis de 1.069 qui correspond à une concentration de 0.25 mM. Cette absorption importante explique la présence de CPB dans le solide $AlPO_4$.

Une autre électrolyse a été menée dans une solution de NaCl 0.1 M sur des anodes en aluminium et des cathodes en acier et en graphite à $25^\circ C$. L'électrolyse est lancée dans six cellules: deux de référence avec des anodes d'aluminium et des cathodes en aciers et en graphite sans tensioactif et quatre autres cellules en présence de CPB de concentrations 0.5 M et 1 M sous une intensité de courant de 0.2 A et un temps d'électrolyse de 570 mn. Les résultats de la variation du pH, de la turbidité et de la conductivité sont regroupés dans les tableaux II.16,17 et 18.

Tableau II.16. Variation du pH en fonction du temps d'électrolyse et de la teneur en CPB.

Temps d'électrolyse (mn)	pH					
	Sans CPB cathode en fer (1)	0.5 mM CPB cathode en fer (2)	1mM CPB cathode en fer (3)	0.5 mM CPB cathode en graphite (4)	1 mM CPB cathode en graphite (5)	Sans CPB cathode en graphite (6)
0	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57
0 Après ajout	5.57	5.58	5.83	5.71	5.70	5.57
30	8.37	8.32	8.16	5.73	5.80	5.59
60	8.49	8.37	8.19	6.02	5.82	6.85
120	8.56	8.44	8.16	6.52	6.59	7.54
180	8.73	8.45	8.20	7.05	7.12	7.75
240	8.74	8.42	8.21	7.12	7.14	7.71
300	8.76	8.41	8.20	7.14	7.18	7.53
420	8.77	8.47	8.22	6.99	6.96	6.92
570	8.77	8.48	8.23	6.82	6.88	6.83

Le pH augmente progressivement avec le temps d'électrolyse ce qui donne un milieu basique du principalement à la décharge des protons (milieu acide) au niveau de la cathode. Cette

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

augmentation est plus importante en présence d'une cathode en acier. Le pH est plus important en utilisant une cathode de fer plutôt qu'une cathode de graphite impliquant une quantité plus faible de OH^- sur le graphite que sur le fer.

Tableau II.17. Variation de la turbidité (en NTU) en fonction du temps d'électrolyse et de la teneur en CPB.

temps de l'électrolyse (mn)	Turbidité					
	Sans CPB cathode en fer (1)	0.5mM CPB cathode en fer (2)	1mM CPB cathode en fer (3)	0.5mM CPB cathode en graphite (4)	1mM CPB cathode en graphite (5)	sans CPB cathode en graphite (6)
0	1	1	1	1	1	1
0	1	1	1	1	1	1
30	62	42	25	78	79	80
60	80	110	87	234	231	262
120	364	328	269	1341	1125	446
180	713	773	700	1512	2457	797
240	1000	1224	1017	1800	2862	1100
300	1161	1000	1206	2070	3429	1440
420	1860	1611	1845	1926	3834	2223
570	3969	2439	2538	2016	3033	2268

La turbidité augmente avec le temps d'électrolyse suite à la formation d'un solide en suspension (Alumine). Cette augmentation est plus importante en présence de CPB utilisant une cathode de graphite que celle utilisant une cathode en acier.

Tableau II.18. Variation de la conductivité (σ en mS/cm) en fonction du temps de l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M et de la teneur en CPB.

Temps de l'électrolyse (mn)	Conductivité de la solution en mS/cm					
	Sans CPB cathode en fer (1)	0.5mM CPB cathode en fer (2)	1mM CPB cathode en fer (3)	0.5mM CPB cathode en graphite (4)	1mM CPB cathode en graphite (5)	sans CPB cathode en graphite (6)
0	1.546	1.546	1.546	1.546	1.546	1.546
0	1.546	1.567	1.585	1.612	1.570	1.546
30	1.843	1.820	1.819	1.791	1.751	1.849
60	2.430	1.919	1.912	1.891	1.840	1.817
120	1.870	1.880	1.888	1.861	1.806	1.792
180	2.416	2.429	1.772	1.940	1.897	1.889
240	1.919	1.914	1.914	1.891	1.848	1.831
300	1.906	1.904	1.910	1.890	1.840	1.842
420	2.162	2.156	2.150	2.114	2.075	2.046
570	1.961	1.951	1.960	1.935	1.990	1.849

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

La conductivité n'a pas beaucoup bougé ni avec la variation de la concentration de CPB ni avec la nature de l'électrode (cathode). L'augmentation du temps d'électrolyse provoque une augmentation plus au moins faible de la conductivité avec la même grandeur en fonction de la concentration de CPB due aux ions hydroxydes électrogénérés sur la cathode qui restent après la formation de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ équation (Eq. II.6). L'analyse spectroscopique UV-Vis de solution de CPB durant l'électrolyse a permis de suivre l'évolution de la concentration de CPB en fonction du temps d'électrolyse. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.19.

Tableau II.19. Résultats de l'analyse spectroscopique d'une solution neutre de phosphate à 0.1 M en NaCl sur une anode d'aluminium et cathode en acier et graphite en présence de CPB en fonction du temps d'électrolyse.

Temps d'électrolyse en (mn)	Cathode en acier				Cathode en graphite			
	Cellule 2		Cellule 3		Cellule 5		Cellule 6	
	$C_0 = 0.5 \text{ mM}$		$C_0 = 1 \text{ mM}$		$C_0 = 0.5 \text{ mM}$		$C_0 = 1 \text{ mM}$	
	Abs	Ct	Abs	Ct	Abs	Ct	Abs	Ct
0	0.183	0.5	0.417	1	0.202	0.5	0.380	1
30	0.169	0.461	0.346	0.829	0.187	0.462	0.360	0.947
60	0.168	0.458	0.286	0.685	0.157	0.388	0.359	0.944
120	0.143	0.390	0.260	0.623	0.127	0.313	0.277	0.728
180	0.117	0.319	0.257	0.616	0.096	0.237	0.225	0.591
240	0.108	0.294	0.228	0.546	0.069	0.170	0.209	0.549
300	0.103	0.281	0.207	0.496	0.067	0.165	0.195	0.513
420	0.090	0.245	0.195	0.467	0.061	0.150	0.146	0.392
570	0.052	0.141	0.183	0.438	0.040	0.098	0.124	0.326

Abs est l'absorbance de CPB.

Ct (en mM) est la concentration de CPB durant un temps d'électrolyse t

Co est la concentration initiale de CPB.

La figure II.13, montre la diminution de la concentration de CPB en fonction du temps d'électrolyse. Cette diminution apparait plus importante en présence d'une cathode en graphite que celle en acier. A signaler l'importante diminution de la concentration de CPB en présence d'une cathode en aluminium par rapport aux cathodes en acier et en graphite, ce qui nous laisse penser à une réduction de CPB au niveau des électrodes. Les travaux réalisés sur la réduction de CPB

montrent cette possibilité en donnant un radical neutre ou la formation d'un dimère. L'analyse spectroscopique UV-Vis montre la diminution de la concentration de CPB en gardant la même bande d'absorption à 259 nm et l'absence d'autres bandes d'absorption, ce qui implique la disparition de CPB par adsorption même s'il est sous forme réduite. Le rendement d'élimination peut aller jusqu'à 80% avec une concentration initiale de 0.5 mM et jusqu'à 67% avec une concentration initiale de 1 mM du probablement à la quantité de solide électrogénéré.

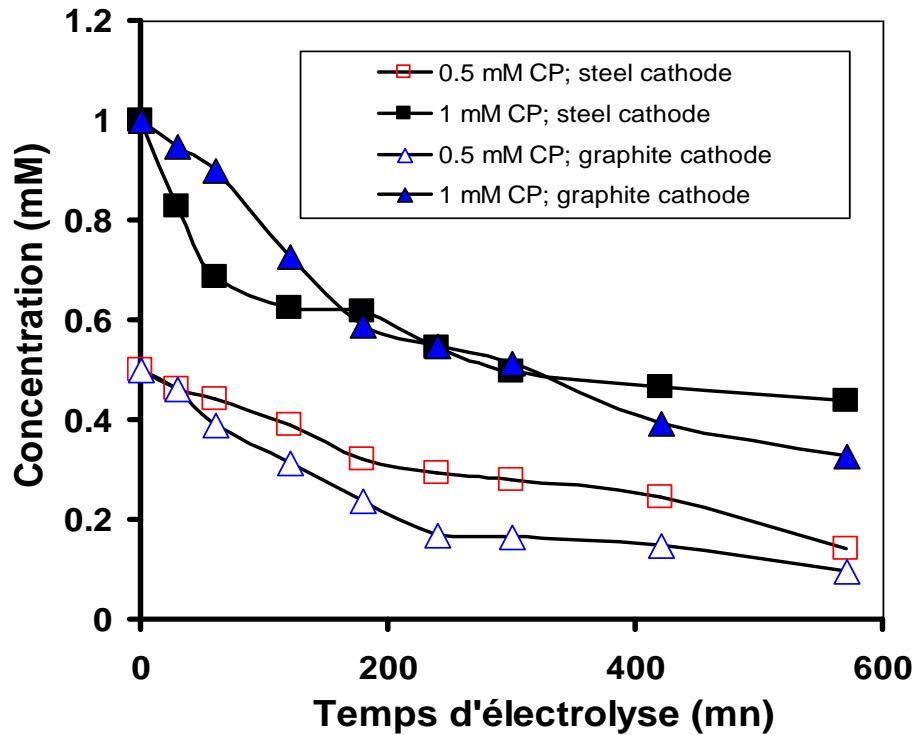


Fig. II.13. Variation de la concentration de CPB en fonction du temps d'électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M avec des anodes en aluminium et des cathodes en acier et graphite.

A la fin de l'électrolyse, les électrodes ont été lavées, séchées et pesées, donnant une variation de masse expérimentale de l'ordre de 0.77 g pour les anodes en aluminium et 0.015 g pour les électrodes en acier. La variation de la masse théorique d'aluminium pendant l'électrolyse est de 0.637 g d'après la loi de Faraday (Eq. I.9). La masse électrogénérée d'ions aluminium expérimentale est supérieure à la masse théorique pour toutes les électrolyses réalisées sur une électrode en aluminium, donc un rendement en courant supérieur à 100%. Après filtration, les solides ont été lavés, séchés et pesés, donnant les masses suivantes: $m_1 = 1.928$ g, $m_2 = 1.880$ g, $m_3 = 1.861$ g, $m_4 = 1.883$ g, $m_5 = 1.896$ g, $m_6 = 1.906$ g (avec 1,2,...,6 numéro des cellules d'électrolyses). La masse du solide de la cellule de référence (1) sans CPB est plus importante que les masses des solides des autres cellules qui contiennent le CPB alors qu'on a pensé le contraire étant donné que l'adsorption de CPB sur les solides augmente la masse du solide. Il est probable

qu'une quantité de CPB est adsorbée sur les électrodes limitant leur dissolution et donc moins de masse de solide (protection des électrodes ou inhibition).

La calcination de 0.5 g de masse de chaque solide des cellules dans un four à 700°C a donné les résultats suivants: $m_1 = 0.380$ g, $m_2 = 0.379$ g, $m_3 = 0.371$ g, $m_4 = 0.386$ g, $m_5 = 0.384$ g, $m_6 = 0.371$ g. Cette différence importante entre la masse calcinée et la masse après calcination prouve la décomposition de la matière organique représentée par le CPB et probablement le produit de réduction de CPB sur les électrodes dans les solides électrogénérés. La masse décomposée de CPB des solides de toutes les cellules est généralement de même grandeur malgré la grande différence entre les concentrations de CPB utilisées dans chaque cellule. Cette dernière observation peut être expliquée par l'électrogénération de la même quantité de solide par suite de l'application de la même quantité d'électricité entre les électrodes.

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été réalisée jusqu'à 600°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Trois pertes de masses successives sont observées (figure II.14), associées à trois pics endothermiques qui montrent un pic de décomposition vers 100°C attribué à la décomposition de l'eau et à une importante décomposition de masse entre 200 et 300°C attribuée au CPB et probablement le produit de réduction de CPB sur l'aluminium (vérifié plus tard lors d'utilisation des réducteurs forts), il en va de même d'un autre pic vers 450°C attribué à la combustion de la matière organique résiduelle qui commence à 450°C. Les pertes de masse sont respectivement 10%, 26% et 13%. L'analyse thermogravimétrique de CPB avec $AlPO_4$ solide est donnée par la figure II.15, qui présente une légère disparition de masse observée entre 200 et 300°C correspondant à la décomposition de CPB avec une perte de masse de 4%. Un pic endothermique important est observé vers 100°C correspondant à la disparition de l'eau avec une perte de masse de 24%. Nous notons que d'après les travaux de Atia et al [1] le CPB se décompose entre 200 et 350°C.

Le spectre IR (figure II.16) de l'alumine synthétisée par électrolyse en présence de CPB montre deux bandes de vibration de valence entre 2860 et 2930 cm^{-1} caractérisant les C-H aliphatiques de CPB provenant probablement de la chaîne aliphatique du produit de réduction de CPB sur l'aluminium (par la suite, il a été vérifié que le CPB s'adsorbe avec de faibles quantités sur l'alumine).

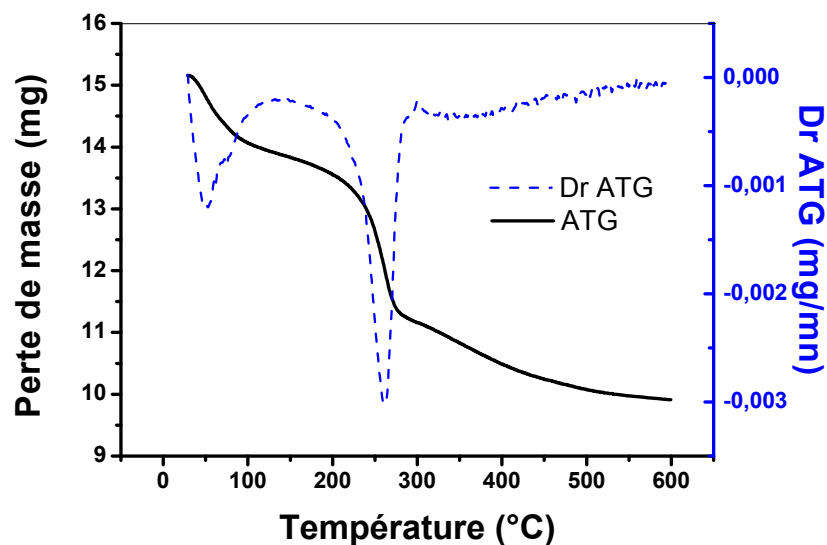


Fig. II.14. ATG et ATD de CPB retenu par l'alumine pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M avec une anode en aluminium et une cathode en graphite et en fer.

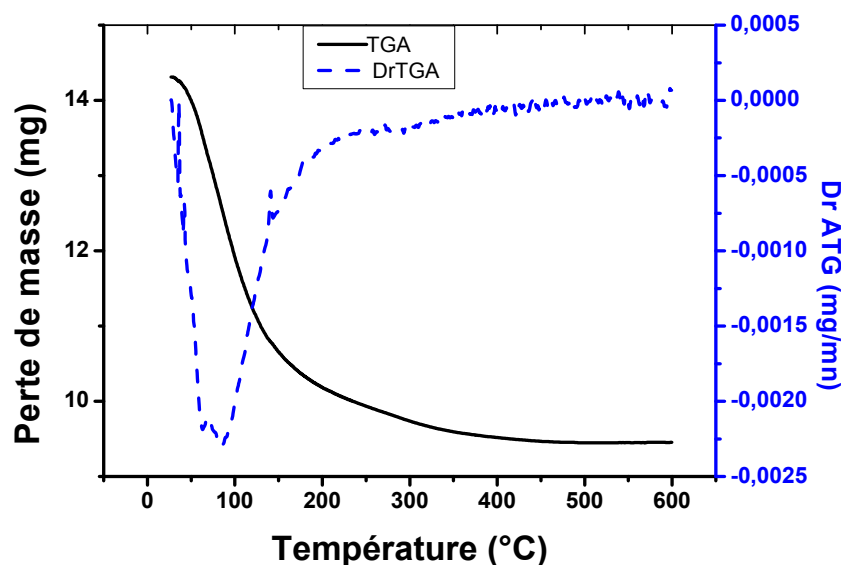


Fig. II.15. ATG et ATD de CPB retenu par AlPO_4 pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M avec une anode en aluminium et une cathode en graphite et en fer.

Le spectre IR de AlPO_4 synthétisé par électrolyse en présence de CPB présente deux bandes de vibrations moyennes entre 2853 et 2925 cm^{-1} caractérisant les C-H aliphatiques de CPB (figure II.17).

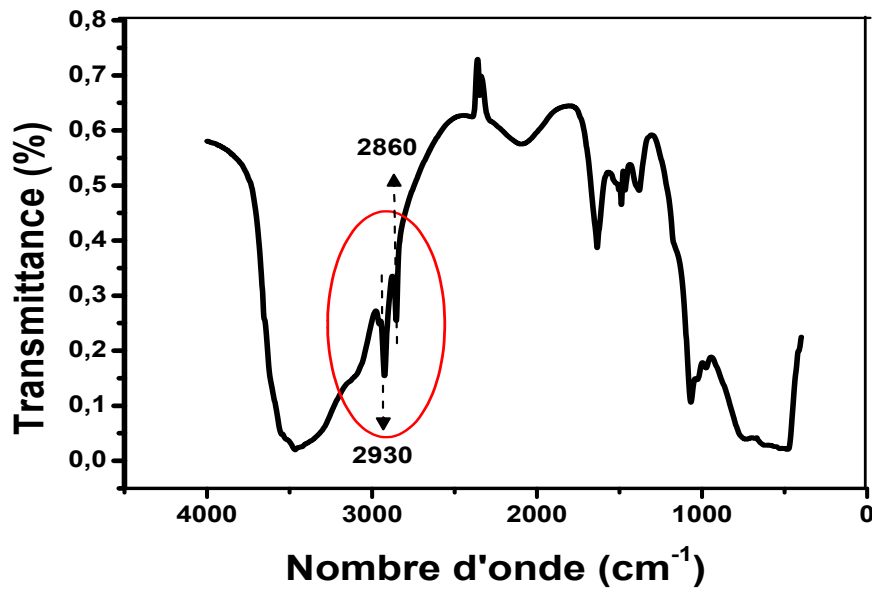


Fig. II.16. Spectre IR de CPB sur l'alumine pendant l'électrolyse

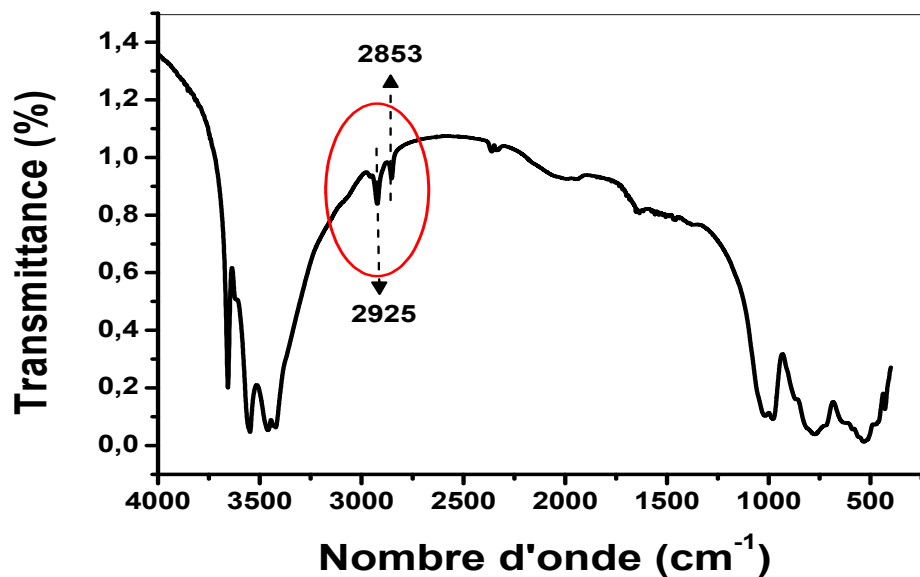


Fig. II.17. Spectre IR de CPB sur AlPO₄ électrogénéré lors de l'électrolyse d'une solution de phosphate à 0.2 A.

II.3.2. Investigation d'élimination de CPB sur des coagulants chimiques

II.3.2.1. Détermination de charge nulle de différents solides synthésés

Le titrage acido-basique d'une solution de NaNO₃ 0.01 M plus 0.1 g de solide est utilisé pour déterminer le pH de charge nulle (PCN ou PZC), ou la charge de surface des oxydes ou des hydroxydes. La quantité de protons consommés par la surface est déterminée par la mesure de la quantité du proton consommée d'une suspension comparée à une solution seule, ainsi on détermine

la charge de surface à travers la relation (Eq. II.1). Cette relation a permis de quantifier la quantité de protons adsorbée en comparant avec la solution sans solide et de convertir cette valeur en quantité de charge. C_b , C_a sont les concentrations de la base (NaOH 0.1 M) et de l'acide (HNO₃ 0.1 M) ajouté respectivement à la solution. Le point d'intersection des courbes des figures II. 19, II. 21 avec l'abscisse à densité de charge nulle a permis de déterminer le point de charge nulle.

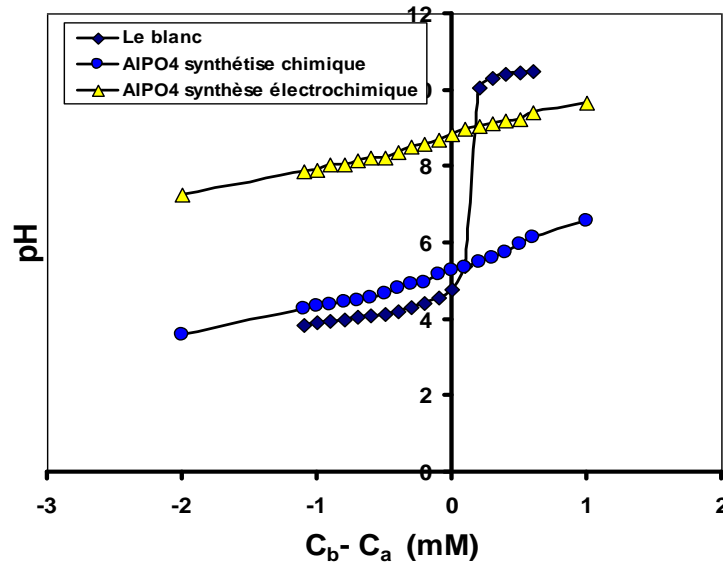


Fig. II.18. Courbe de titrage acido-basique d'une suspension de 0.1 g de phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement et électrochimiquement dans une solution de NaNO₃ 0.01 M à 20°C

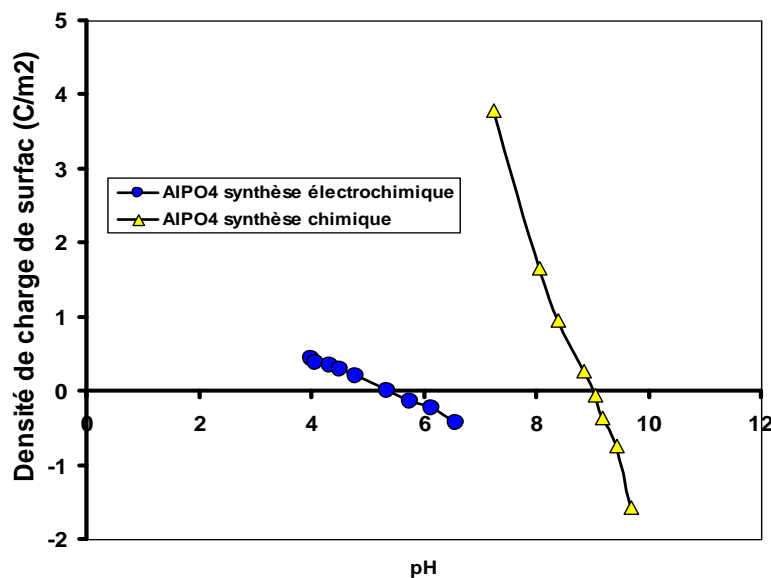


Fig. II.19. Densité de charge de surface de 0.1 g de phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement et électrochimiquement en fonction du pH dans une solution de NaNO₃ 0.01 M à 20°C, calculée d'après la courbe de titrage figure II.18 (détermination du pH de charge nulle).

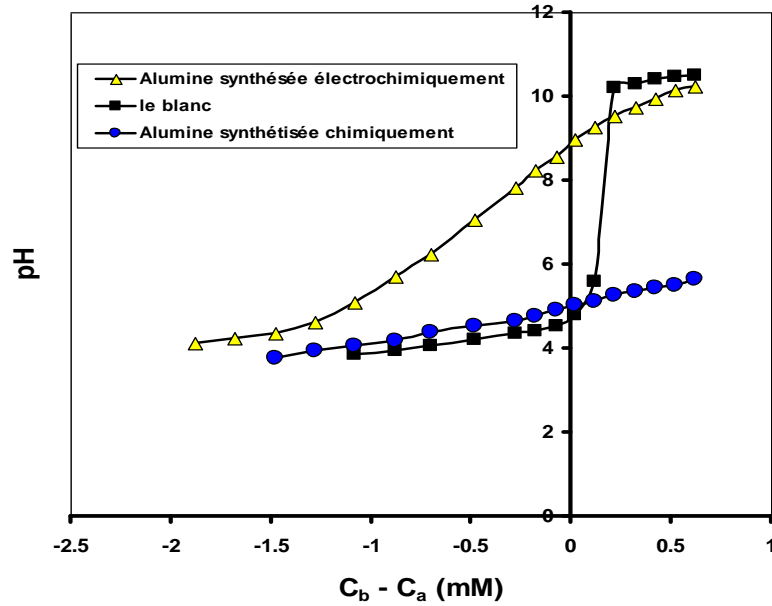


Fig. II.20. Courbe de titrage acido-basique d'une suspension de 0.1 g d'alumine synthétisée chimiquement et électrochimiquement dans une solution de NaNO_3 0.01 M à 20°C.

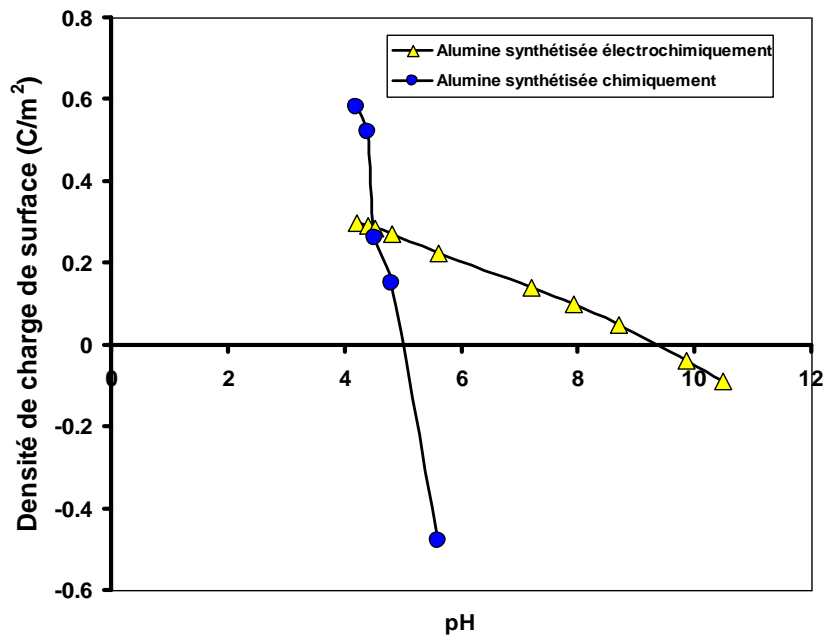


Fig. II.21. Densité de charge de surface de 0.1 g d'alumine synthétisé chimiquement et électrochimiquement en fonction du pH dans une solution de NaNO_3 0.01 M à 20°C, calculée d'après la courbe de titrage figure II.20 (détermination du pH de charge nulle).

Ces courbes présentent une diminution de charge de surface avec l'augmentation du pH provoquant une diminution des sites chargés positivement au profit des sites chargés négativement. Cette diminution de charge de surface est plus remarquable (rapide) sur l'alumine et le phosphate d'aluminium synthétisés chimiquement que ceux synthétisés électrochimiquement. Les pH de charge nulle des solides synthétisés sont regroupés dans le tableau II.20.

II.3.2.2. Détermination de la surface spécifique des solides synthétisés

La méthode de BET a été utilisée pour déterminer la surface spécifique de nos solides et les résultats sont regroupés dans le tableau II.20. La figure II.19, montre que le pH de charge nulle de AlPO_4 synthétisé chimiquement et électrochimiquement est respectivement 4.75 et 7.55. La figure II.20, montre que le PCN d'alumine synthétisé chimiquement et électrochimiquement est respectivement 5.4 et 8.1. Les résultats de PCN de tous les adsorbants sont regroupés dans le tableau II.20

Tableau II.20. Résultats de détermination de surface spécifique et pH de charge nulle de différents solides.

Solides	Surface spécifique (m^2/g)	PCN
AlPO_4 synthétisé chimiquement	100	4.75
AlPO_4 synthétisé électrochimiquement	27	7.55
Alumine synthétisé chimiquement	5	5.40
Alumine synthétisé électrochimiquement	217	8.10

II.3.2.3. Analyse par DRX et EDS des solides synthétisés

Ces solides ont été analysés par diffraction des rayons X qui montre un état amorphe de l'alumine synthétisée chimiquement, un état cristallin de l'alumine synthétisée électrochimiquement (figure II.22 et II.24). et un état amorphe du phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement et électrochimiquement (figure II.26 et II.28). L'analyse EDS des solides d'alumines synthétisés chimiquement et électrochimiquement montre en plus de l'oxygène et de l'aluminium, la présence de sodium et de chlore avec une quantité importante de ce dernier. Cette quantité appréciable de la du chlore prouve sa participation dans la structure de l'alumine démontrée dans la section (II.3.1.1) et représentée par la réaction (Eq. II.6).

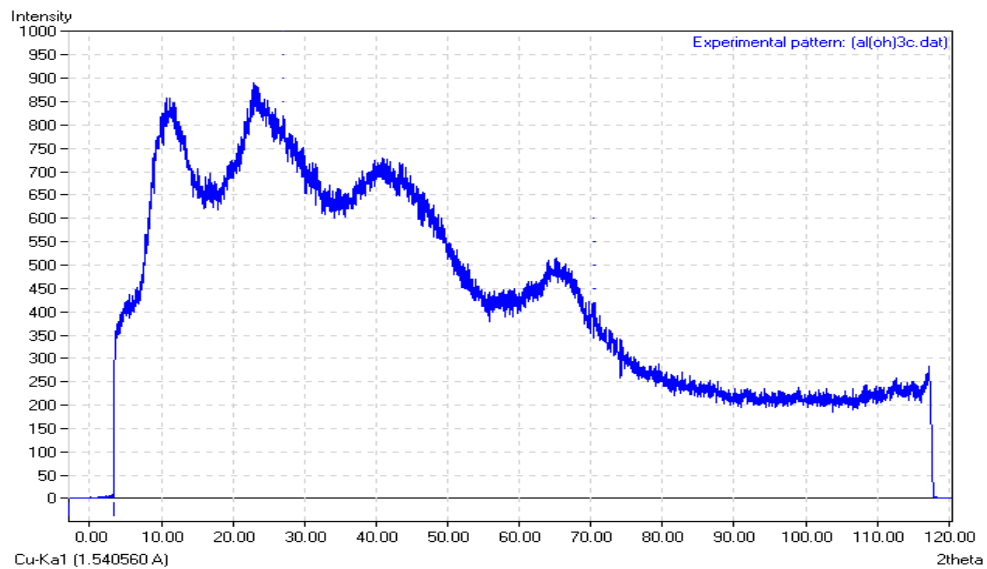


Fig. II.22. Diagramme des rayons X de l'alumine synthétisée chimiquement

Elément	%Masse	% Atomique
O K	49.27	63.89
Na K	0.41	0.37
Al K	34.23	26.32
Cl K	16.09	9.42
Totaux	100.00	

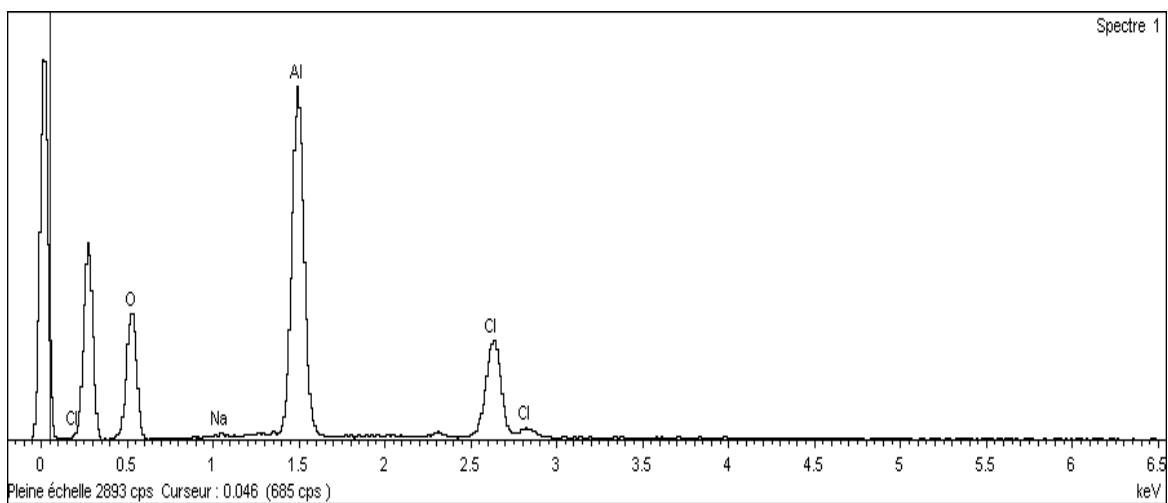
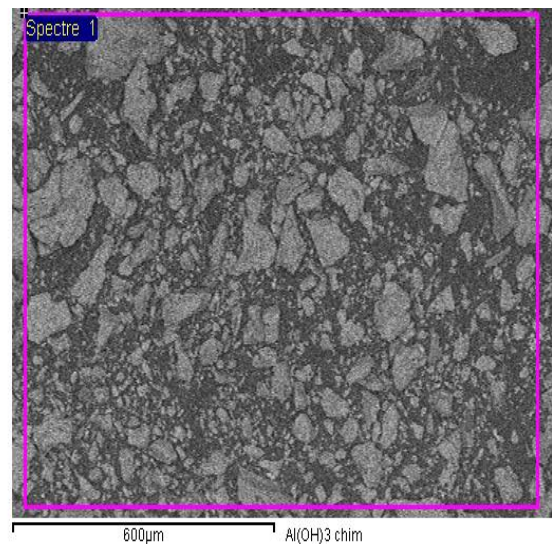


Fig. II.23. Analyse EDS de l'alumine synthétisée chimiquement

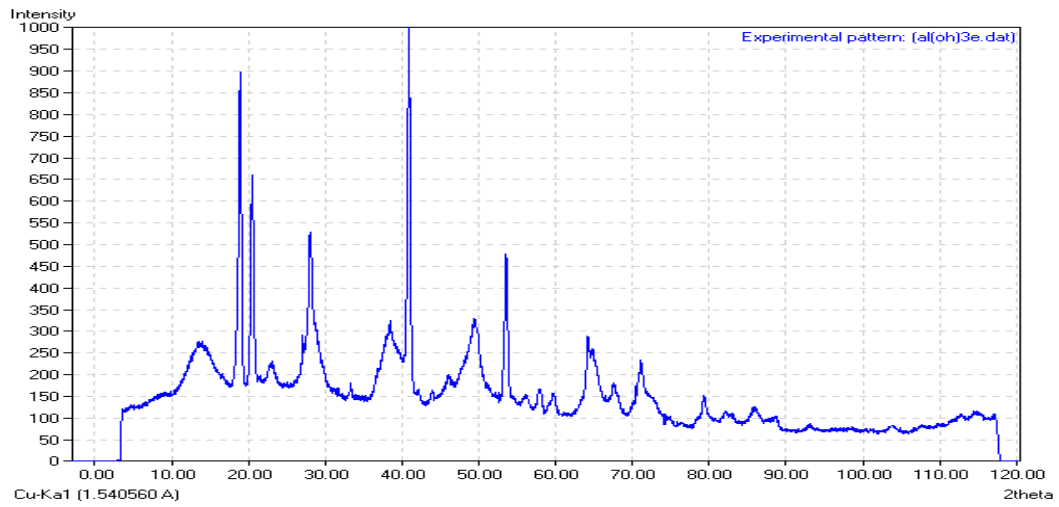


Fig. II.24. Diagramme des rayons X de l'alumine synthétisée électrochimiquement

Élément	%Masse	% Atomique
O K	51.84	64.69
Na K	1.25	1.08
Al K	44.22	32.71
Cl K	2.69	1.51
Totaux	100.00	

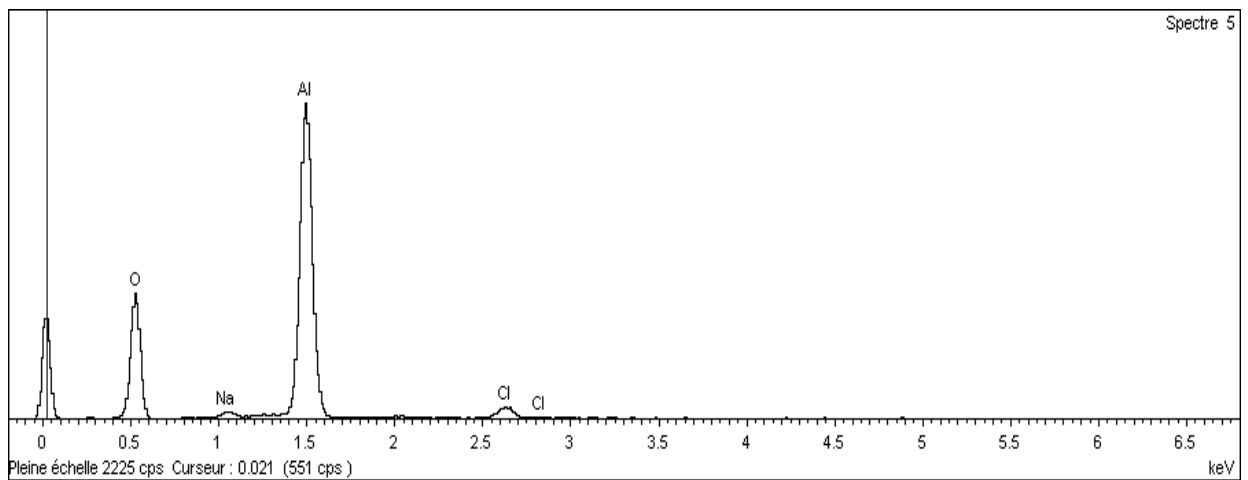
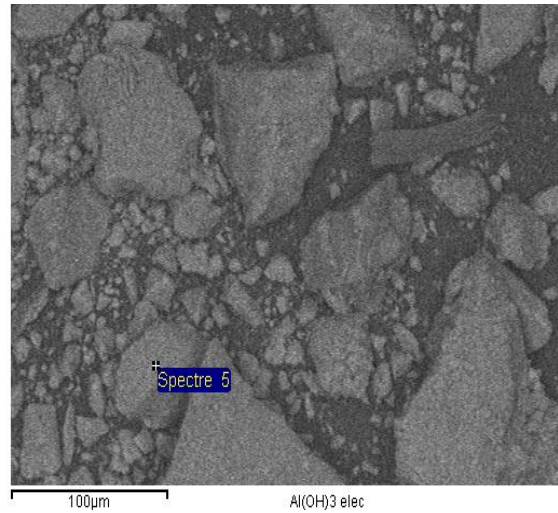


Fig. II.25. Analyse EDS de l'alumine synthétisée électrochimiquement

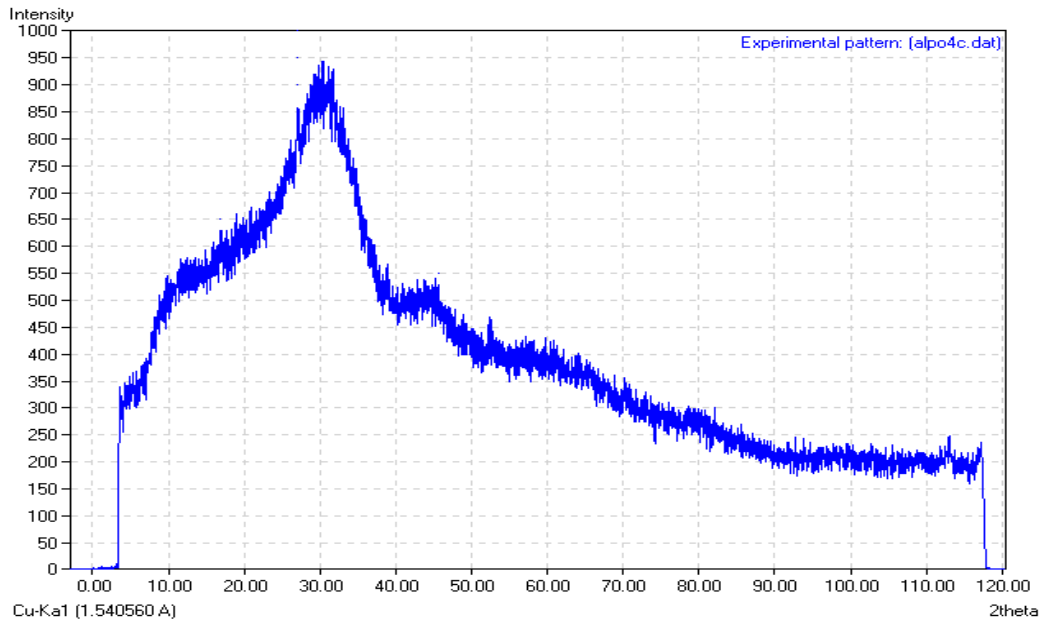


Fig. II.26. Diagramme de rayons X de AlPO_4 synthétisé chimiquement

Elément	%Masse	%Atomique
O K	38.10	51.92
Na K	10.46	9.92
Al K	19.66	15.89
P K	30.58	21.53
Cl K	1.21	0.74
Totaux	100.00	

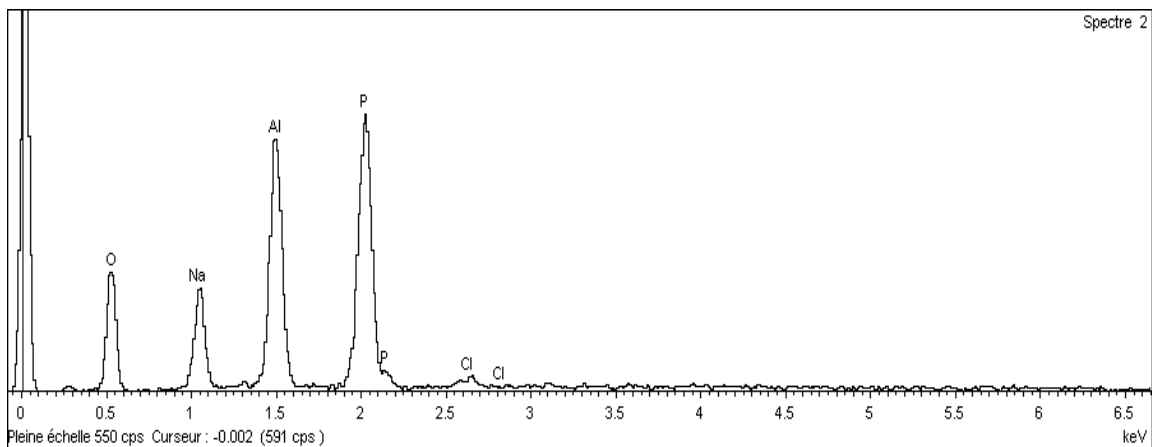
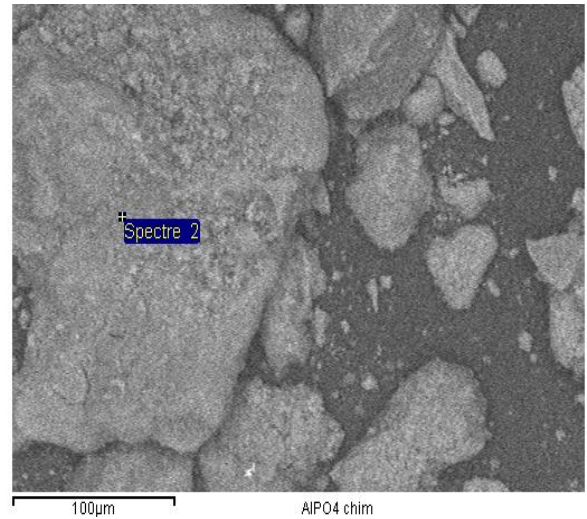


Fig. II.27. Analyse EDS de AlPO_4 synthétisé chimiquement

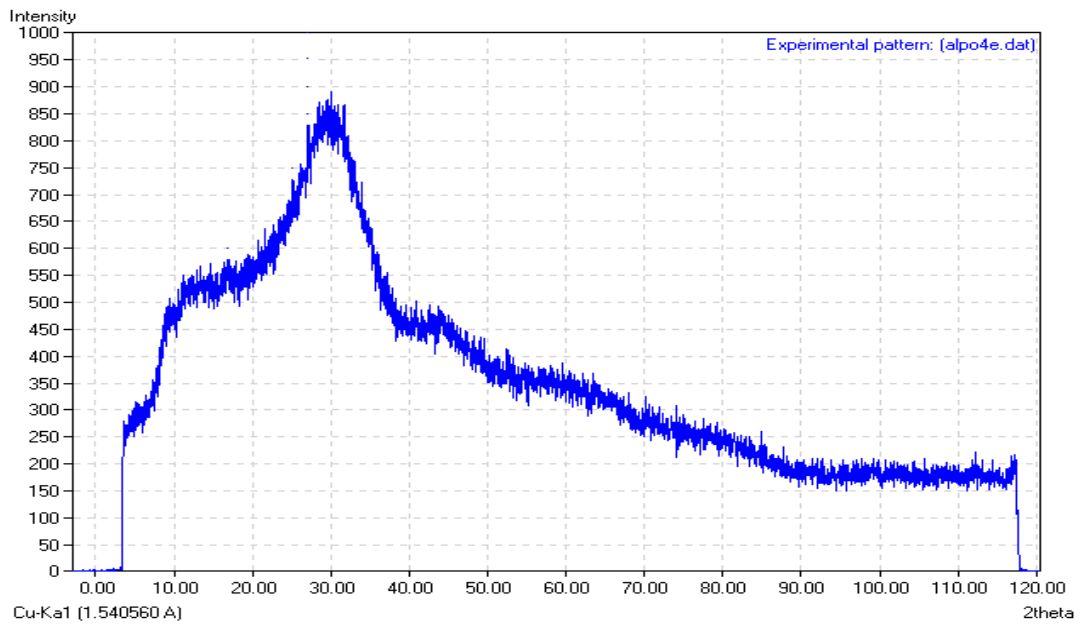


Fig. II.28. Diagramme de rayons X de AlPO_4 synthétisé électrochimiquement

Elément	%Masse	% Atomique
O K	43.12	57.52
Na K	4.72	4.38
Al K	21.99	17.39
P K	29.19	20.11

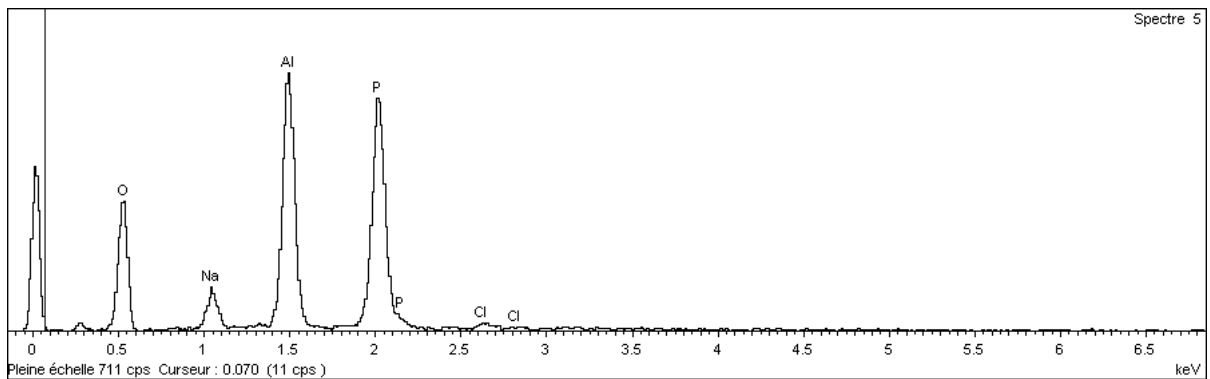
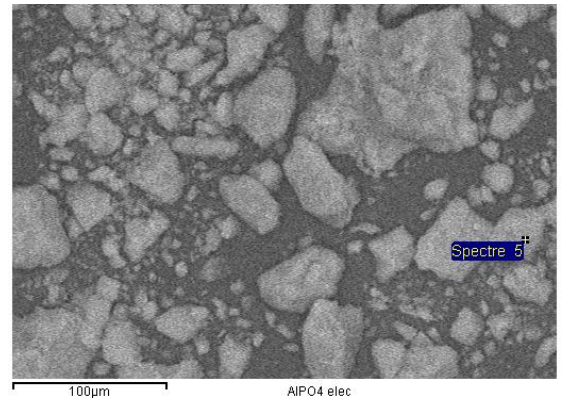


Fig. II.29. Analyse EDS de AlPO_4 synthétisé électrochimiquement

La même constatation sur les résultats de l'analyse EDS des phosphates d'aluminium synthétisés chimiquement et électrochimiquement avec la présence en plus de l'oxygène, d'aluminium et de phosphore le sodium et le chlore.

II.3.2.4. Investigation d'élimination de CPB sur l'alumine

Une solution de 100 ml de chlorure d'aluminium à différentes concentrations est utilisée pour la synthèse de solides d'aluminium en suspension par ajout d'une solution de NaOH 1 M jusqu'à pH 5, qui correspond au minimum de dissolution d'aluminium suivant son diagramme de la solubilité. Le bromure de cétypyridinium 0.3 mM est ajouté à la solution initiale de chlorure d'aluminium pour voir son comportement vis-à-vis du solide d'aluminium généré. Le filtrat séparé par une centrifugeuse est analysé par un spectrophotomètre UV-Vis, les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau. II.21. Elimination de CPB 0.3 mM sur l'alumine

Co (mM)	pH _{initial}	abs _{initiale} de CPBr	V _{NaOH} ajouté (ml)	pH _{final}	turbidité finale (NTU)	abs _{finale} de CPBr	C _{finale} (mM)	Cd (mM)
0	6.3	1.22	0	6.30	1.28	1.22	0.300	0.300
50	3.58	1.25	15.5	5.70	380	1.10	0.264	0.304
100	3.20	1.27	33.0	5.45	800	0.96	0.226	0.302
200	2.78	1.26	58.0	5.45	1200	0.77	0.183	0.289

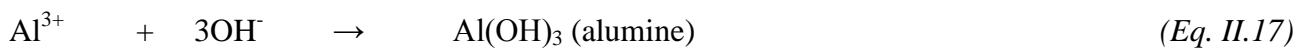
C_{finale}- la concentration finale trouvée de cétypyridinium après une heure d'agitation

Cd- concentration calculée de cétypyridinium déterminée en tenant compte de la dilution

Co- concentration de chlorure d'aluminium

Abs - absorbance

Avec l'augmentation de pH, la turbidité augmente indiquant la formation d'un solide en suspension correspondant probablement à l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) (alumine) formé selon:



Ce résultat montre que le cétypyridinium reste en solution donc n'a aucune activité vis-à-vis de l'alumine.

II.3.2.5. Investigation d'élimination de CPB sur AlPO_4 (coagulant)

Une solution de 100 ml d'acide phosphorique 0.2 M (1.35 ml de H_3PO_4 concentré) et de chlorure d'aluminium à différentes concentrations a été utilisée pour la synthèse de phosphate d'aluminium. Le bromure de cétypyridinium 0.3 mM est ajouté à la solution pour voir son comportement vis-à-vis du phosphate d'aluminium généré. Le pH est ramené à 5 par ajout de NaOH 1 M. Tenant compte de la dilution, on a pu calculer les concentrations finales. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.22:

Tableau II.22. Elimination of CPB 0.3 mM sur le phosphate d'aluminium

Co (mM)	pH _{initial}	abs _{initiale}	V _{NaOH} ajouté (ml)	pH _{final}	turbidité finale	abs _{finale}	C _{finale} (mM)	Cd (mM)	Abattement %
0	2.56	1.24	0	2.56	1	1.23	0.300	0.300	00
50	1.33	1.24	31.0	5.05	733	0.14	0.033	0.044	85
100	1.01	1.24	42.5	5.06	2590	0.28	0.067	0.096	68
150	0.88	1.24	53.5	5.05	4600	0.71	0.183	0.263	12
200	0.60	1.22	67.5	5.01	4910	0.65	0.168	0.267	10

La turbidité augmente avec l'augmentation de pH et elle est plus importante avec l'augmentation de la concentration de AlCl_3 provoquant probablement la formation de AlPO_4 , entre autres ce solide peut contenir une quantité d'alumine. La disparition de cétypyridinium apparaît plus importante à des concentrations plus faibles de chlorure d'aluminium.

Un travail a été réalisé avec une concentration d'acide phosphorique de 12 mM (ajout de 12 ml d'une solution 0.1 M de H_3PO_4) dans les quatre cellules et des concentrations plus faibles que précédemment de chlorure d'aluminium. La concentration de CPB dans toutes les cellules est toujours maintenue à 0.267 mM (volume total de solution 112 ml) et nous avons obtenu les résultats suivants:

Tableau II.23. Elimination de CPB 0.3 mM sur AlPO₄ généré

Co (mM)	pH _{initial}	abs _{initiale}	V _{NaOH} ajouté (ml)	pH _{final}	turbidité finale	abs _{finale}	C _{finale} (mM)	Cd (mM)	Abattement %
0	3.77	1.10	0	3.77	0.2	1.10	0.267	0.267	00
3	3.40	1.12	2	5.20	115	0.36	0.085	0.084	67
6	3.21	1.13	2.5	5.10	160	0.41	0.096	0.094	64
12	2.95	1.14	3.5	5.12	304	0.41	0.096	0.092	64

En augmentant la concentration d'acide phosphorique H₃PO₄ à 0.2 M (ajout de 1.35 ml) et gardant les mêmes conditions que précédemment, on a obtenu les résultats suivants:

Tableau II.24. Elimination de CPB 0.3 mM of sur le phosphate d'aluminium

Co (mM)	pH _{initial}	abs _{initiale}	V _{NaOH} ajouté (ml)	pH _{final}	turbidité finale	abs _{finale}	C _{finale} (mM)	Cd (mM)	Abattement %
0	2.40	1.21	0	2.40	0.4	1.21	0.300	0.300	00
3	2.30	1.22	21	5.58	122	0.18	0.044	0.038	84
6	2.21	1.23	22	5.24	204	0.16	0.039	0.037	85
12	2.03	1.23	22	5.09	400	0.16	0.039	0.032	86

Les concentrations finales ont été calculées en tenant compte de la dilution.

L'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption de CPB sur AlPO₄ synthétisé chimiquement, présente une forte adsorption dans les premières minutes et atteint l'état d'équilibre rapidement, en particulier à des concentrations inférieures à la CMC. La quantité de CPB adsorbée sur le phosphate d'aluminium à l'état d'équilibre dépend de la concentration initiale comme le montre la figure II.30. Notons que la quantité adsorbée en fonction du temps est donnée par la relation suivante:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (Eq. II.18)$$

C_0 , C_t sont les concentrations initiales et à l'instant t de CPB en (mol/L) respectivement, V est le volume de la solution en (L) et m la masse de l'adsorbant en (g)

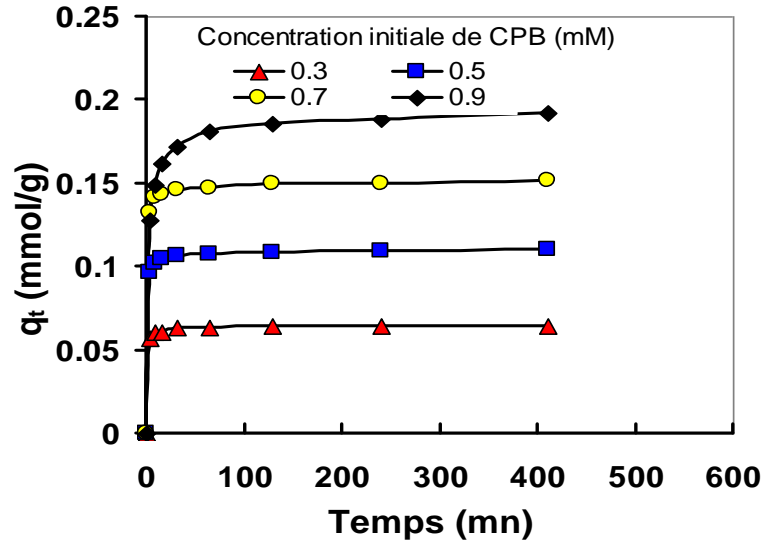


Fig. II.30. Cinétique d'adsorption de CPB à différentes concentrations sur 0.2 g de $AlPO_4$ synthétisé chimiquement à 22°C dans 50 ml de solution à pH 7.5.

La cinétique d'adsorption de CPB sur $AlPO_4$ synthétisé électrochimiquement est moins rapide. Elle présente une capacité d'adsorption à l'équilibre inférieure à celle trouvée avec $AlPO_4$ synthétisé chimiquement. La vitesse d'adsorption apparaît très lente et surtout à concentrations plus grandes que la CMC comme le montre la figure II.31.

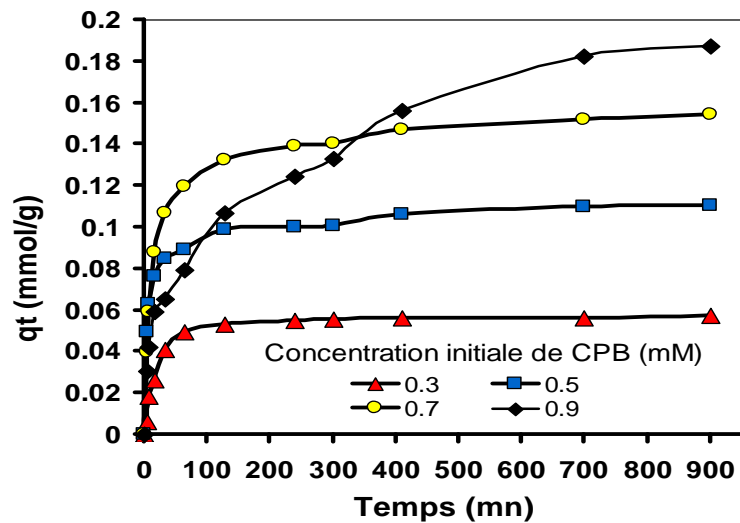


Fig. II.31. Cinétique d'adsorption de CPB à différentes concentrations sur 0.2 g de $AlPO_4$ synthétisé électrochimiquement à 22°C dans 50 ml de solution à pH 7.5.

La modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de CPB à différentes concentrations initiales sur AlPO_4 synthétisé chimiquement et électrochimiquement suivant les deux modèles de pseudo premier ordre (Eq. I.13) et de pseudo second ordre (Eq. I.16) sont donnés par les figures II.32-II.35.

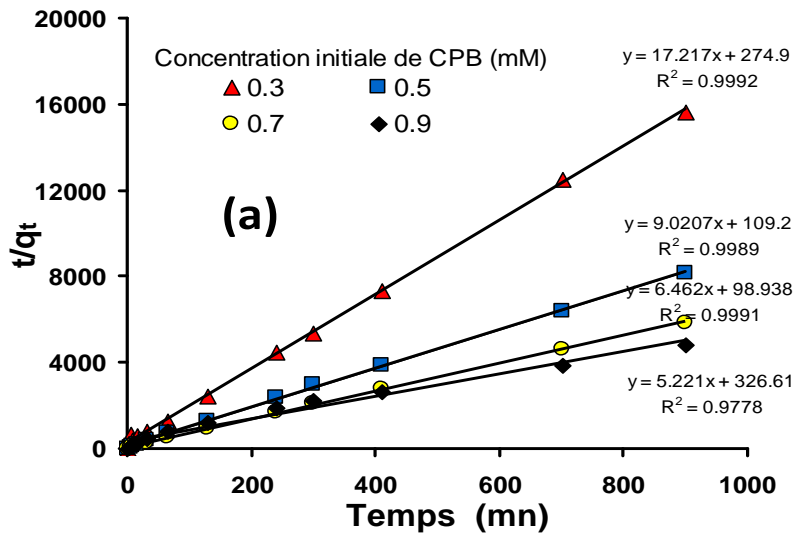


Fig. II.32. Modèle de pseudo deuxième ordre de la cinétique d'adsorption de CPB sur AlPO_4 synthétisé électrochimiquement à différentes concentrations initiales de CPB et à 22°C.

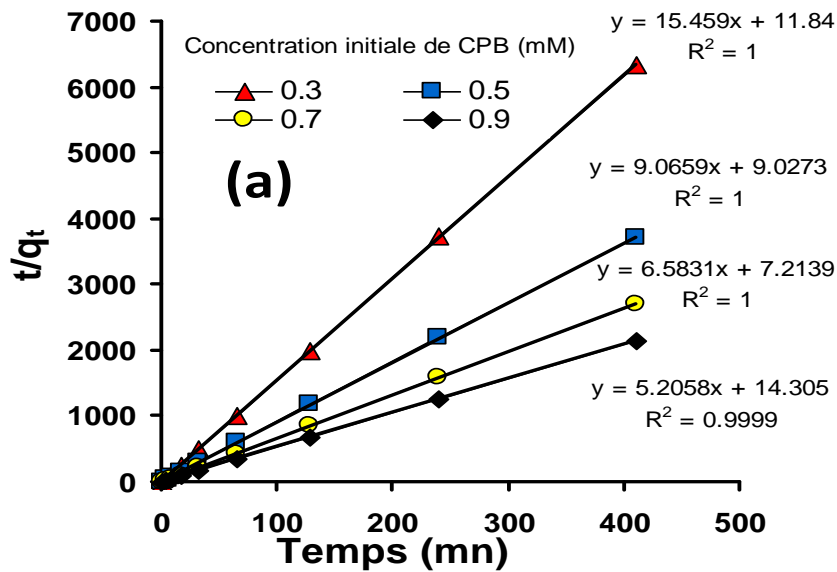


Fig. II.33. Modèle de pseudo deuxième ordre de la cinétique d'adsorption de CPB sur AlPO_4 synthétisé chimiquement à différentes concentrations initiales de CPB et à 22°C.

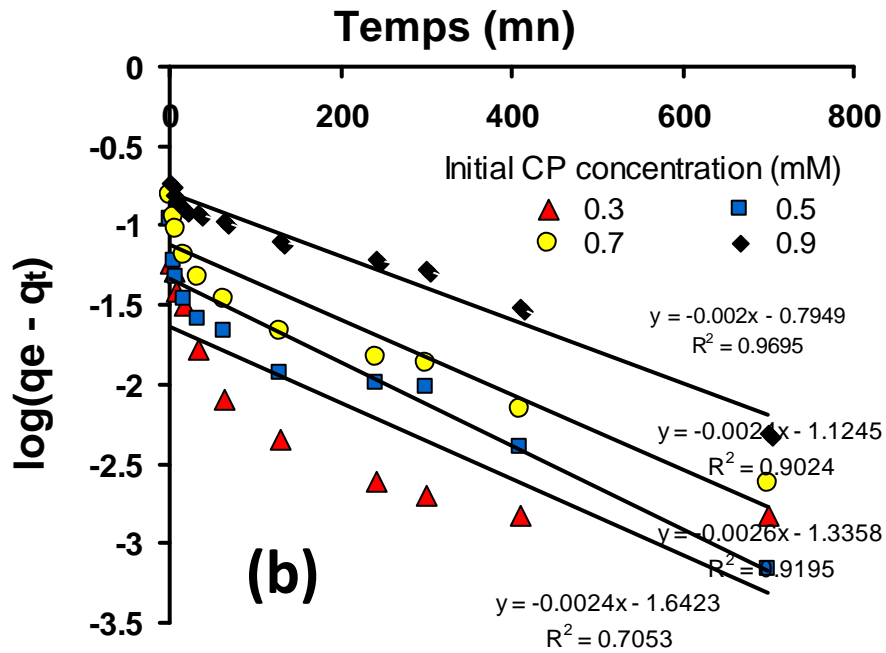


Fig. II.34. Modèle de pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption de CPB sur $AlPO_4$ synthétisé électrochimiquement à différentes concentrations initiales de CPB et à 22°C.

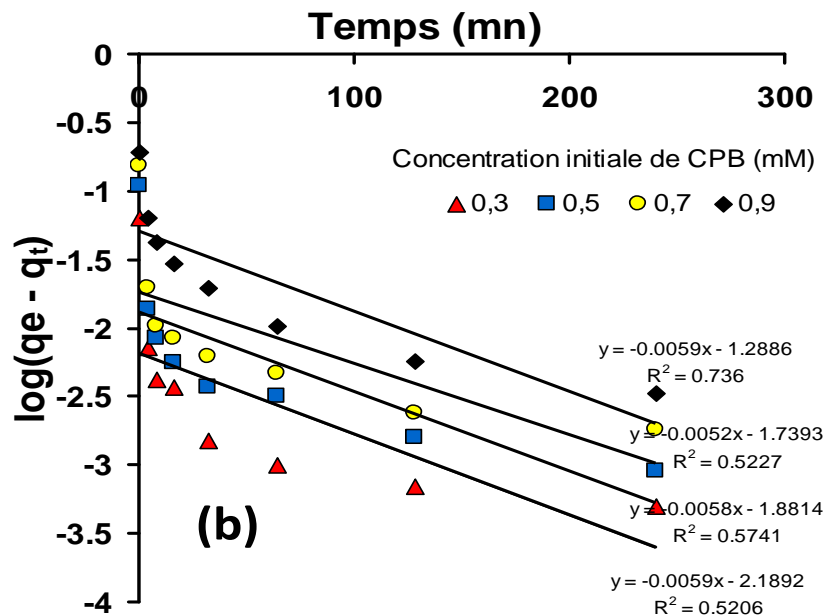


Fig. II.35. Modèle pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption de CPB sur $AlPO_4$ synthétisé chimiquement à différentes concentrations initiales de CPB et à 22°C.

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

Les deux tableaux regroupent toutes les constantes de la cinétique d'adsorption de CPB sur AlPO_4 synthétisé chimiquement (AlPO_4sc) et électrochimiquement (AlPO_4sel) suivant les deux modèles de la cinétique d'adsorption pseudo premier ordre et deuxième ordre.

Tableau II.25. Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption de CPB sur AlPO_4sel

Concentration initiales de CPB en (mM)	Modèle pseudo premier ordre				Modèle pseudo deuxième ordre		
	$q_e(\text{exp})$ (mmol/g)	$Q_e(\text{the})$ (mmol/g)	K_1 (g.min/mmol)	R^2	q_e (mmol/g)	K_2 (g.min/mmol)	R^2
0.3	0.0575	0.02278	0.0055	0.7053	0.0580	0.9205	0.9994
0.5	0.1105	0.0445	0.0046	0.9195	0.1112	0.6370	0.9991
0.7	0.1540	0.0750	0.0055	0.9024	0.1554	0.3604	0.9994
0.9	0.1870	0.1603	0.0046	0.9695	0.1949	0.0693	0.9804

Tableau II.26. Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption de CPB sur AlPO_4sc

Concentration initiales de CPB en (mM)	Modèle pseudo premier ordre				Modèle pseudo deuxième ordre		
	$q_e(\text{exp})$ (mmol/g)	$q_e(\text{the})$ (mmol/g)	K_1 (g.min/mmol)	R^2	q_e (mmol/g)	K_2 (g.min/mmol)	R^2
0.3	0.0575	0.0514	0.01151	0.738	0.0647	16.63	1
0.5	0.1105	0.0182	0.01335	0.5227	0.1103	7.499	1
0.7	0.1540	0.0131	0.01197	0.5741	0.1520	4.947	1
0.9	0.1870	0.0064	0.01358	0.5205	0.1925	1.555	0.999

Les paramètres de vitesse d'adsorption déterminés suivant le modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre apparaissent plus importants que ceux du modèle de cinétique de pseudo premier ordre c'est-à-dire que la cinétique d'adsorption suit le modèle deuxième ordre avec un coefficient de corrélation R^2 très proche de l'unité. La quantité de CPB adsorbée à l'équilibre (q_e) (en mmol par unité de masse d'adsorbant) a été obtenue par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Eq. II.19})$$

où C_0 (mmol/L) et C_e (mmol/L) sont les concentrations initiales et d'équilibre de CPB, respectivement, V (L) est le volume de la solution et m (g) représente la masse de l'adsorbant.

L'isotherme d'adsorption de CPB à différentes concentrations initiales (0.3 à 3 mM) sur 0.2 g de AlPO_4 synthétisé chimiquement montre une capacité d'adsorption maximale expérimentale de 0.43 mmol/g (165.3 mg/g), figure II.36.

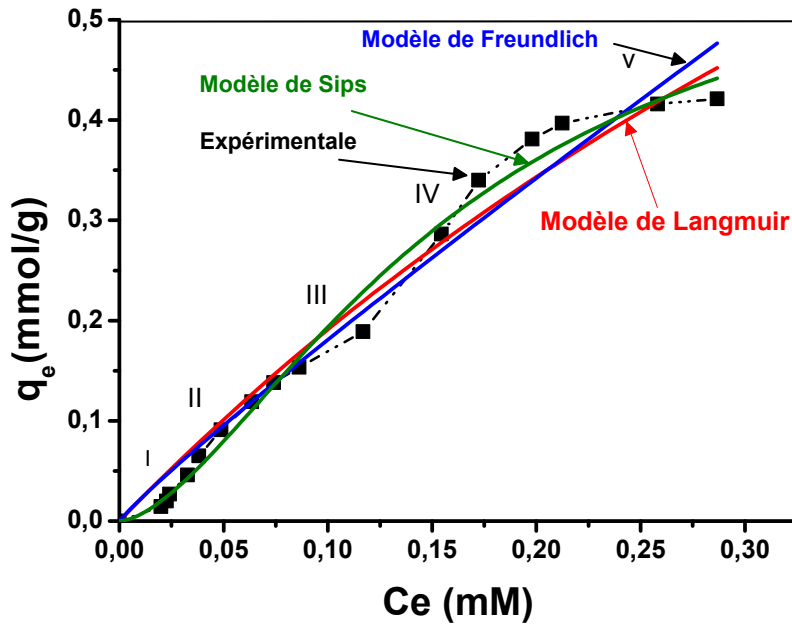


Fig. II.36. Isotherme d'adsorption de CPB sur 0.2 g de AlPO_4 synthétisé chimiquement dans 50 ml de solution à 22°C à pH 7.9 à différentes concentrations de CPB ($\text{CMC} < C < \text{CMC}$).

Un traitement de ces isothermes d'adsorption utilisant les trois modèles de Langmuir (Eq. I.20), de Freundlich (Eq. I.21) et de Sips (Eq. I.24) a été effectué pour déterminer la capacité d'adsorption maximale et la constante d'équilibre. Pour un système solide-liquide, l'équilibre d'adsorption est l'un des aspects physico-chimiques importants dans la description du comportement d'adsorption. Les paramètres obtenus à partir des différents modèles fournissent des renseignements importants sur les mécanismes de sorption, les propriétés de surface et les affinités de l'absorbant.

Tableau II.27. Paramètres d'adsorption de CPB sur 0.2 g de $(\text{AlPO}_4)_{\text{SC}}$ dans une solution de 50 ml, 22°C et à pH 7.9 à différentes concentrations initiales de CPB ($\text{CMC} < C < \text{CMC}$).

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Sips			
q_{max} (mmol/g)	K_L	R^2	K_F (mmol/g)	n	R^2	q_{max} (mmol/g)	K_L	n	R^2
2.124	0.971	0.97	1.5	0.912	0.97	0.615	19.4	1.62	0.99

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

Le modèle de Sips semble être plus adapté pour ce système que les deux autres modèles avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$. Le modèle de Sips dans ce cas est valide avec $n > 1$, ainsi le système est caractérisé par la formation d'une monocouche avec une surface homogène et une capacité d'adsorption de 0.615 mmol/g.

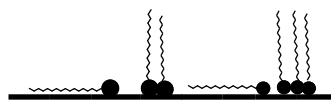
L'isotherme aux concentrations $C > \text{CMC}$ est de type III. Elle correspond à un solide non poreux ou macroporeux, caractéristique de faibles interactions adsorbat/adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface.

Dans la zone des concentrations faibles $C < \text{CMC}$, le CPB est adsorbé sous forme d'ions individuels. La partie polaire de CPB se fixe sur la surface (avec des interactions électrostatiques) avec une charge opposée à la surface de l'adsorbant jusqu'à ce qu'une concentration critique soit atteinte. A des concentrations plus élevées $C > \text{CMC}$ l'adsorption augmente et le CPB est associé à l'adsorbant par des interactions latérales entre les chaînes hydrocarbonées. Les ions adsorbés se regroupent pour former des agrégats en une grande partie de la même manière qu'ils s'associent à des micelles dans la solution entière (figure II.37). Cette isotherme d'adsorption présente cinq régions différentes et chacune donne un mécanisme d'adsorption sur l'adsorbant caractérisant un tensioactif.

La région I: caractérise une surface recouverte par un monomère de tensioactif qui apparaît très étroite.



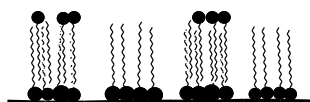
La région II: caractérisée par la formation de monomère et d'hémimicelle:



La région III: caractérise la formation seulement des hémimicelles



La région IV: caractérise la formation d'hémimicelles et d'admucelles



La région V: caractérise la formation seulement des admicelles

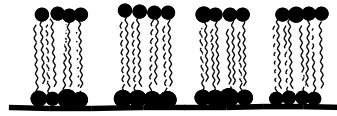


Fig. II.37. Caractéristiques d'adsorption de chaque région de l'isotherme d'adsorption de la figure II. 36.

L'isotherme d'adsorption, de CPB sur $AlPO_4$ synthétisé électrochimiquement présente une vitesse d'adsorption plus lente que celle obtenue sur $AlPO_4$ synthétisé chimiquement et surtout à des concentrations supérieures à la CMC figure II.38. Il montre une capacité d'adsorption maximale de 0.245 mmol/g (94.19 mg/g) qui diminue avec l'augmentation de la concentration de tensioactif après la CMC. Ce phénomène a été expliqué par Zhang et al [29] en deux aspects: le premier aspect (1), consiste en l'augmentation de la concentration de tensioactif; la force ionique augmente et la profondeur de la double couche diminue résultant d'une transformation de la surface micellaire, le deuxième aspect (2), montre que le lavage de la surface de matériel solide dans une solution de tensioactif peut provoquer une augmentation des surfaces d'adsorbant à l'état nu.

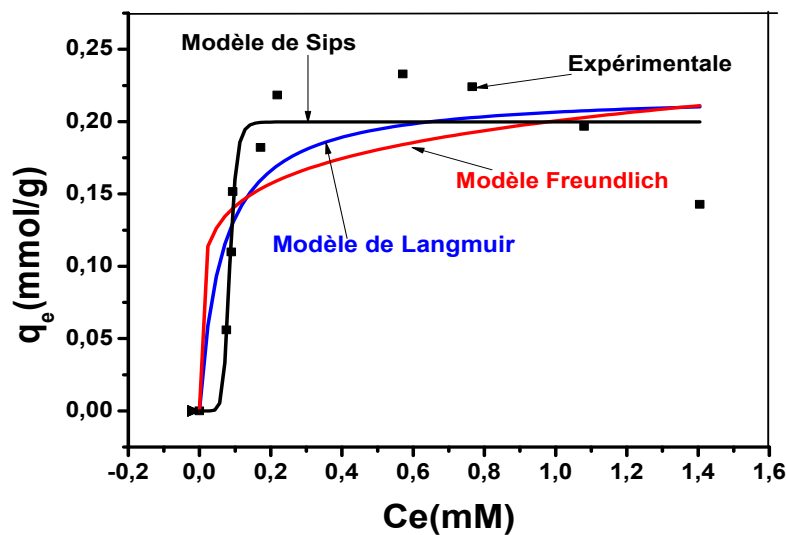


Fig. II.38. Isotherme d'adsorption de CPB sur 0.2 g de $AlPO_4$ synthétisé électrochimiquement dans une solution de 50 ml à 22°C à pH 7.9 et à différentes concentrations de CPB.

La désorption de CPB a été réalisée sur 0.14 g d'un solide de $AlPO_4$ (contenant le CPB) dans 50 ml d'eau à 22°C après quelques minutes d'agitation à pH 7.3, l'analyse spectroscopique

UV-Vis a donné une absorbance de 0.184. En se basant sur les conditions initiales d'adsorption ($C_0 = 0.6$ mM, Abs = 2.33), la quantité désorbée à l'équilibre est de 0.910 mg.

La modélisation non linéaire est appliquée pour déterminer le meilleur fitting de l'isotherme d'adsorption, en déterminant la meilleure équation appliquée à l'isotherme d'adsorption et en évaluant les coefficients de corrélation R^2 . Trois modèles ont été utilisés pour ce système à savoir le modèle de Langmuir (Eq. I.20), celui de Freundlich (Eq. I.21) et le modèle de Sips (Eq. I.24). Les résultats de la modélisation des courbes figure II.38, correspondant aux trois modèles sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau II.28. Paramètres d'adsorption de CPB sur 0.2 g de $AlPO_4$ synthétisé électrochimiquement dans 50 ml de solution à 22°C à pH 7.9. à différentes concentrations de CPB.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Sips			
q_{max} (mmol/g)	K_L	R^2	K_F (mmol/g)	n	R^2	q_{max} (mmol/g)	K_L	n	R^2
0.2199	15.381	0.737	0.2004	0.1516	0.6293	0.199	3.56	8.9	0.98

Le modèle de Sips apparaît plus adapté que les deux autres modèles avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0.98. Le modèle est valide puisque $n > 1$ ainsi, l'adsorption est caractérisée par la formation d'une monocouche avec une surface homogène. La capacité d'adsorption suivant ce modèle est égale à 0.199 mmol/g (tableau II.28).

La cinétique d'adsorption de CPB sur l'alumine a été suivie dans une solution de CPB 0.3 mM contenant 0.2 g d'alumine synthétisée chimiquement et l'ensemble est laissé sous agitation magnétique pendant 360 mn. L'analyse spectroscopique UV-Vis a donné les résultats suivant (tableau II.29).

Tableau II.29. Cinétique d'adsorption de CPB sur 0.2 g de l'alumine

Temps d'agitation (mn)	Absorbance	Concentration finale (mM)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol/g)
0	1.235	0.300	0
10	1.235	0.299	0.00017
60	1.233	0.299	0.00017
180	1.233	0.299	0.00017
360	1.235	0.299	0.000024

Ces résultats montrent que le CPB ne s'adsorbe pas sur l'alumine. L'analyse spectrophotométrique IR de AlPO_4 synthétisé chimiquement et électrochimiquement montre la présence de CPB dans ce solide caractérisé par des bandes de vibrations de valence de C-H aliphatique (3000 et 2800 cm^{-1}) figure II.40.

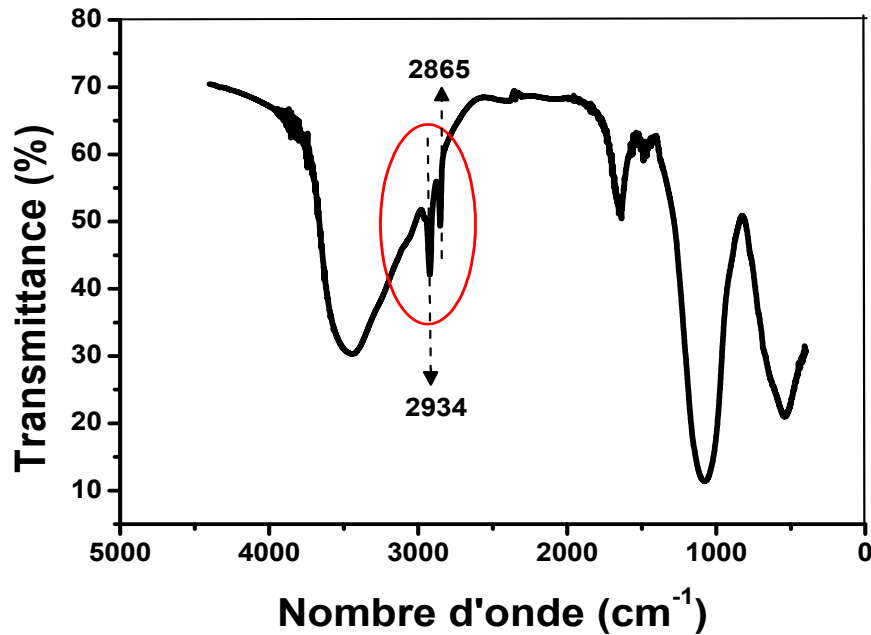


Fig. II.40. Spectre IR de CPB sur AlPO_4 synthétisé chimiquement et électrochimiquement.

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle de CPB sur AlPO_4 synthétisé électrochimiquement a été réalisée à 700°C avec une vitesse de variation de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Trois pertes de masses successives sont observées: 7.8% avec deux pics endothermiques entre (60 et 150°C) correspondant à la désorption des molécules d'eau, 12.8% attribuée à la décomposition de CPB entre (200 et 350°C) avec un pic exothermique et une troisième perte de masse attribuée probablement à la combustion de matière organique résiduelle à partir de 400°C caractérisée par un pic exothermique (figure II.41). L'analyse thermogravimétrique de CPB sur AlPO_4 solide synthétisé chimiquement est donnée par la figure II.42, qui présente une légère disparition de masse observée entre 200 et 350°C correspondant à la décomposition de CPB avec une perte de masse de 8% avec un pic exothermique. Un pic endothermique important est observé vers 100°C correspondant à la disparition de l'eau avec une perte de masse de 20%.

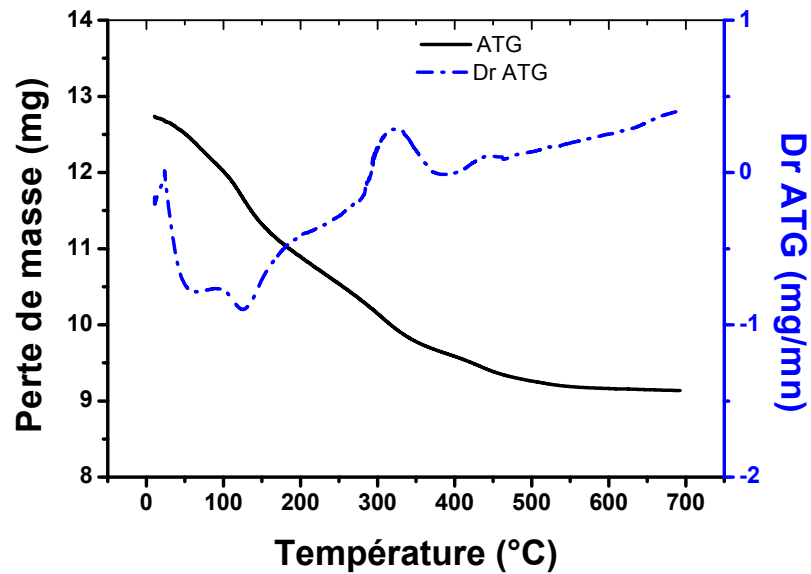


Fig. II.41. Analyse thermogravimétrique de CPB sur AlPO_4 synthétisé électrochimiquement

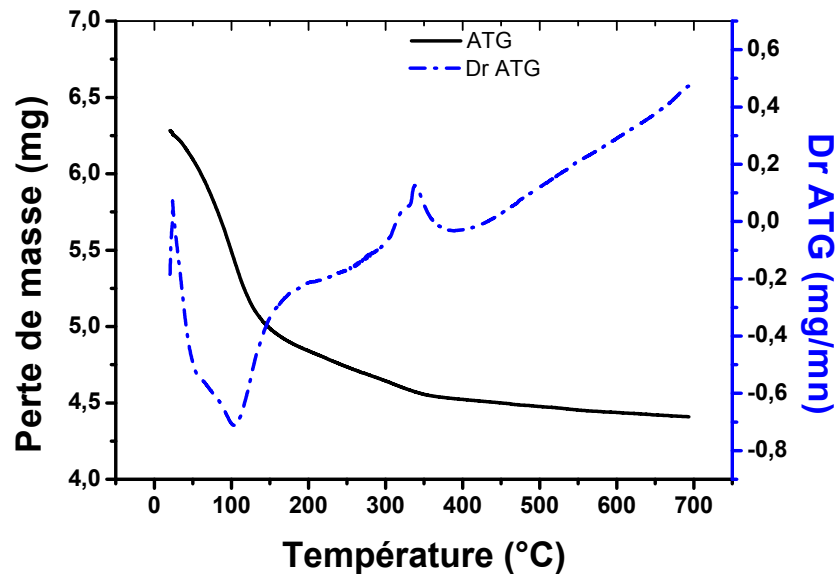


Fig. II.42. Analyse thermogravimétrique de CPB sur AlPO_4 synthétisé chimiquement

II.3.4. Adsorption de cétalpyridinium bromure sur l'alumine modifiée

Le cétalpyridinium bromure s'adsorbe faiblement sur l'alumine comme coagulant chimique. Dans ce contexte, on a étudié la possibilité de porter une modification de la surface de l'alumine par des ions phosphate pour améliorer l'adsorption de CP sur l'alumine.

Dans 50 ml d'eau on a introduit une quantité de 0.2 g d'alumine synthétisée électrochimiquement et 0.312 g de dihydrogénophosphate de sodium (4 mM) avec un pH 6.74. La solution est agitée pendant 2 heures, le solide obtenu après filtration et séchage a été analysé par

diffraction de rayons X figure II.43. Les deux diagrammes d'alumine modifiée (figure II.43) et celle non modifiée figure II.43 (a,b) montrent une différence entre les deux diagrammes rayons X qui permet de confirmer la présence d'ions phosphates sur la surface de l'alumine. Tous les diagrammes correspondent à une forme cristalline.

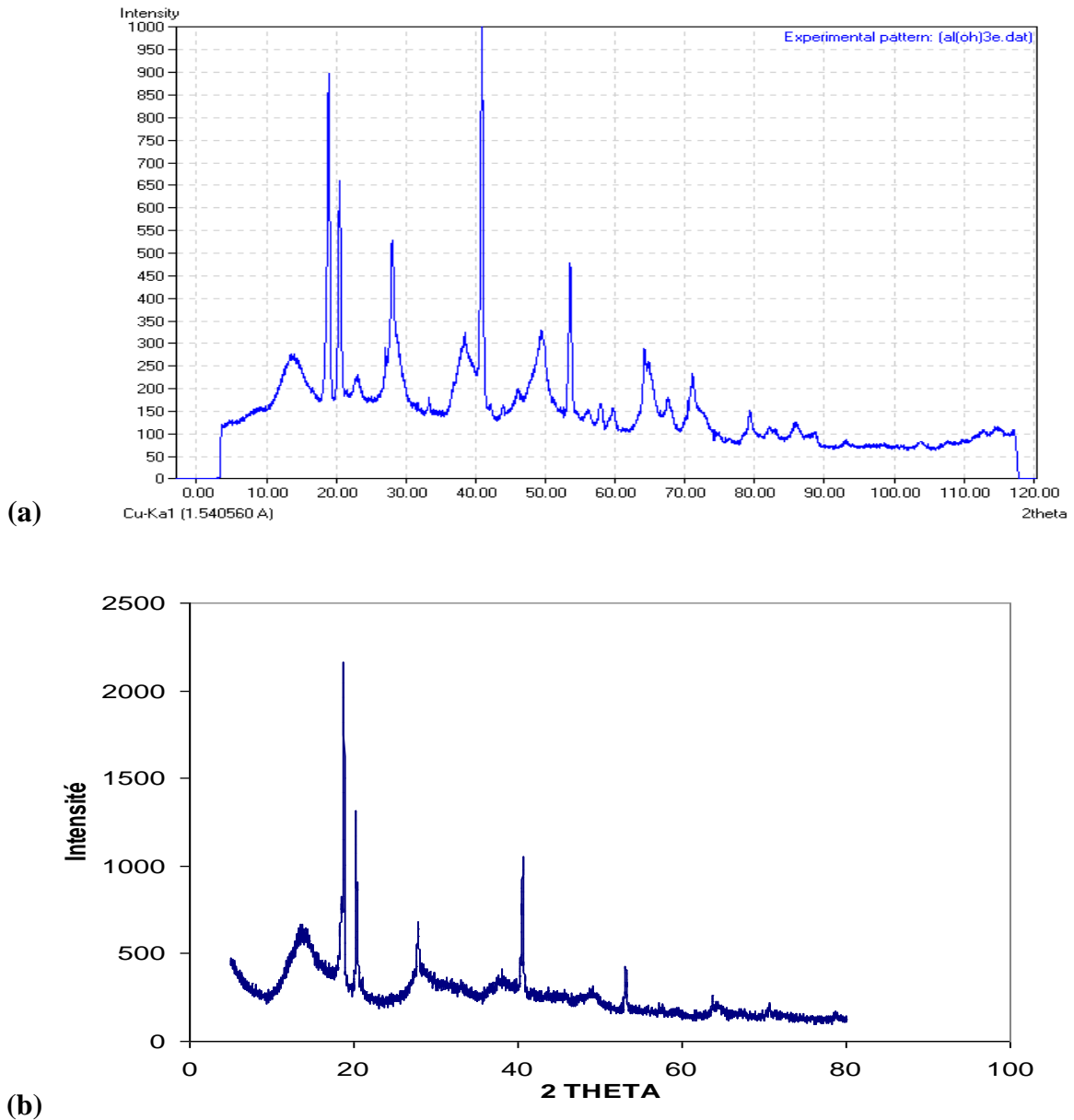
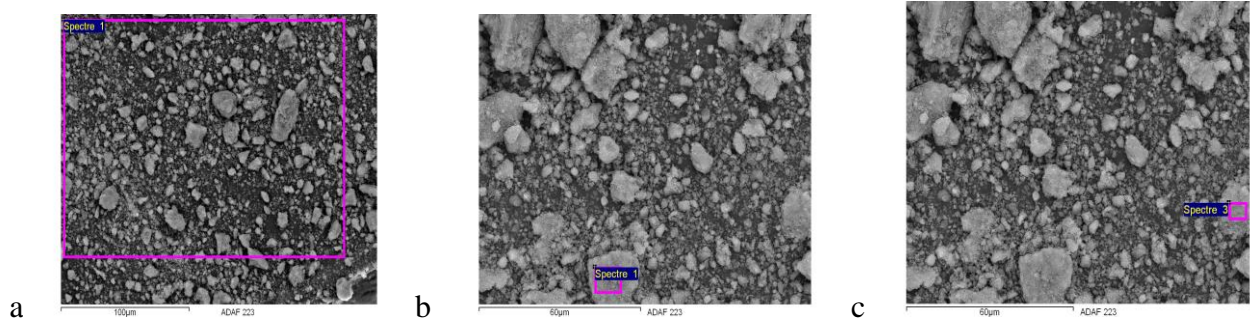


Fig. II.43. Diagramme de rayons X de l'alumine synthétisée électrochimiquement (a) et une alumine modifiée par des ions phosphates (b).

L'analyse élémentaire de l'alumine modifiée par les phosphates a montré la présence du phosphore dans le solide avec un pourcentage de masse pouvant atteindre 1.57 (figure II.42).

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs



Elément	% Masse			% Atomique		
	a	b	c	a	b	c
O K	72.20	68.45	67.05	81.50	78.62	77.55
Al K	26.56	30.33	31.38	17.78	20.65	21.52
P K	1.23	1.22	1.57	0.72	0.72	0.94
Totaux				100.00		

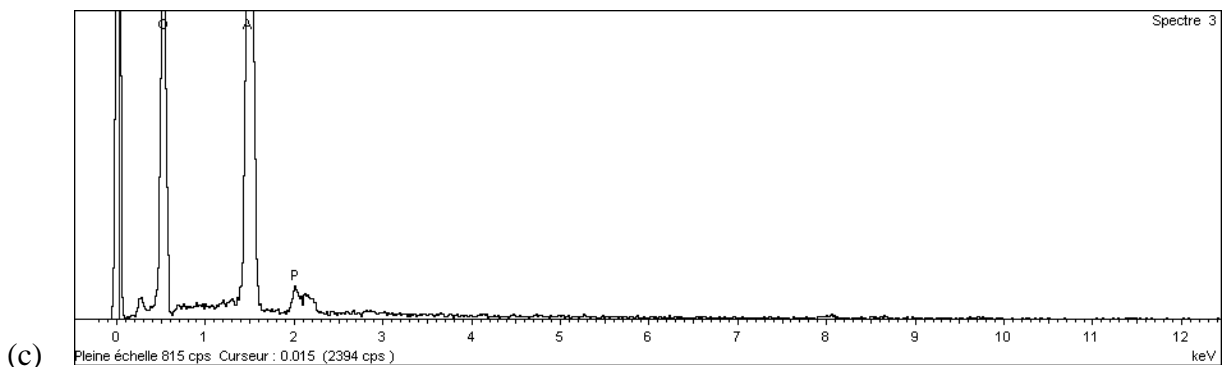
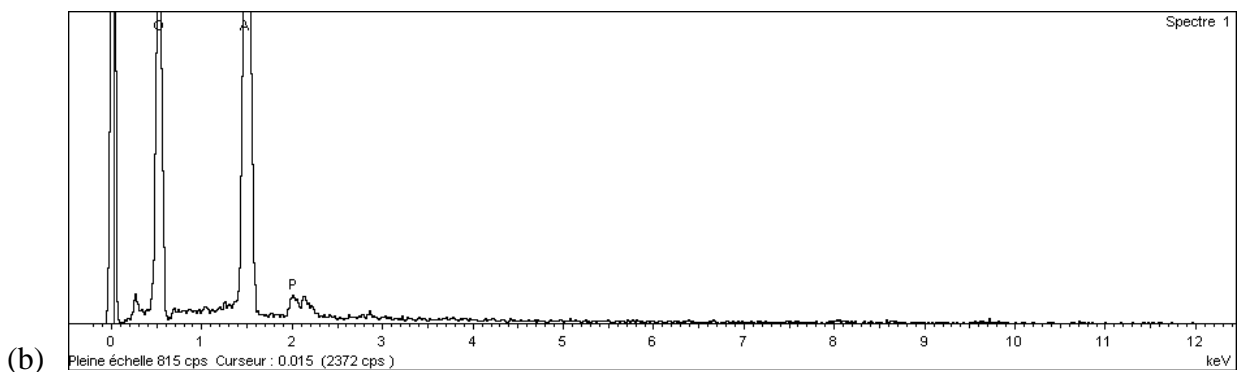
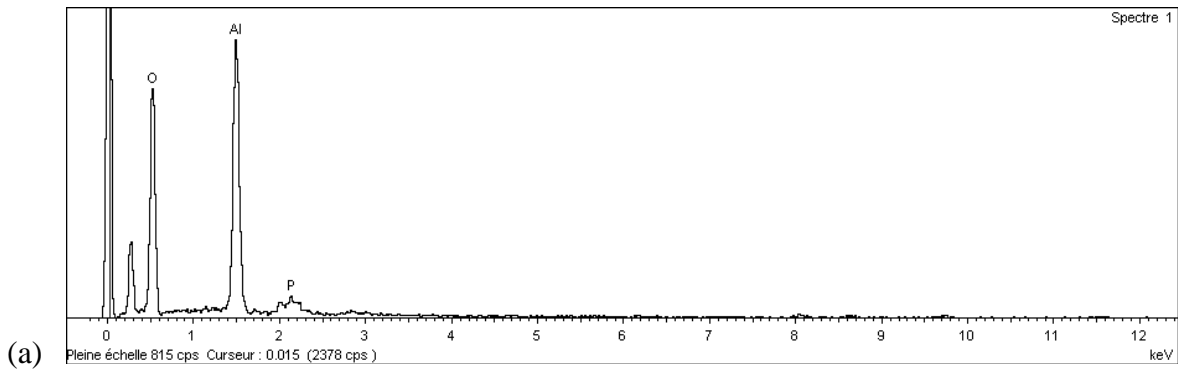


Fig. II.44. EDS de l'alumine synthétisée électrochimiquement modifiée par des ions phosphates

La figure II.45 présente la variation de pH en fonction de la capacité d'adsorption de CPB sur une alumine modifiée par des ions phosphates. La meilleure adsorption apparaît dans un milieu neutre à basique et montre une capacité d'adsorption de 0.06 mmol/g à partir de pH 6.9.

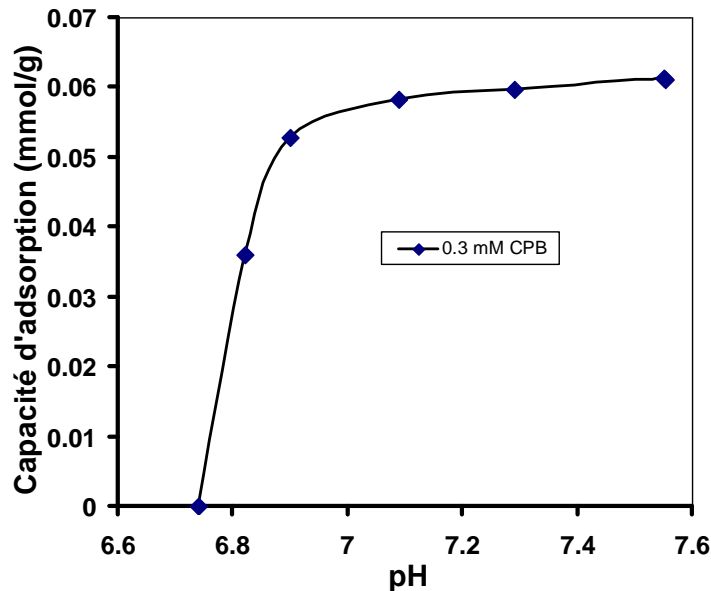


Fig. II.45. Effet du pH sur la capacité d'adsorption de CPB ($C_0 = 0.3$ mM) sur l'alumine modifiée par des ions phosphates

Les caractéristiques d'adsorption de CPB sur l'alumine modifiée par des ions phosphates ont été étudiés dans trois cellules. La première contient une solution de 50 mL d'acide phosphorique 4 mM avec 0.2 g d'alumine synthétisé électrochimiquement, le pH de la solution étant de 3.26, la deuxième et la troisième cellules contiennent une solution de 50 mL de dihydrophosphate de sodium 4 mM avec 0.2 g d'alumine synthétisée électrochimiquement, le pH de la solution étant de 6.74. Le contenu dans les trois cellules est soumis à une agitation magnétique pendant quelques minutes. L'analyse spectrophotométrie UV-Vis de la concentration en fonction du temps d'agitation après l'ajout de CPB 0.3 mM dans la première et 0.3 et 1 mM de CPB dans la deuxième et la troisième a montré une élimination de CPB dans la deuxième et la troisième cellule traduit par une adsorption sur l'alumine modifiée comme la montre la figure II.46. La concentration de CPB dans la première cellule reste constante, c'est-à-dire que le CPB n'a pas été éliminé par adsorption du probablement au pH de la solution. Le pH de cette solution a été ajusté jusqu'à pH 7.45 (pH de la deuxième cellule). L'adsorption n'a pas fonctionné dans la première cellule à cause du pH acide qu'elle présente, défavorable pour une adsorption. Ainsi ce pH peut provoquer la dissolution de l'alumine d'après le diagramme de solubilité des solides d'aluminium figure I.9.

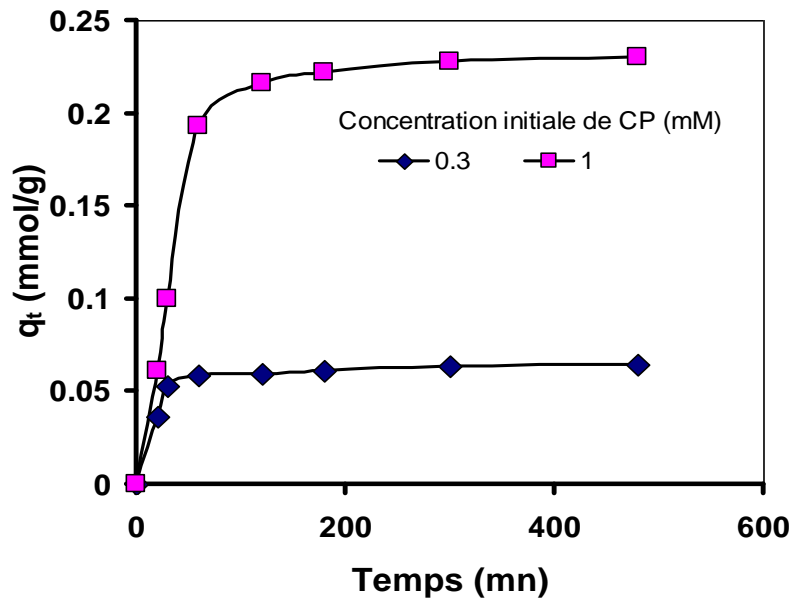


Fig. II.46. Cinétique d'adsorption de CPB sur l'alumine modifiée à 22°C et à pH 6.74.

Les caractéristiques de la cinétique d'adsorption de CPB sur l'alumine synthétisée électrochimiquement et modifiée par des ions phosphates ont été modélisées suivant deux modèles de pseudo premier ordre figure II.47(b) et pseudo deuxième ordre figure II.48 (a). Les paramètres de la cinétique d'adsorption sont regroupés dans le tableau II.30.

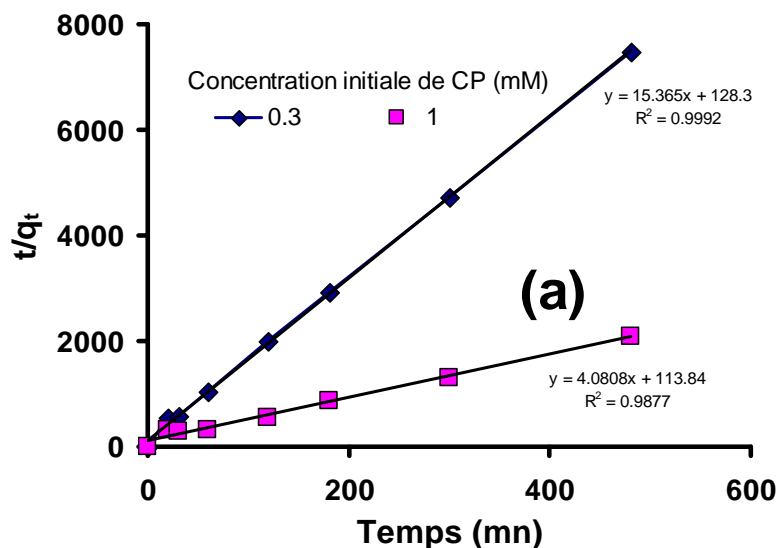


Fig. II.47. Modèle de pseudo deuxième ordre de la cinétique d'adsorption de CPB sur une alumine synthétisée électrochimiquement modifiée par des ions phosphates à différentes concentrations initiales de CPB et à 22°C.

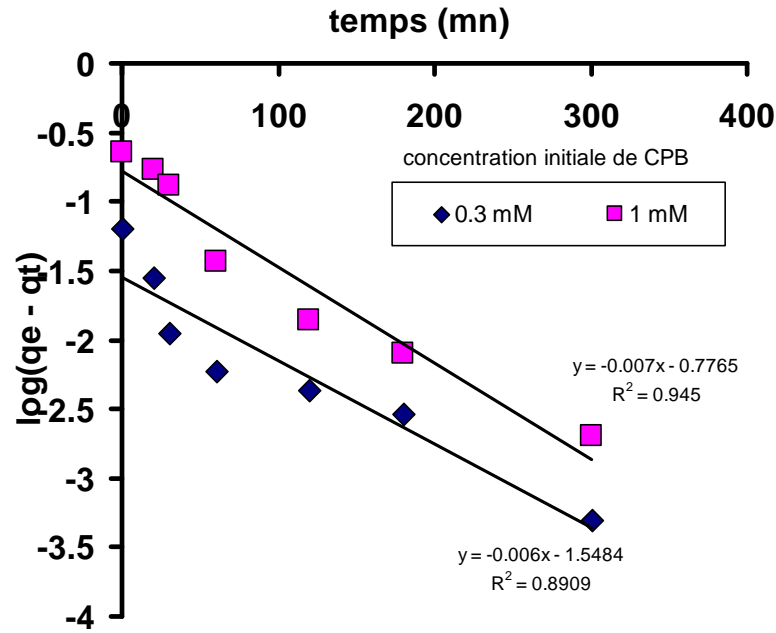


Fig. II.48. Modèle de pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption de CPB sur une alumine synthétisée électrochimiquement et modifiée par des ions phosphates à différentes concentrations initiales de CPB et à 22°C.

Tableau II.30. Les paramètres obtenus de la cinétique d'adsorption de CPB sur l'alumine modifiée par des ions phosphates.

Concentration initiales de CPB en (mM)	Modèle pseudo premier ordre				Modèle pseudo deuxième ordre		
	$q_e(\text{exp})$ (mmol/g)	$q_e(\text{the})$ (mmol/g)	K_1 (g.min/mmol)	R^2	q_e (mmol/g)	K_2 (g.min/mmol)	R^2
0.3	0.0641	0.0282	0.01381	0.8909	0.0650	1.840	0.9996
1	0.2300	0.1673	0.01612	0.9450	0.245	0.1462	0.9914

Les paramètres de la cinétique d'adsorption déterminés suivant le modèle deuxième ordre apparaissent plus importants que ceux du modèle de premier ordre, c'est-à-dire que la cinétique d'adsorption suit le modèle de deuxième ordre (tableau II.30).

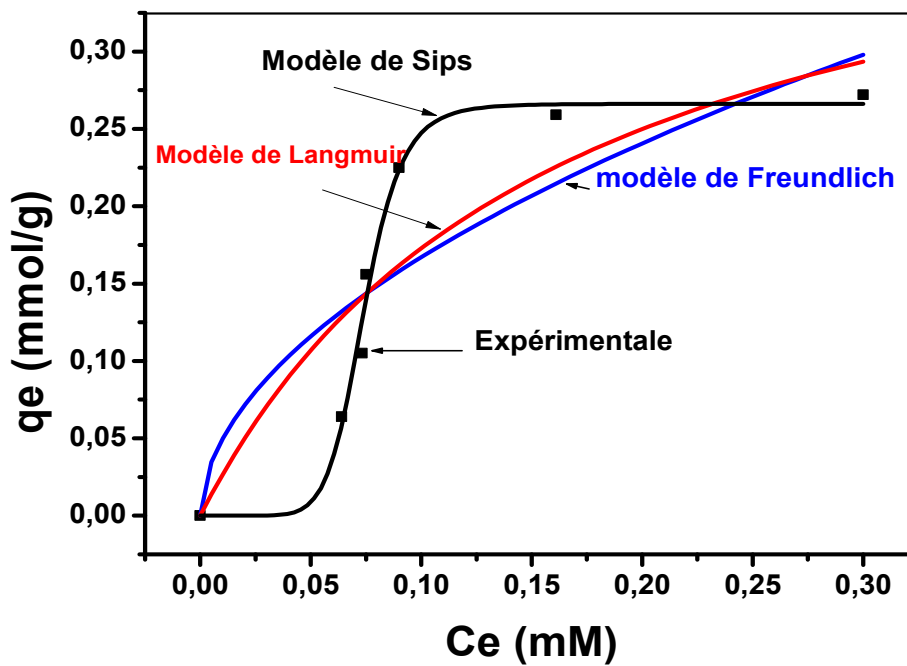


Fig. II.49. Isotherme d'adsorption de CPB sur l'alumine modifiée par des ions phosphates à 22°C et pH 6.85

Les résultats de la modélisation de la courbe (figure II.49) suivant les trois modèles sont portés dans le tableau suivant:

Tableau II.31. Paramètres de la modélisation de l'isotherme d'adsorption obtenue de CPB sur l'alumine modifiée par des ions phosphates.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Sips			
q_{\max} (mmol/g)	K_L	R^2	K_F	n	R^2	q_{\max}	K_L	n	R^2
0.251	6.2130	0.8259	0.5622	1.896	0.7935	0.266	13.5	8.4	0.98

Le modèle de Sips apparait plus important que ceux de Freundlich et Langmuir avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.98$.

L'analyse de CPB sur l'alumine modifiée par des ions phosphates par spectrophotométrie IR montre une vibration de valence de C-H aliphatique entre 2850 et 2950 cm^{-1} (figure II.50).

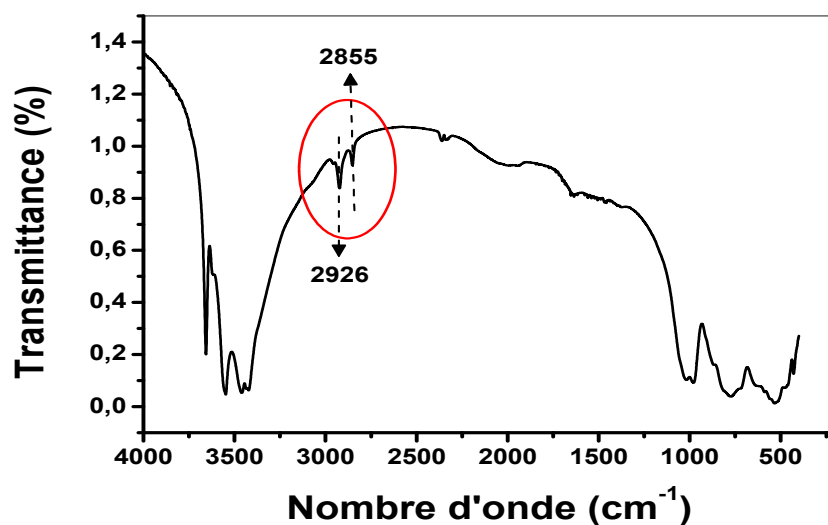


Fig. II.50. Spectre IR de CPB adsorbé sur l'alumine modifiée par des ions phosphates.

II.3.5. Etude voltampérométrique de cétylpyridinium

Une étude voltampérométrique de cétylpyridinium a été réalisée afin de déterminer sa réponse électrochimique (électro-réductibilité) dans deux milieux différents à savoir une solution de NaCl 0.1 M à différents pH et une autre solution tampon de phosphate 0.1 M en présence de NaCl 0.1 M sur une électrode de carbone vitreux. Nous pensons que cette étude nous confirme l'élimination de cétylpyridinium lors de l'électrolyse sur des électrodes d'aluminium dans une solution neutre à basique de NaCl et dans un autre tampon de phosphate. Cette étude nous a permis d'expliquer l'élimination de cétylpyridinium lors de l'utilisation de réducteurs forts comme l'aluminium et le zinc et pourquoi pas, de donner un mécanisme de réduction correct de cétylpyridinium. Les voltamogrammes enregistrés dans NaCl 0.1 M à différents pH et à 22°C présentent un pic de réduction à -1050 mV/ECS et un autre d'oxydation à -70 mV/ECS (figure II.51).

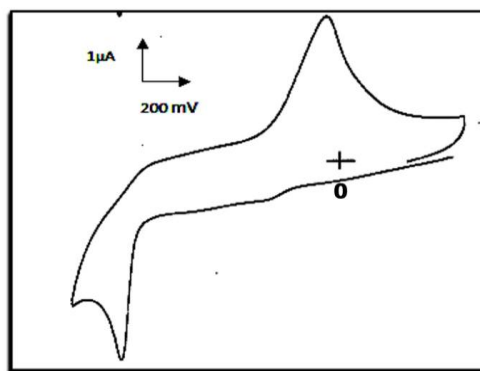


Fig. II.51. Voltamétrie cyclique de CP 3 mM dans NaCl 0.1M, pH 7.5, $v_b = 100$ mV/s, sur électrode de carbone vitreux et une plage de potentiel (600, -1400).

Lorsqu'on effectue un balayage de potentiel entre (-800 et 1700 mV/ECS) le pic d'oxydation disparaît ce qui prouve que ce pic est bien le pic d'oxydation du produit de la réduction de cétylpyridinium observée à -1050 mV/ECS figure. II.52.

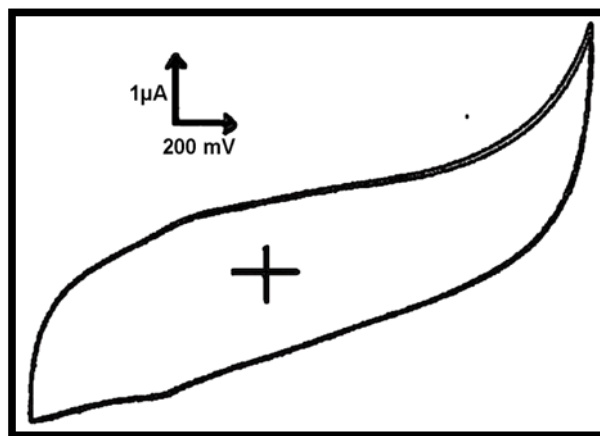


Fig. II.52. Voltamétrie cyclique de CP 3 mM dans NaCl 0.1M, pH 7.5, $v_b = 100$ mV/s avec un balayage entre (-800 et 1700 mV), sur électrode de carbone vitreux.

Le tracé des voltammogrammes en fonction de la concentration de cétylpyridinium a donné une augmentation de courant de pic cathodique et anodique ce qui explique la réduction de cétylpyridinium figure II.53.

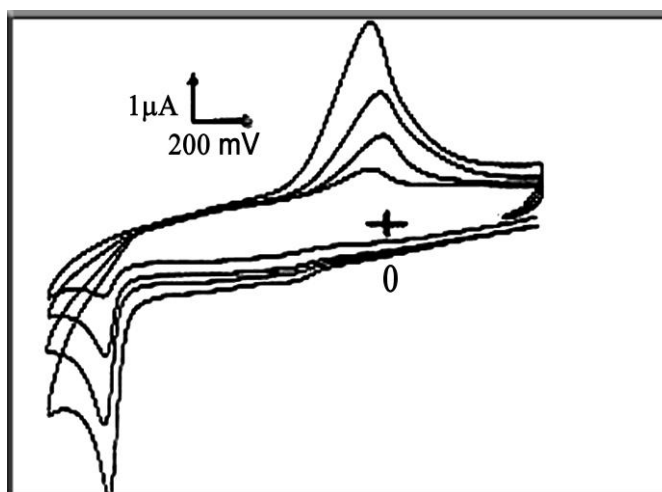
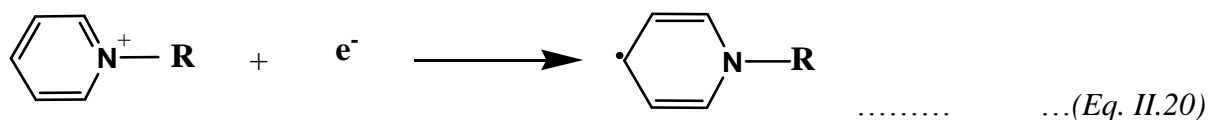


Fig. II.53. Voltamétrie cyclique de CP à des concentrations (0.6, 1.2, 2.4 et 3 mM) dans NaCl 0.1 M, pH 7.5, $v_b = 100$ mV/s, sur électrode de carbone vitreux et un balayage de potentiel de +600 à -1400 mV.

Le mécanisme de réduction de cétylpyridinium peut être écrit suivant la réaction (Eq.II.20)



Les enregistrements répétés des voltamogrammes à pH 7.5 de CP 3 mM en étalant le domaine de balayage du côté réduction montrent une augmentation de courant de pic anodique alors que le courant de pic cathodique reste constant (figure II.54), expliquant la disparition rapide du produit de réduction déposé sur la surface de l'électrode, produisant probablement un dimère suivant la réaction (Eq. II.21).

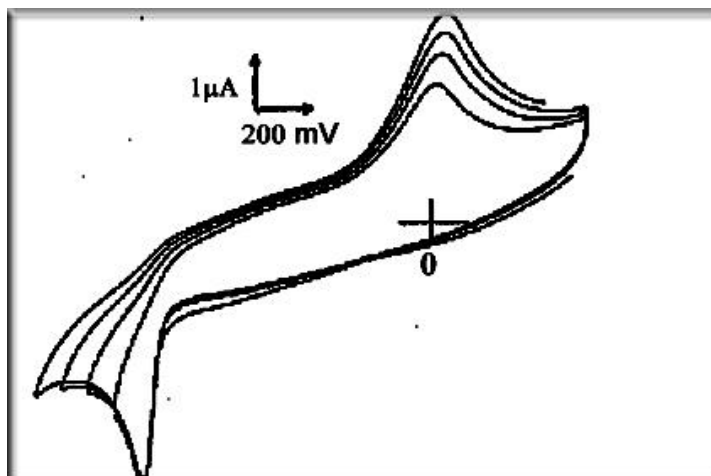
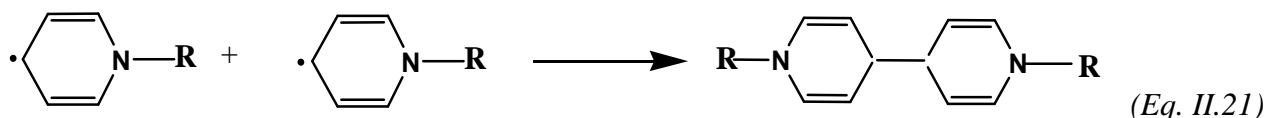
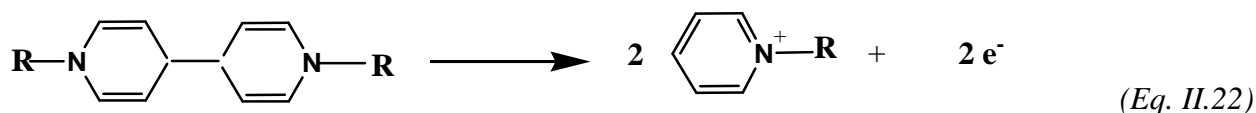


Fig. II.54. Voltamétrie cyclique répétée de CP 3 mM dans NaCl 0.1M, pH 7.5, $v_b = 100$ mV/s avec un étalement de potentiel du côté réduction de 100 mV/ECS pour chaque cycle, un balayage de potentiel de +600 à -1400 mV sur électrode de carbone vitreux.

Le dimère obtenu après la réduction de CP est oxydé suivant la réaction (Eq. II.22)



Cette oxydation de dimère à 70 mV/ECS est différente de l'oxydation obtenue par la réaction (Eq. II.20) qui donne naissance au cetylpyridinium qui à son tour se réduit pour donner le radical cité par la même réaction, suivi d'une réaction chimique donnant le dimère. Ce résultat confirme la présence d'un substrat (produit de réduction) adsorbé sur l'alumine caractérisé par IR et l'analyse thermogravimétrique autre que le CPB ou les deux en même temps.

Le balayage de potentiel répété entre -400 et -1400 mV/ECS montre une diminution importante de courant prouvant l'accumulation de produit de réduction (dimère) sur la surface d'électrode étant donné que ce dimère n'a pas été oxydé (figure II.55).

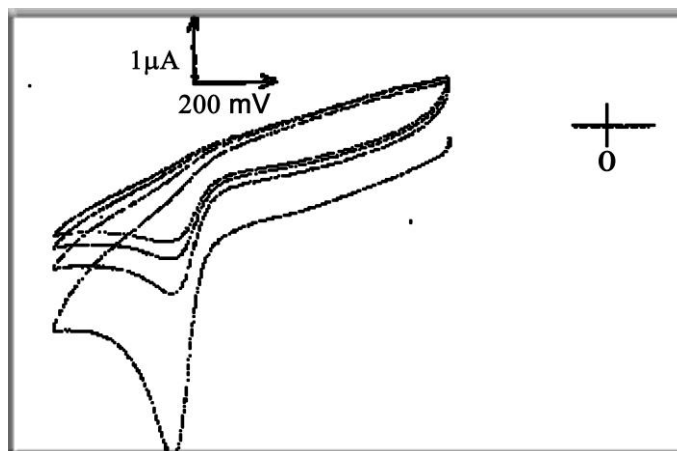


Fig. II.55. Voltamétrie cyclique répétée de CP 3 mM dans NaCl 0.1M, pH 7.5, $v_b = 100$ mV/s avec un balayage de potentiel de -400 à -1400 mV, sur électrode de carbone vitreux.

Les enregistrements répétés des voltamogrammes à pH 9.5 présentent une diminution de courant de pic cathodique alors que le courant de pic anodique reste constant ceci est du probablement à la formation d'un autre produit (figure II.56).

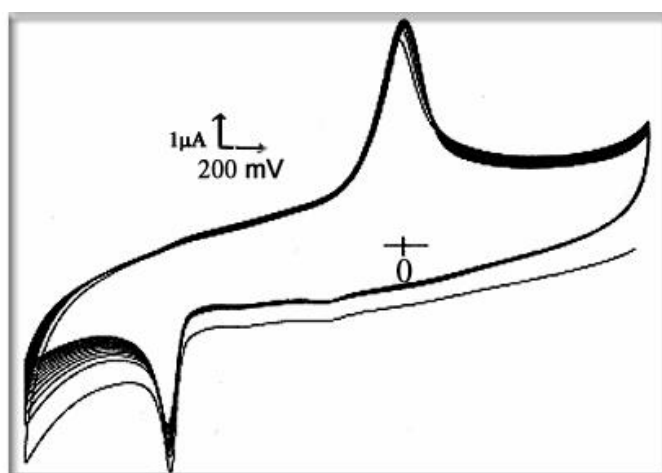


Fig. II.56. Voltamétrie cyclique de CP 3 mM dans NaCl 0.1M, pH 9.5, $v_b = 100$ mV/s, sur une électrode de carbone vitreux et un balayage de potentiel de +1000 à -1600 mV.

A pH 2.5 le premier cycle voltampérométrique de CP (3 mM) donne un pic cathodique (i_{pc}) très important et un pic anodique (i_{pa}) très faible. L'enregistrement répété des cycles montre la disparition du pic anodique rapidement, dès le deuxième cycle et la diminution brutale de i_{pc}

expliquant un processus rédox rapide donnant un autre produit non oxydable (figure. II.57). Il est probable que le dimère obtenu est protoné rapidement suivant cette réaction:

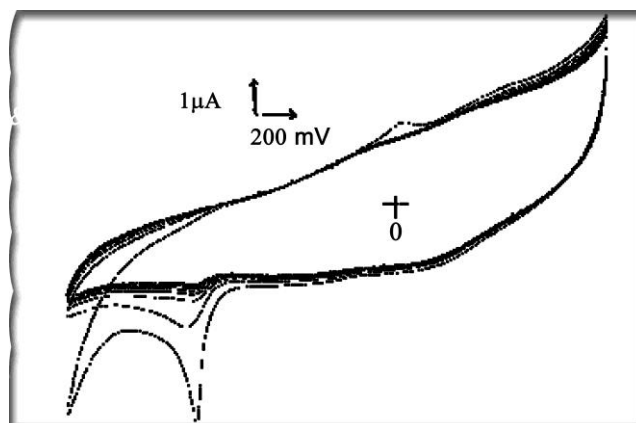
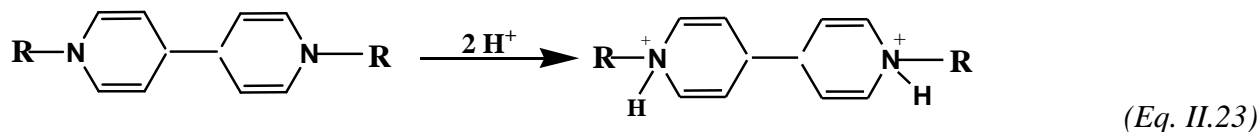


Fig. II.57. Voltamétrie cyclique répétée de CP 3 mM dans NaCl 0.1M, pH 2.5, $v_b = 100$ mV/s, sur électrode de carbone vitreux et un balayage de potentiel de +1000 à -1600 mV.

Les voltamogrammes enregistrés dans une solution neutre de phosphate 0.1 M et NaCl 0.1 M de CP présentent un pic de réduction cathodique à -1040 mV/ECS et un pic anodique à -120 mV/ECS, il y a donc un petit décalage par rapport à ce qu'on a trouvé avec un milieu NaCl 0.1 M. Les enregistrements répétés des voltamogrammes montrent une diminution des courants de pic anodiques et cathodiques, c'est-à-dire que le produit d'oxydation se transforme avec une élimination rapide de CP par réduction (figure II.58).

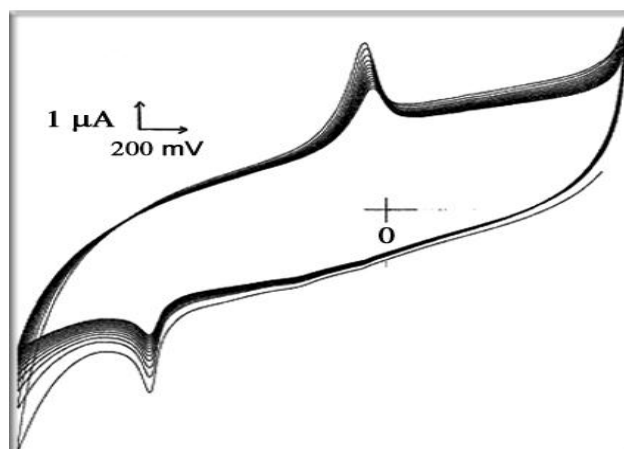


Fig. II.58. Voltamétrie cyclique répétée de CP (3 mM) dans NaCl 0.1M, pH 9.5, $v_b = 100$ mV/s, sur électrode de carbone vitreux et un balayage de potentiel de +1000 à -1600 mV.

II.3.6. Elimination de CPB sur la montmorillonite algérienne (la maghnite)

L'élimination du bromure de cétypyridinium (CPB) à partir de solutions aqueuses a été étudiée à l'aide d'un adsorbant minéral (maghnite) obtenu à partir de Maghnia (ouest de l'Algérie). La cinétique d'adsorption de CPB sur la maghnite a été modélisée suivant deux modèles: cinétique de pseudo premier ordre et cinétique de pseudo second ordre. L'isotherme d'adsorption de CPB sur la maghnite a été réalisée et modélisée par les modèles de Freundlich, Langmuir et de Redlich Peterson. Les résultats obtenus ont été appliqués au traitement d'une solution de désencrage utilisant la maghnite organophile (maghnite traitée par le CPB).

II.3.6.1. Composition de la maghnite

Le maghnite utilisée est un composé minéral de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté. Sa formule est la suivante: $(Si_4O_{10})(Al_{(2-x)}Mg_x^{2+})(OH)_2CE_xnH_2O$, (CE capacité d'échange) [30]. La microanalyse de ce matériau est donnée dans le tableau suivant [31].

Tableau II.32. Composition chimique de la maghnite.

Species	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	L.O.I*
% (w/w)	65.20	17.25	2.10	1.20	3.10	2.15	0.60	0.20	8.20

* perte au feu (Loss On Ignition)

II.3.6.2. Méthodes d'études

L'adsorption de la CPB a été réalisée dans des béchers de 100 ml. Le pH a été contrôlé par un pH-mètre (Mitrohm 827). Les concentrations de CPB ont été déterminées au cours de la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption par un spectrophotomètre UV-Vis (II.2.4.4.) et les spectres IR des solides ont été enregistrés par un spectrophotomètre FTIR (II.2.4.4) après chaque adsorption. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a également été effectuée dans une atmosphère d'air (II.2.4.5) avec une vitesse de chauffage de 6°C/min. L'espacement interfoliaire d_{001} de la maghnite après adsorption de CPB a été déterminé par analyse de diffraction des rayons X (DRX). Les conditions expérimentales de ces mesures ont été effectuées en utilisant un diffractomètre automatique Intel (détecteur CPS 120 et Source XRG 3000) avec une source de tube de cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). L'espacement d_{001} inter-réticulaire de la maghnite a été calculé selon la loi de Bragg ($d = \lambda/2\sin\theta$). La turbidité de la solution a été mesurée avec le même appareil cité en (II.2.2) et la surface

spécifique de magnnrite a été estimée par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) avec la méthode et le même appareillage cité dans (II.2.4.2).

II.3.6.3. Détermination de pH de charge nulle de la maghnrite

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) a été estimé en utilisant des techniques de l'équilibre acido-basique. Pour cela, 0.2 g de maghnrite ont été traités avec 50 ml d'une solution de $NaNO_3$ 0,1 M (utilisé comme électrolyte inerte). Les valeurs de pH initiaux ($pH_{initial}$) pour sept solutions ont été ajustées dans la gamme de pH 3 à 11 par ajout d'un faible volume de $NaOH$ 0,01 M ou HNO_3 0,01 M. Les suspensions ont été abandonnées pendant 24 heures pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique sur un agitateur magnétique fonctionnant à 350 tours par minute. A la fin du temps d'équilibre, les sept mélanges ont été filtrés et les valeurs de pH finales (pH_{final}) des filtrats ont été mesurées.

II.3.6.4. Effet du pH sur l'élimination de CPB par la maghnrite

Le pH des suspensions est ajusté à des valeurs dans la plage 3 à 9,5. Les suspensions ont été agitées pendant 165 min puis centrifugées. Les concentrations à l'équilibre CPB dans la solution ont été analysées par spectrophotométrie UV-Vis à 259 nm.

II.3.6.5. Cinétique d'adsorption de CPB sur la maghnrite

Pour chaque expérience, 50 ml de la solution CPB à différentes concentrations ont été agités continuellement à 160 tours par minute en utilisant 0.2 g de maghnrite à 22°C. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés, puis centrifugés à 4000 rpm pendant 10 min et l'absorbance de la CPB a été mesurée. Les caractéristiques de la cinétique d'adsorption de CPB sur la maghnrite ont été modélisés à travers deux modèles:

- modèle pseudo premier ordre donné par la relation (Eq. I.13)
- modèle pseudo deuxième ordre donné par la relation (Eq. I.16)

II.3.6.6. Isotherme d'adsorption

Les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de CPB à partir d'une solution aqueuse ont été modélisées par le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir. La détermination du coefficient de corrélation R^2 a permis de choisir le meilleur modèle de ce système.

Modèle de Langmuir suivant la relation (Eq. I.20) et le modèle de Freundlich suivant la relation (Eq. I.21).

II.3.6.7. Résultats et discussion

II.3.6.7.1. Détermination de pH_{pzc} de la maghnite

Dans cette étude, le sel de bromure de cetylpyridinium a été utilisé sans autre purification. En outre, sa concentration micellaire critique (CMC) a été prise en compte avec toutes les expériences accomplies. Le pH de charge nulle a été trouvé égal à 8,2 comme représenté sur la figure II.59.

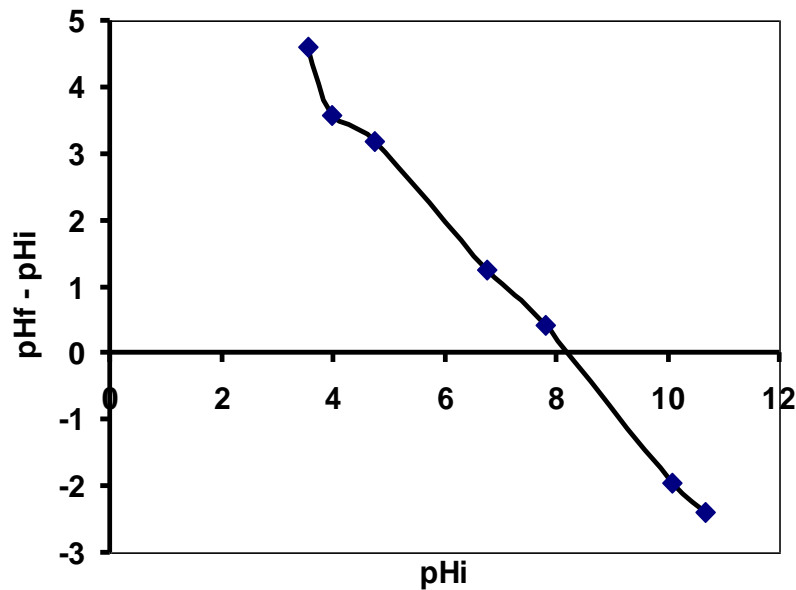


Fig. II.59. pH de charge nulle (pH_{pzc}) de la maghnite à 22°C.

La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET, où la valeur obtenue est égale à 52,95 m²/g. Il nous semble important de noter que l'ion concerné par le phénomène de retrait est le cation résultant de la CPB d'ionisation. Ainsi, ce cation est le cetylpyridinium (CP⁺).

II.3.6.7.2. Effet de pH sur l'élimination de CPB

L'effet du pH sur l'élimination de CPB à travers deux concentrations initiales choisies (0.3 et 0.15 mM) est représenté sur la figure. 2. La concentration de CPB diminue en solution par adsorption sur la maghnite avec l'augmentation du pH du milieu. L'efficacité d'élimination a été jugée très dépendante de la concentration en ions hydrogène de la solution. Le rendement élevé d'adsorption a été estimé à 60% à pH autour de 8.5. Cette valeur de pH a été choisie comme pH optimum pour des études ultérieures. L'effet du pH est expliqué en considérant la charge de surface du matériau adsorbant. À des faibles valeurs de pH (pH < 8.2), l'adsorption est apparue faible, due probablement à l'augmentation de la densité de charges positives (protons) sur les sites actifs de

surface et donc, des répulsions électrostatiques ont eu lieu entre les ions CPB et des groupes de charge positive (SiOH_2^+) sur la surface de la maghnite comme illustré ci-dessous:



A de valeurs de pH plus élevées ($\text{pH} > 8.2$), la surface de la maghnite devient chargée négativement et les répulsions électrostatiques diminuent avec l'augmentation des valeurs de pH. Cela est dû à la diminution de la densité de charge positive sur la surface active. Par conséquent, l'efficacité d'adsorption de surfactant augmente considérablement et le mécanisme d'adsorption impliqué peut être représenté comme suit:

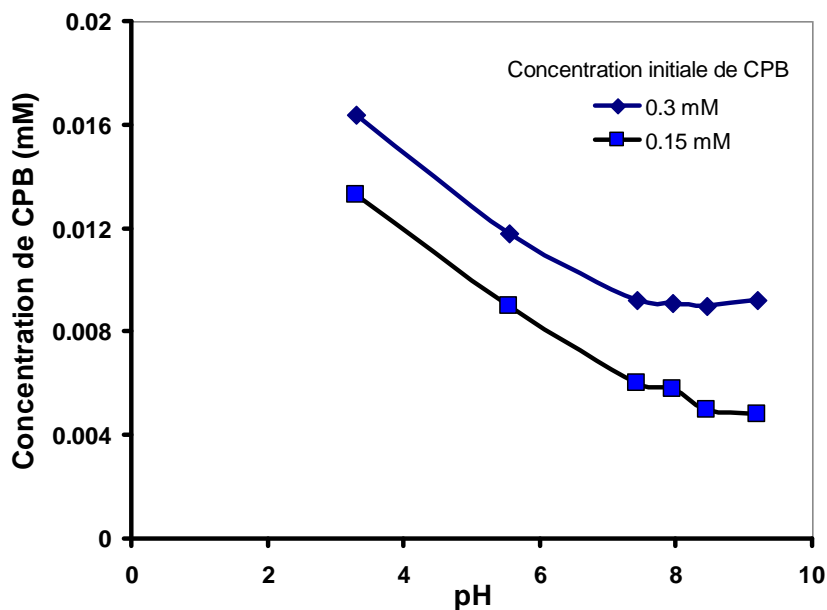


Fig. II.60. Effet de pH de l'adsorption de CPB sur 0.2 g de maghnite avec des concentrations initiales de 0.3 et 0.15 mM dans 50 mL de solution à 22°C.

II.3.6.7.3. Adsorption de CPB sur la maghnite à pH égal ou inférieur à pH_{pzc} .

La figure II.61 montre une adsorption maximale aux environs de 0,048 mmol/g après 15 minutes de temps. Le pH diminue (inférieur à 8), et l'adsorption de la CPB est arrêtée. Par la suite on assiste probablement à un phénomène de désorption. Ce phénomène peut s'expliquer par la densité de charge de la surface de la maghnite qui devient positive lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} .

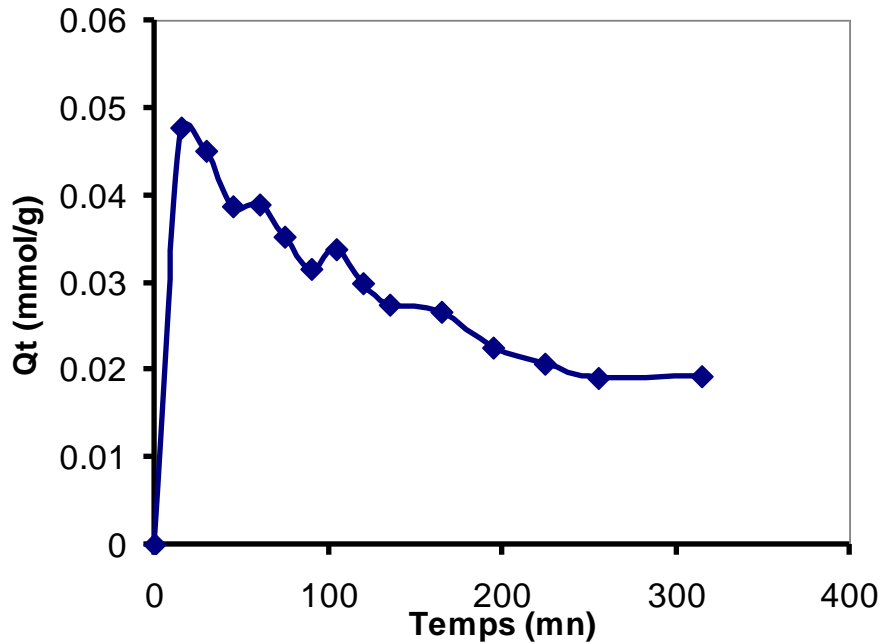


Fig. II.61. Cinétique de l'adsorption de CPB sur 0.2 g de magnérite dans 50 ml de la solution à un pH inférieur au pH_{pzc} à 22°C.

II.3.6.7.4. Cinétique d'adsorption de CPB sur la magnérite.

Dans ce cas, la valeur de pH a été maintenue supérieure à 8.2 par addition de gouttes d'une solution concentrée de NaOH pour maintenir la charge négative sur la surface de la magnérite. Les expériences de cinétique d'adsorption ont été réalisées dans des solutions bien agitées jusqu'à l'état d'équilibre thermodynamique, comme l'indique la figure. II.62. Le taux d'adsorption de CPB sur la magnérite est initialement très élevé. Il est dû aux sites actifs importants chargés négativement existant sur la surface de la magnérite. Cette vitesse d'adsorption devient faible par suite d'une diminution de vitesse de diffusion de CPB à travers les pores. Ces cinétiques semblent être régies par un pseudo équilibre ($q_e - q_t$) $\neq 0$ dans laquelle les ions CPB continuent leur adsorption sur la surface de la magnérite, avant d'atteindre son maximum dans les 10 minutes, pour toutes les concentrations qui correspondent à l'état d'équilibre figure. II.62.

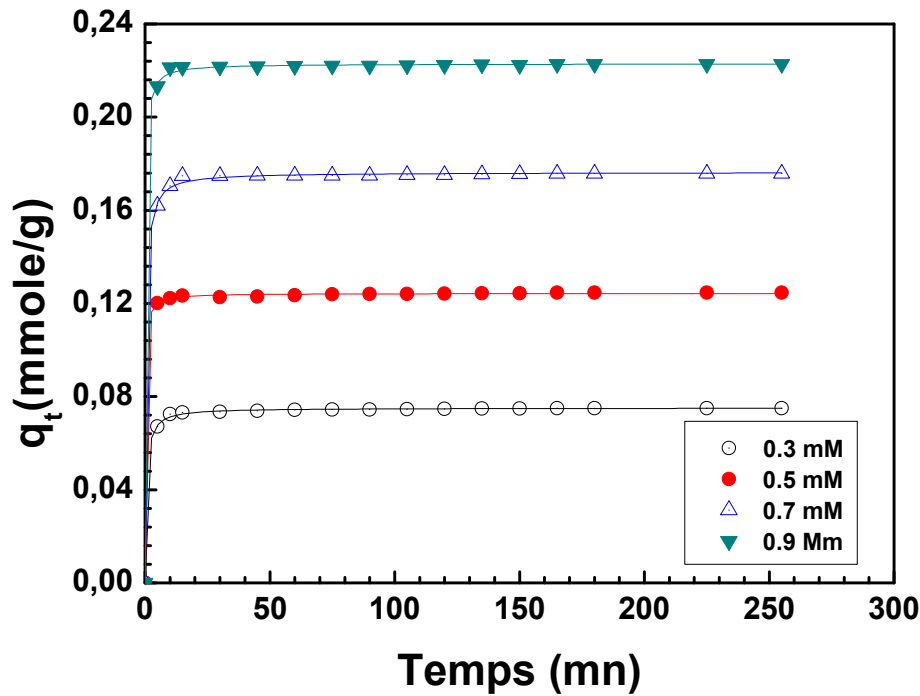


Fig. II.62. Cinétique de l'adsorption de CPB sur 0.2 g de la magnérite dans 50 mL de solution à des valeurs de pH supérieur au pH_{pzc}

Les caractéristiques de la cinétique d'adsorption de CPB sur la magnérite ont été modélisées suivant le modèle de pseudo premier ordre (Eq. I.13) et le modèle de pseudo second ordre (Eq. I.16). Les figures II.63 et II.64, présentent la modélisation des résultats des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de CPB à différentes concentrations initiales sur la magnérite. La relation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t du modèle de pseudo-premier ordre de la cinétique représentée par l'équation (Eq. I.13), détermine les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la quantité maximale d'adsorption à l'équilibre (q_e) à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les courbes de la (figure II.63) montrent que les coefficients de corrélation R^2 sont inférieurs à l'unité (Tableau II.33). La relation de t/q_t en fonction de t du modèle de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption donnée par l'équation (Eq. I.16) et démontré par la (figure. II.64) montrent que les coefficients de corrélation R^2 sont dans ce cas, égal à l'unité au moment de l'équilibre (10 min) pour toutes les concentrations initiales de CPB (tableau II.33). Les valeurs de q_e ($q_{e, exp}$) expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées ($q_{e, calc}$) obtenues à partir du pseudo-second ordre ainsi la grande différence entre les deux coefficients de corrélation, déterminés à partir des deux modèles implique que la cinétique d'adsorption de CPB sur la magnérite suit le modèle de pseudo-second ordre [32].

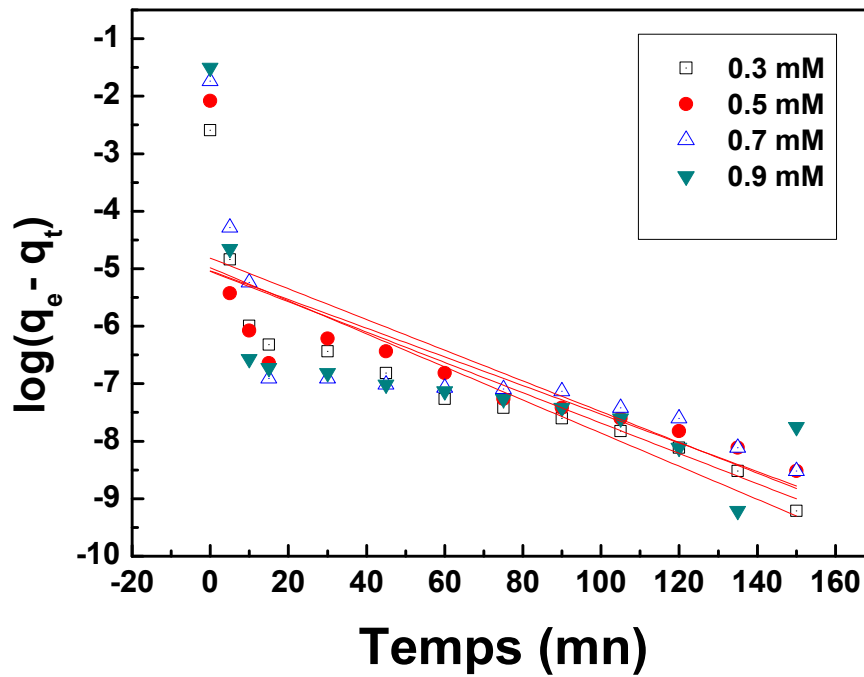


Fig. II.63. Modèle de pseudo premier ordre de la cinétique de l'adsorption de CPB à différentes concentrations initiales sur la magnérite à pH supérieur à pH_{pzc} et à 22°C.

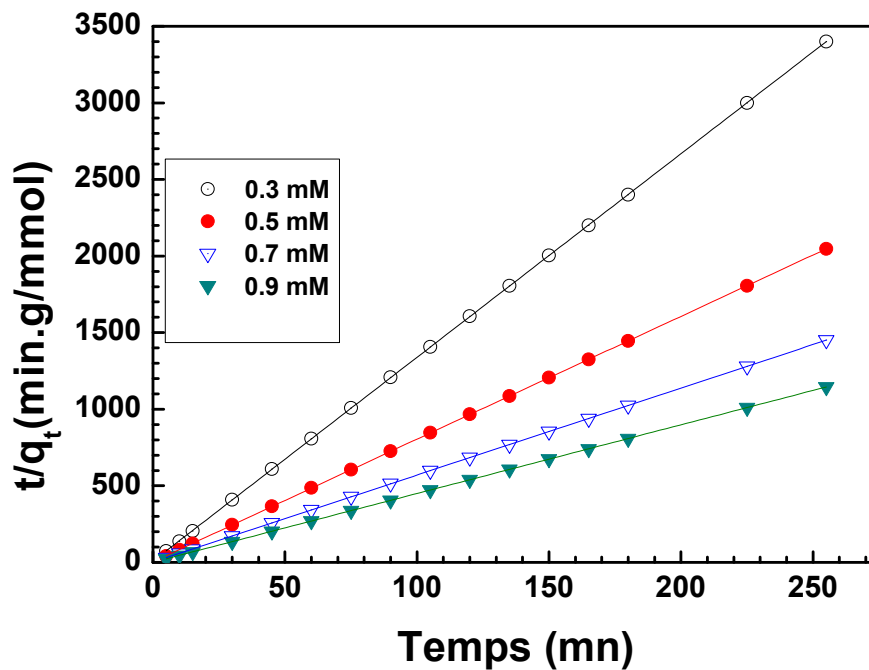


Fig. II.64. Modèle de pseudo second ordre de la cinétique de l'adsorption de CPB à différentes concentrations initiales sur la magnérite à pH supérieur à pH_{pzc} à 22°C.

Tableau II.33. Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption de CP à différentes concentrations initiales sur la maghnite

C ₀ (mmol/l)	q _{e,exp} (mmol/g)	Modèle de pseudo deuxième ordre			Modèle pseudo premier ordre		
		q _{e,calc} (mmol/g)	k ₂ (g/mmol.min)	R ²	q _{e,calc} (mmol/g)	k ₁ (g/mmol.min)	R ²
0.3	0.07	0.075	20.4	1	0.00686	0.0287	0.739
0.5	0.13	0.124	18.4	1	0.00649	0.0249	0.601
0.7	0.17	0.176	16.4	1	0.0081	0.0267	0.548
0.9	0.23	0.222	22.1	1	0.00643	0.0264	0.488

II.3.6.7.5. Isotherme d'adsorption de CPB sur la maghnite.

Pour le système solide-liquide, l'équilibre d'adsorption est l'un des aspects physico-chimiques les plus importants de la description du comportement d'adsorption. Dans ce travail, trois modèles d'isothermes bien connus, ceux de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson sont utilisés et évalués. Les paramètres obtenus à partir des différents modèles fournissent des informations importantes sur les mécanismes de sorption, les propriétés de surface et les affinités de l'agent de sorption

La figure II.65 montre que l'isotherme d'adsorption de CPB sur la maghnite est de type I [33] et il présente une capacité d'adsorption maximale de 0.438 mmol/g (168.4 mg/g). Ce résultat est dû probablement à la surface spécifique importante de la maghnite déterminée par la méthode de BET qui est estimé à 53.0 m²/g. Ceci indique que l'isotherme CPB a une forte affinité vis-à-vis de la surface de la Maghnite lorsque le pH de la solution est supérieur au PZC, en particulier à de faibles concentrations de CPB, la structure de la maghnite est composée de feuillets d'hydroxydes chargés négativement. Lorsque le CPB est éliminé de la solution aqueuse sur la maghnite, l'adsorption peut se produire probablement et principalement en réponse aux attractions coulombiennes entre l'adsorbat cationique (CPB) et les surfaces externes de la maghnite chargées négativement. Les résultats de la modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de CPB sur la maghnite obtenues utilisant le modèle de Langmuir, Freundlich et Peterson sont rassemblés dans le tableau II.34 et représenté par la figure II.65. Ces résultats semblent être en accord avec le modèle de Peterson correspondant au coefficient de corrélation R² égale 0.99. Ce résultat montre la nature hétérogène de la surface de la maghnite correspondant à un mécanisme hybride qui ne suit pas la formation d'une monocouche de molécules de CPB adsorbées sur la surface de l'adsorbant [29].

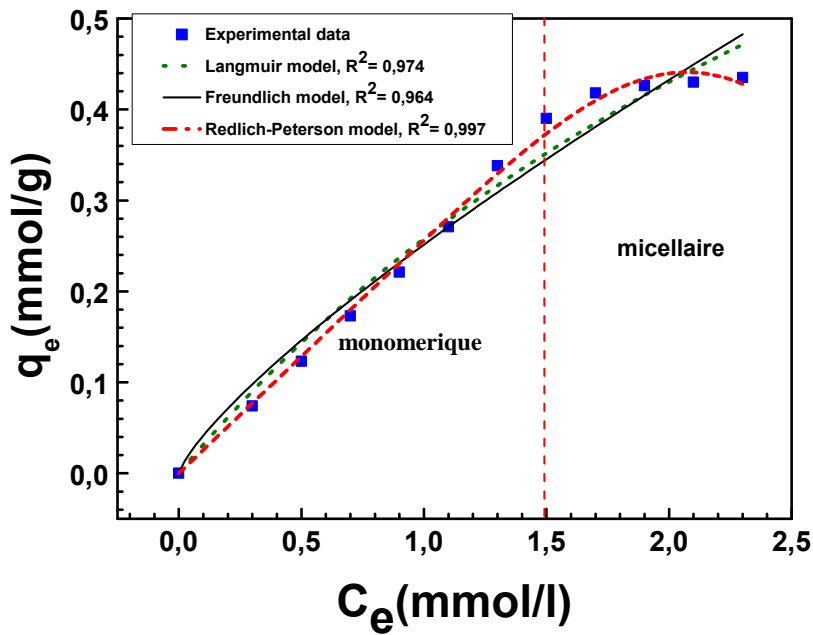


Fig. II.65. Modèles de Langmuir, Freundlich et Peterson appliqués à l'isotherme de l'adsorption de CPB sur la magnérite au pH 8.7 à 9 et à 22°C.

Tableau II.34. Paramètres de modélisation de l'isotherme d'adsorption suivant Langmuir, Freundlich et Peterson de CPB sur la magnérite.

Modèles		
Langmuir	Freundlich	Peterson
$q_{\max} = 1.29 \text{ mmol/g}$	$K_F = 0.25 \text{ mmol/g}$	$A = 0.257 \text{ L/mmol}$
$K_L = 0.25 \text{ L/mmol}$	$n = 1.27$	$B = 0.003 \text{ L/mmol}$
$R^2 = 0.975$	$R^2 = 0.964$	$g = 5.82$
		$R^2 = 0.997$

Quant à la figure II.65, elle semble présenter deux régions et chacune exprime un mécanisme d'adsorption différent envers le système adsorbant-adsorbé tel que discuté dans la littérature [34,35,13]. La première couche (région I) présente une adsorption monomérique rapide et facile à la surface de la magnérite aux faibles concentrations inférieures à CMC ($C < CMC$). Le CPB est adsorbé sous la forme d'ions individuels, la partie polaire de CPB est fixée sur la surface d'adsorbant par des interactions électrostatiques à l'aide de la charge opposée portée par la surface, avant d'atteindre la concentration micellaire critique (CMC), comme illustré dans la figure II.65.

L'insertion de CPB a été confirmée par l'analyse DRX de la maghnite organophile formée avant d'atteindre la CMC ($C < CMC$). L'analyse DRX montre un décalage de l'angle 2θ qui passe de 6.8° pour la maghnite figure II.66 (courbe a) à 6.1° pour la maghnite contenant CPB figure II.66 (courbe b) indiquant une augmentation de la distance interfoliaire qui passe de $12,98 \text{ \AA}$ à $14,47 \text{ \AA}$ respectivement. Ce résultat confirme l'insertion de l'ion CPB dans l'espace interfoliaire, initialement occupé par d'autres ions. Les chaînes alkyle prennent l'agencement d'une monocouche de type paraffine dans l'intercalaire de la maghnite selon les résultats rapportés par Z. Hu et al. [36]. A des concentrations plus élevées $C > CMC$, figure II.65, l'augmentation d'adsorption de CPB est associée à l'adsorbant par des interactions latérales entre les chaînes hydrocarbonées (hemimicelle et admicelle) figure II.67 (région II).

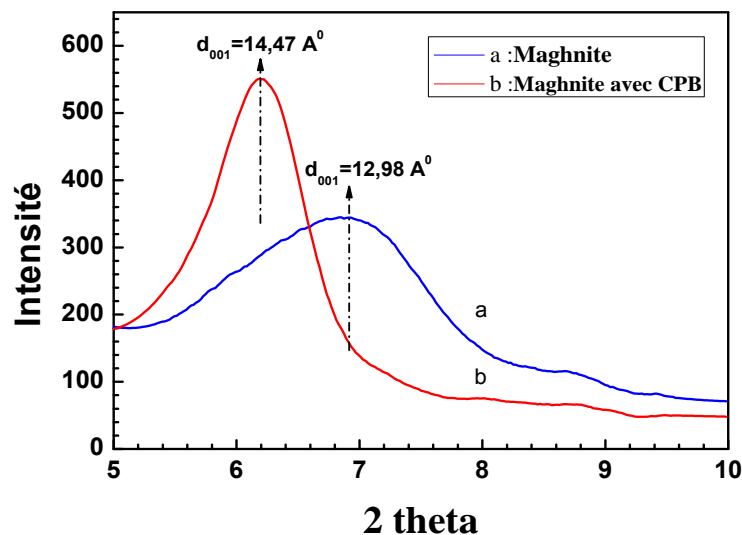


Fig. II.66. DRX de la maghnite (a) et de la maghnite contenant des ions de CPB (b) 0.3 mM ($C < CMC$).

Région I caractérisée par la formation de monomère de CPB



Région II caractérisée par la formation d'hémimicelle et admicelle

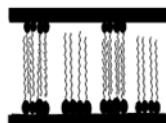


Fig. II.67. Caractéristiques et mécanisme d'adsorption de CPB sur la maghnite

Le spectre IR du solide obtenu après adsorption montre deux bandes de vibration entre 2950 et 2850 cm^{-1} qui caractérisent les vibrations d'élongation de la chaîne aliphatique $\nu\text{C-H}$ (partie hydrophobe du tensio-actif), la première à 2929 cm^{-1} et la seconde à 2856 cm^{-1} qui correspondent respectivement à $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ et $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ de CPB (figure II.68 (b)). Le spectre IR de la maghnite naturelle brute montre des bandes principales de l'aluminosilicate Si-O-Al et Si-O-Si qui absorbe dans la gamme de 500-1300 cm^{-1} . Deux autres groupes de bandes, qui apparaissent dans le spectre de la maghnite naturelle: 1630-1640, 3000-3700 cm^{-1} . Dans le premier groupe caractéristique $\nu(\text{H-O-H})$ des vibrations de flexion de molécules d'eau adsorbées sur la maghnite naturelle (1637 cm^{-1}). Dans le second groupe, la bande large est liée à l'asymétrie de chevauchement (ν_{as}) et symétriques (ν_{s}) de (H-O-H) en raison de la vibration d'étirement du OH des groupes OH appartenant à la structure de la maghnite à (3620 et 3423 cm^{-1}) (figure II.68 (a)), respectivement selon l'adsorption du CTAB adsorbé sur la zéolithe [37].

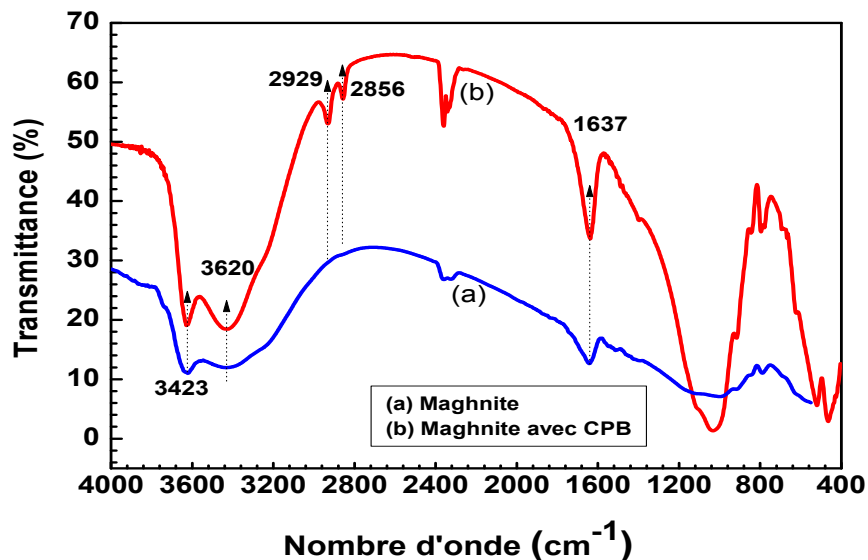


Fig. II.68. Spectre IR du solide obtenu après adsorption of CP sur 0.2 g de la maghnite à 22°C.

Comme il est indiqué à partir des courbes TGA Figure II.69, la maghnite et le CPB présentent un comportement thermique différent dans la plage de température 250 à 350°C. La maghnite provoque une perte de masse de 5% entre 25 et 150°C correspondant à la désorption de l'eau d'hydratation interne et externe. La décomposition du CPB donne une perte de poids de 4% entre 200 et 350°C. Dans la gamme de 350 et 600 ° C, les deux échantillons se comportent de façon similaire. Les pertes de poids observées supérieures à 400°C sont attribuées à la déshydroxylation [38].

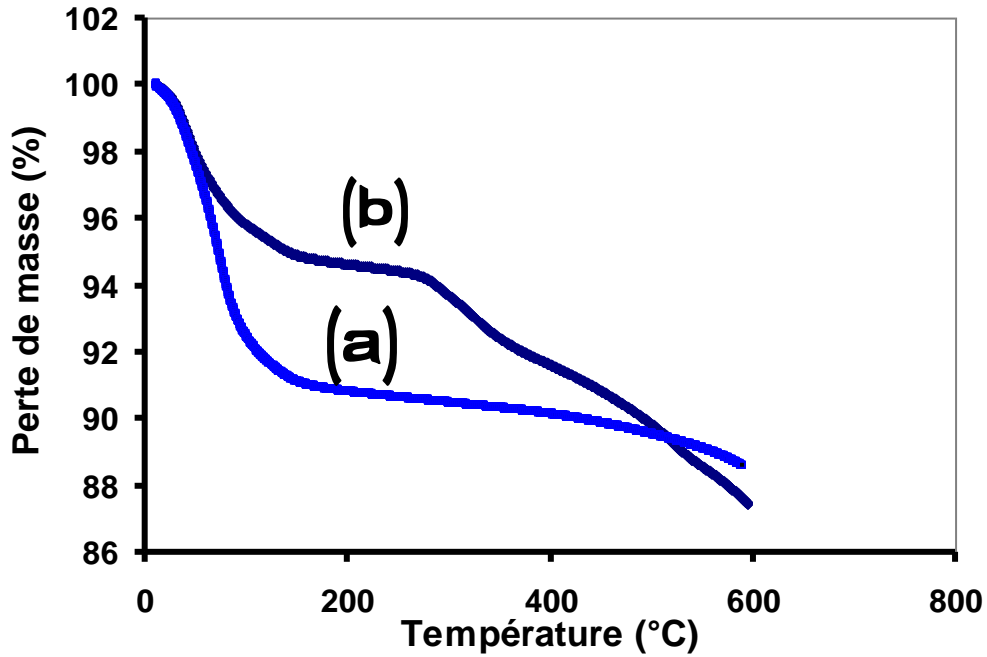


Fig. II.69. Analyse thermogravimétrique de la magnétite (a) et la magnétite avec CPB (b) après adsorption.

II.3.6.7.6. Application au désencrage

Comme exemple de recyclage des agents tensioactifs dans le traitement de l'eau, nous avons tenté de réaliser de nouvelles expériences dans des solutions de désencrage contenant de l'encre noire et des colorants, obtenus à partir de désencrage du papier journal. L'analyse de brevets et des publications [39] souligne l'importance économique de l'opération de désencrage pour la poursuite de son utilisation dans les industries de recyclage. Ainsi, dans le recyclage du papier, le désencrage est une étape importante qui a besoin de beaucoup d'eau et de tensioactifs [40-42]. L'électrocoagulation peut être efficace dans l'élimination sélective de composés dans des procédés de recyclage puisque les solutions traitées ont été utilisées de manière efficace dans une seconde opération de désencrage [43]. Par conséquent, les expériences de désencrage ont été réalisées sur le journal qui contenait l'encre noire et des colorants. L'efficacité du désencrage est jugée à partir de la variation de couleur de la pâte à papier et de la turbidité des solutions résultantes. Le désencrage devient plus efficace quand il est chauffé à 85°C avec deux solutions, la première sans CPB (solution a) et la seconde, en présence du CPB (solution b) à une concentration de 2 g.L⁻¹. Après filtration, les deux solutions apparaissent colorées comme le montre la figure II.70. (ci-dessous). Ainsi, 100 ml de chaque solution de désencrage du papier journal (a et b) a été traitée avec 0.5 g de magnétite pendant deux heures. Après décantation, la solution contenant CPB (Solution d) apparaît

limpide et incolore tandis que la seconde apparaît toujours colorée (Solution c) comme le montre la figure II.70.



Fig. II.70. Solutions de désencrage du papier journal: (a) Solution sans CPB; (b) Solution avec CPB. Solutions de désencrage traitées: (c) Solution (a) traitée avec 0.5 g de magnite; (d) Solution (b) traitée avec 0.5 g de magnite.

Afin de vérifier l'effet de CPB sur l'élimination de l'encre et des colorants, la solution précédente (c) de nouveau, traitée avec 0,2 g de CPB mène au même résultat précédemment obtenu avec la solution (d) (voir Figure II.70). Dans ce cas, certaines mesures telles que le pH des solutions et leur turbidité ont été faits et sont regroupées dans le tableau II.35. Ces observations permettent de conclure que l'encre noire et les colorants sont adsorbés seulement sur la magnite en présence de CPB. Ainsi, il est clairement confirmé que le principal élément responsable du traitement d'une solution de désencrage est la magnite organophile (interactions hydrophobes- hydrophobes). Ce résultat démontre la possibilité de recyclage de papier journal après un processus de désencrage, alors que l'eau peut être réutilisée après un traitement avec la magnite en présence de CPB. En conclusion, le tensioactif (CPB) utilisé pour le désencrage a servi à l'élimination des colorants et de l'encre noire, on assiste donc à la suppression des tensioactifs et des colorants provenant des solutions de désencrage et des milieux aquatiques environnementaux.

Tableau II.35. Caractéristiques d'une solution de désencrage après traitement avec la maghnite et le CPB.

Différentes solutions de désencrage traitées	Filtrat d'une solution de désencrage			Observations des solutions obtenues
	Concentration CPB (mM)	Turbidité	pH	
a	0	115	7.84	colorée et turbide
b	5	106	7.15	colorée et turbide
Après addition of 0.5 g de la maghnite dans a et b				
c	0	100	8.25	colorée et turbide
d	0.61	13	7.98	claire non colorée
Solution (c) + 0.2 g CPB (5 mM)				
	0.73	18	8.4	claire non colorée semblable au d

Nephelometrique Turbidité Unité (NTU)

L'élimination du CPB sur la maghnite semble très importante avec une capacité de 0.48 mmol/g et donne des très bons résultats lors du traitement d'une solution de désencrage avec la maghnite organophile impliquant l'élimination de l'encre noir et des colorants par la maghnite en présence de CPB. Les résultats de l'adsorption de CPB sur la maghnite suivent le modèle de Langmuir. Le modèle de pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption semble être plus approprié pour simuler l'adsorption de CPB sur la surface de la maghnite.

La figure II.71 représente un schéma général de l'électrocoagulation de CP dans une solution de NaCl 0.1 M en générant un solide d'alumine sur laquelle, on n'a pas observé d'adsorption. L'alumine modifiée par des ions phosphates présente une forte adsorption par suite d'une modification de la surface de l'alumine. L'élimination de CPB dans une solution de NaCl 0.1 M est plus importante en présence des ions phosphates (formation de $AlPO_4$). La maghnite présente un très bon adsorbant de CPB. La même figure montre une flottation d'une quantité de (Alumine modifiée/CP) ou ($AlPO_4$ /CP) par effet de dégagement d'hydrogène sur la cathode, ce qui a été observé au niveau de la cellule. La même figure montre une élimination de CP par électro-réduction sur les électrodes d'aluminium.

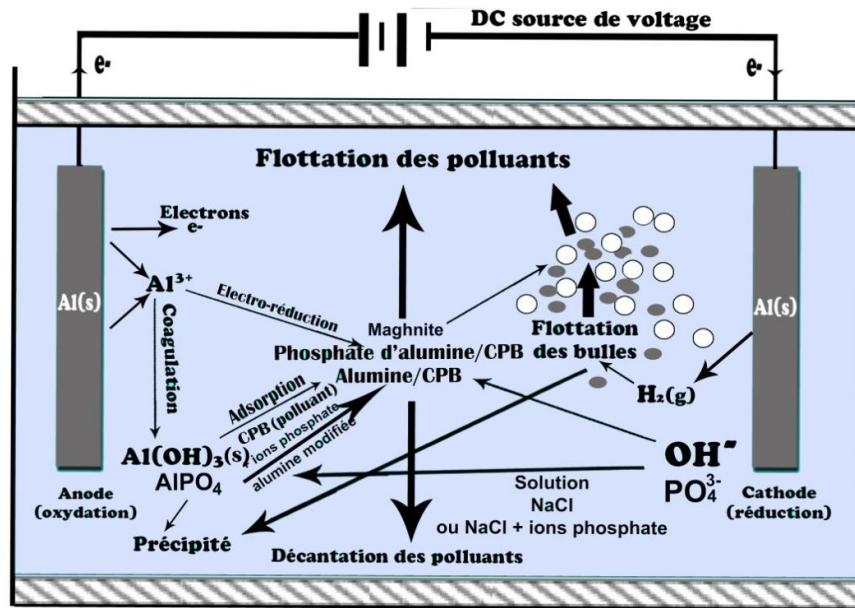


Fig. II.71: Schéma du principe de l'élimination par électrocoagulation de CPB dans une solution de NaCl 0.1 M et NaCl 0.1 M en présence de PO_4^{3-} utilisant des électrodes en aluminium et sur la maghnite.

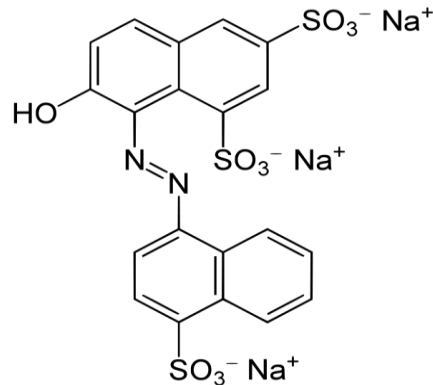
II.3.7. Elimination du rouge ponceau sur la maghnite modifiée par le CPB

II.3.7.1. Introduction

A travers cette partie nous allons tenter d'utiliser la maghnite modifiée par le CPB (maghnite organophile (MTO)) et la maghnite (MT) traitée par H_2SO_4 pour l'élimination du rouge ponceau. Une étude cinétique et thermodynamique sera employée pour décrire le mécanisme d'adsorption. Des modèles seront appliqués, soit en cinétique, soit lors du tracé de l'isotherme d'adsorption pour mieux connaître le phénomène d'adsorption du rouge ponceau sur les deux supports et ainsi essayer de déterminer les différents paramètres qui gouvernent l'adsorption tels que la concentration initiale de l'adsorbat, le pH et la température.

Le rouge ponceau (RP) ou (Ponceau 4R) est un colorant azoïque, anionique de formule chimique $C_{22}H_{12}N_4Na_4O_{13}S_4$, et de masse molaire $M = 760,56g/mol$. C'est un colorant artificiel pétrochimique qui présente une toxicité multiple: neurotoxique, inhibiteur de la respiration mitochondriale et génotoxique [44] Dans la mesure où la génotoxicité est provoquée par le rouge ponceau, il est retiré de la liste en tant que colorant alimentaire [45]. La solubilité du (RP) dans l'eau est de l'ordre 40 g/l à 25°C, cette solubilité est améliorée par la substitution des groupes $-OH$ et SO_3Na [46]. Ce colorant a été éliminé d'une solution aqueuse par électrocoagulation assistée par le

kaolin modifié par le cobalt phosphomolybdate [46] et par adsorption utilisant du flocculant d'acide humique isolé de lignite [47]. La structure moléculaire du rouge ponceau est:



Structure du (RP) [46].

II.3.7.2. Activation de la maghnite brute

Dans un ballon de 500 ml, 40g de MT brute préalablement dispersée dans 400 ml d'acide sulfurique 1M de densité 1.84 (10 g pour 100 ml) sont mélangés sous agitation et à une température de 90°C, pendant 2 heures. Le mélange MT/acide sulfurique est ensuite séparé par centrifugation, la phase solide est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide sulfurique imprégnant sa surface externe. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus de précipité avec le chlorure de baryum. La MT activée, séchée à l'étuve à 80°C pendant 48 heures est broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de son utilisation [21,48,49].

II.3.7.3. Synthèse de la maghnite organophile (MTO)

La maghnite organophile est obtenue par échange cationique en présence de bromure cétylpyridinium. Une masse de 5 g de MT-H⁺ est dispersée dans 500 ml d'eau distillée, à laquelle on ajoute 2.73 g de CPB et le mélange est agité magnétiquement. Le mélange est chauffé à 50°C pendant 8 h suivant des méthodes citées dans la littérature [50,51]. Après repos de la solution pendant une nuit, la suspension devient plus blanche. La maghnite organophile est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions bromure. L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes d'AgNO₃ au résidu de rinçage. S'il se forme un précipité blanc de bromure d'argent, les rinçages sont répétés jusqu'à l'élimination totale des ions bromure. Lorsque le lavage est terminé la phase solide est séchée pendant 24 heures à 80°C [52]. Le protocole de préparation de la maghnite organophile est résumé dans le schéma ci-après.

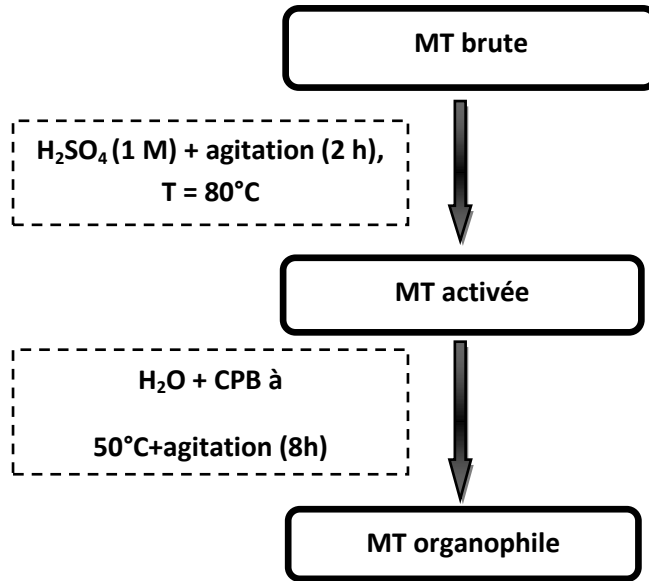


Fig. II.72. Protocole de la synthèse de la MTO.

II.3.7.4. Spectroscopie infrarouge IR et RX des adsorbants

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Les spectres IR sont enregistrés sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} de la montmorillonite traitée par H_2SO_4 (MT) et organophile (MOT). La bande située entre 3200 et 3800 cm^{-1} avec un pic intense et des épaulements vers 3600 et 3400 cm^{-1} caractérisent la montmorillonite, le signal à 3628 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique, le pic d'absorption situé à 3427 cm^{-1} est attribué aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite. La bande d'absorption située entre 1600 - 1700 cm^{-1} (1643 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations de déformation des groupements OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaisons de l'eau adsorbée. L'absorption à 1030 cm^{-1} (1035 cm^{-1}) caractérise la vibration de valence de la liaison Si-O. Les autres bandes situées à 522 cm^{-1} et 464 cm^{-1} caractérisent respectivement les vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O (figure II.73).

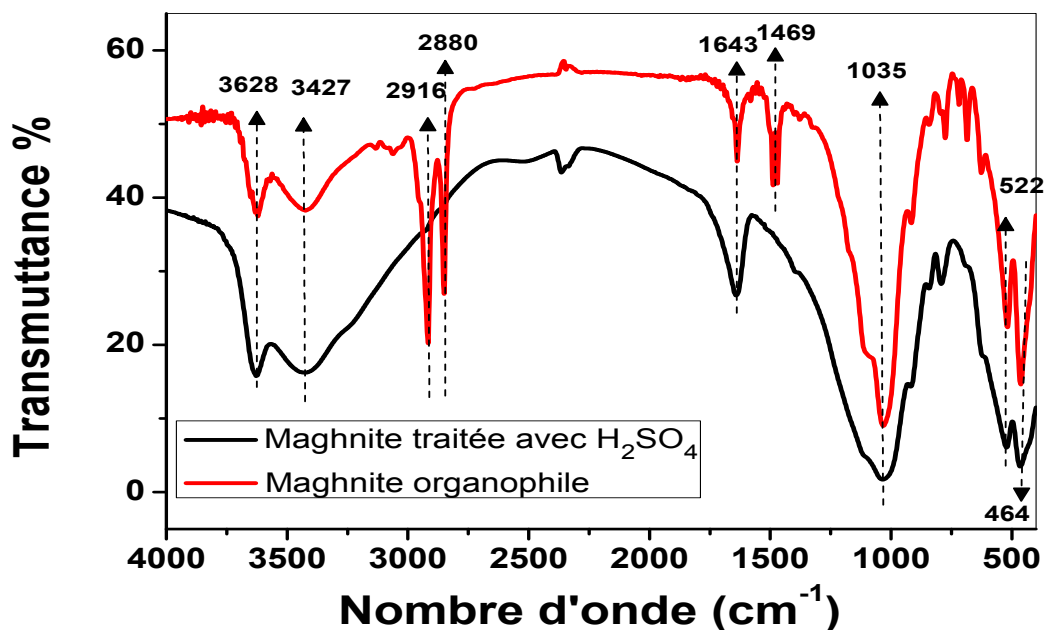


Fig. II.73. Spectres IR de la maghnite traitée par H_2SO_4 (MT) et la maghnite organophile (MTO).

L'examen du spectre de la maghnite organophile fait apparaître de nouveaux pics d'absorption situés à 2916 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations de valence des groupements $-CH_2-$, la bande située à 1469 cm^{-1} est relative à la vibration de déformation du même groupement ($-CH_2-$). Nous concluons que le CPB a bien été inséré dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite (figure II.73).

L'élaboration de la maghnite organophile à partir de la maghnite traitée par l'acide sulfurique et le CPB a été confirmée par l'analyse DRX de la maghnite organophile formée avant d'atteindre la CMC ($C < CMC$). L'analyse DRX montre un décalage de l'angle 2θ qui passe de 6.45° pour la maghnite (MT), figure II.74 (courbe a), à 5.72° pour la maghnite (MTO) figure II.74 (courbe b), indiquant l'augmentation de la distance interfoliaire qui passe de 13.68 \AA à 15.43 \AA respectivement. Ce résultat confirme l'insertion de l'ion CPB dans l'espace interfoliaire, initialement occupé par des protons. Notant que la surface spécifique de la MT et de la MTO a été déterminée par la méthode BET et a donné respectivement $55\text{ m}^2/\text{g}$ et $110\text{ m}^2/\text{g}$.

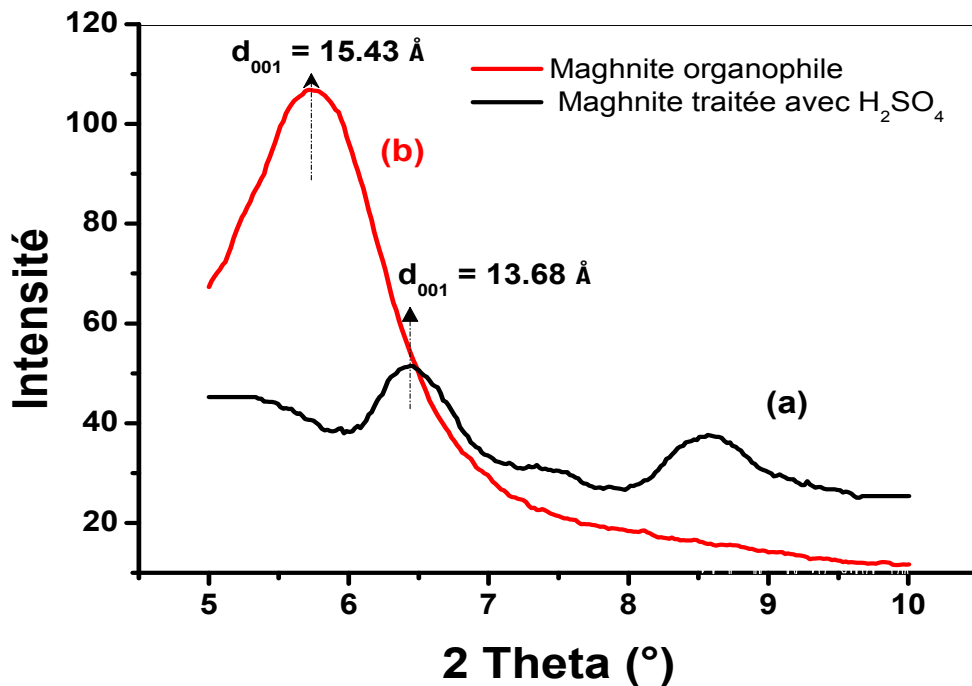


Fig. II.74. DRX de la maghnite traitée avec H₂SO₄ (a) et de la maghnite organophile (b)

II.3.7.5. Isotherme de l'adsorption de CPB sur la MT

L'isotherme d'adsorption de CPB sur MT (figure II.75) a été réalisée dans une solution de 50 mL avec des concentrations initiales de CPB de 0.3 à 1.9 mM. Les données expérimentales d'adsorption de CPB ont été modélisées utilisant différents modèles d'adsorption. Les résultats trouvés montrent une capacité d'adsorption expérimentale de CPB sur la maghnite protonée de 0.27 mmol/g et de 0.3 mmol/g d'après le modèle de Sips pour la formation d'une monocouche. L'adsorption du CPB sur la MT peut être décrite convenablement en utilisant le modèle de Sips avec n égal à 3.25 (valide à $n > 1$) et un coefficient de corrélation de 0.98 obtenu par la régression non linéaire (tableau II.36). L'isotherme apparaît de type (S) et présente un point d'inflexion, ce qui signale un processus avec au moins deux mécanismes.

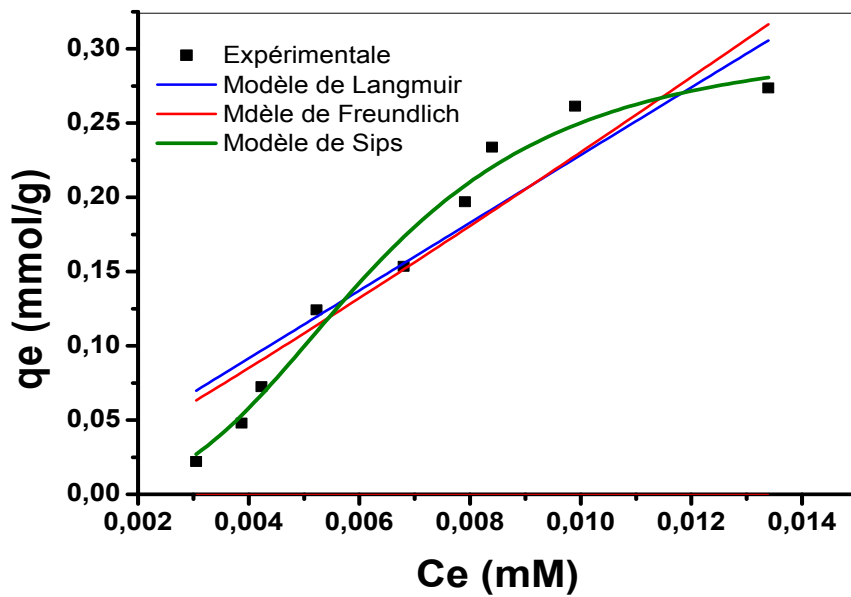


Fig. II.75. Modèles de Langmuir, Freundlich et Sips appliqués à l'isotherme d'adsorption de CPB sur la MT à 22°C.

Tableau II.36. Paramètres de la modélisation de l'isotherme d'adsorption suivant Langmuir, Freundlich et le Sips de CP sur MT.

Modèles appliqués à la magnite traitée par H ₂ SO ₄ (MT)									
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Sips			
q _{max} (mmol/g)	K _L (l/mmol)	R ²	K _F (mmol/g)	n	R ²	q _{max} (mmol/g)	K _L	n	R ²
86	0.26	0.8	34.5	1	0.86	0.3	160	3.25	98
		5							

L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Sips, elle est caractérisée par deux mécanismes de la formation d'une monocouche qui peuvent être expliqués par une étape d'une couche monomérique d'ions individuels dans l'espace interfoliaire à des concentrations inférieures à la CMC (figure II.76) vérifiée par la DRX (figure II.74). À des concentrations plus élevées $C > CMC$ (figure II.76), l'augmentation d'adsorption de CP est associée à l'adsorbant par des interactions latérales entre les chaînes hydrocarbonées par la formation d'admicelle. Le schéma ci-après décrit les étapes de l'adsorption pour un modèle d'adsorption à deux étapes tel qu'il est envisagé par Gao, Gu *et al.* [53].

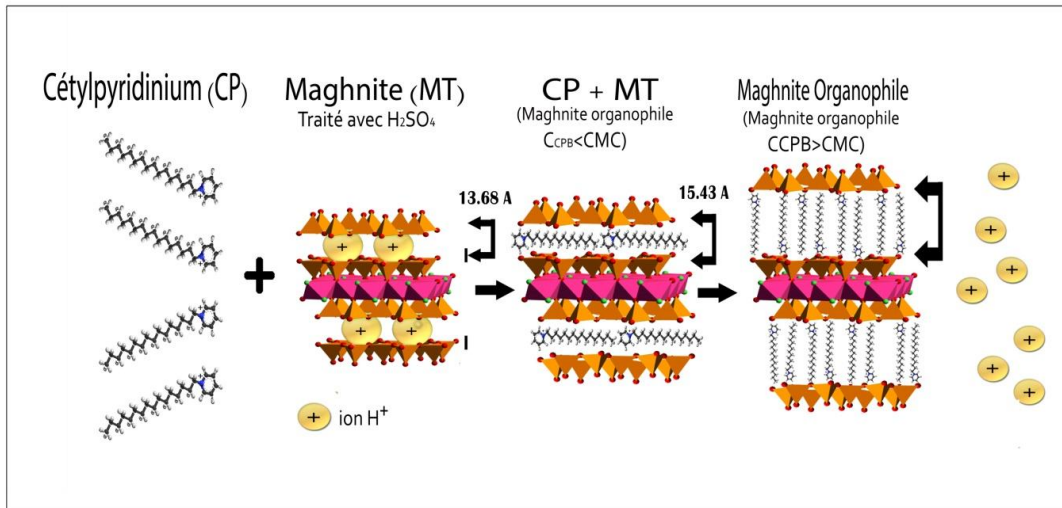


Fig. II.76. Schéma de la disposition de CP dans l'espace interfoliaire dans l'argile organophile.

II.3.7.6. Spectre UV-Visible du rouge ponceau

Le spectre UV-Vis du rouge ponceau (figure II.77) présente deux bandes d'absorption la première à une longueur d'onde maximal $\lambda_{\max} = 345$ nm et la deuxième à 521 nm avec une densité optique importante. A partir de cette dernière longueur d'onde, nos études ont été réalisées et la loi de Beer-Lambert est appliquée.

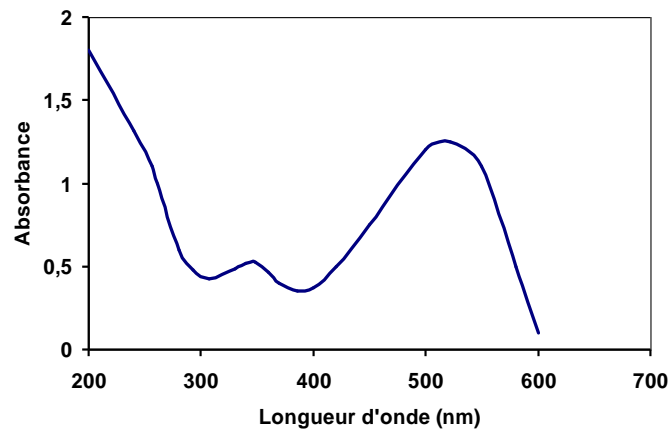


Fig. II.77. UV-Visible du rouge ponceau dans l'eau distillée.

II.3.7.6. Droites d'étalonnages du rouge ponceau

Deux droites d'étalonnages du rouge ponceau ont été réalisées à deux différents pH (4 et 7). Les résultats obtenus ont permis de suivre l'évolution de la concentration du rouge ponceau pendant toutes les opérations d'élimination.

II.3.7.7. Effet de quelques paramètres d'adsorption

II.3.7.7.1. Détermination du point isoélectrique

Le pH est un facteur très important pour déterminer les propriétés d'adsorption des adsorbants. Pour cette raison, il est important de connaître leur point isoélectrique. Nous rappelons que le point isoélectrique de l'adsorbant (pH_{pzc}) est le point pour lequel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants [54].

Les résultats obtenus pour les deux adsorbants sont tracés sous forme de $(pH_f - pH_i)$ en fonction de pH_i et sont représentés sur la figure II.78.

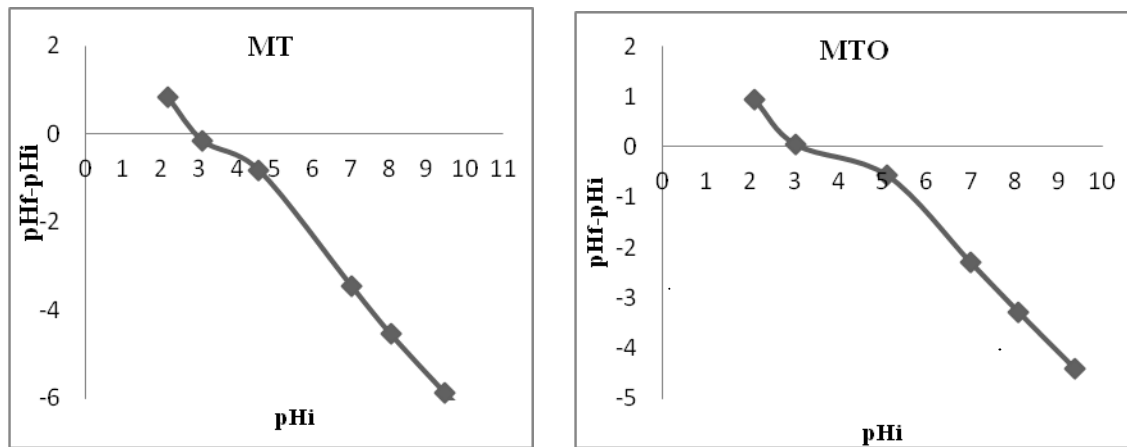


Fig. II.78. Détermination du point isoélectrique du MT et MTO. ($m = 0.2$ g, $V = 50$ ml, $T = 22^\circ C$, $V_{agit} = 200$ tr/mn).

A partir de la figure II.78, la valeur du point isoélectrique est donnée par l'intersection de l'axe de pH_i avec la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$, donc le point isoélectrique est: $pH_{pzc} = 2.9$ pour la MT, et $pH_{pzc} = 3.1$ pour la MTO. Ce point divise la surface des adsorbants en deux domaines:

- ◆ $pH < pH_{pzc}$, le support est attracteur anionique, domaine des faibles valeurs de pH, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ .
- ◆ $pH > pH_{pzc}$, le support est attracteur cationique, domaine des fortes valeurs de pH, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution.

II.3.7.7.2. Effet du pH de la solution sur l'adsorption

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, il est nécessaire de déterminer le domaine de pH qui favorise mieux l'adsorption. A partir des points de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants (déterminés précédemment), on peut limiter les domaines de charge des adsorbants et avoir une idée sur l'adsorption des colorants anioniques tels que le rouge ponceau. L'adsorption de ce colorant est favorisée à $pH < pH_{pzc}$ par des interactions électrostatiques dans une solution aqueuse.

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du rouge ponceau a été étudié dans des conditions identiques pour les deux magnites choisies pour cette étude. Les résultats présentés par la figure II.79, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des MT apparaît très semblable. L'évolution de l'adsorption dans le domaine de pH étudiés est expliquée par le fait que lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} la MT est chargée positivement et la molécule du rouge ponceau en solution est chargée négativement. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe sulfonique (négatif) et la charge positive de la MT. Cette interaction va diminuer lorsque le pH augmente vers le pH_{pzc} de la MT car la charge de surface de la MT devient nulle puis elle change de signe lorsque le $pH > pH_{pzc}$.

Par ailleurs, l'adsorption n'est pas seulement due à des interactions électrostatiques mais aussi à des interactions dispersives (forces de Van Der Waals). La diminution de l'adsorption pour des pH grands s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule du rouge ponceau (négative) et la surface négative de la MT lorsque la solution devient de plus en plus basique. La MT peut également réagir avec les molécules du rouge ponceau par l'intermédiaire de la liaison hydrogène [55,56].

Les deux courbes figure II.79 montrent la différence entre les quantités adsorbées pour chaque adsorbant. Cette quantité apparaît plus grande sur la MTO par rapport à la MT pour le même pH. Finalement, la figure II.79 montre que le pH affecte considérablement l'adsorption du rouge ponceau sur les deux adsorbants et l'adsorption est maximale lorsque le $pH \leq 3$. La quantité adsorbée dans les milieux acides est supérieure à la quantité adsorbée dans les milieux basiques.

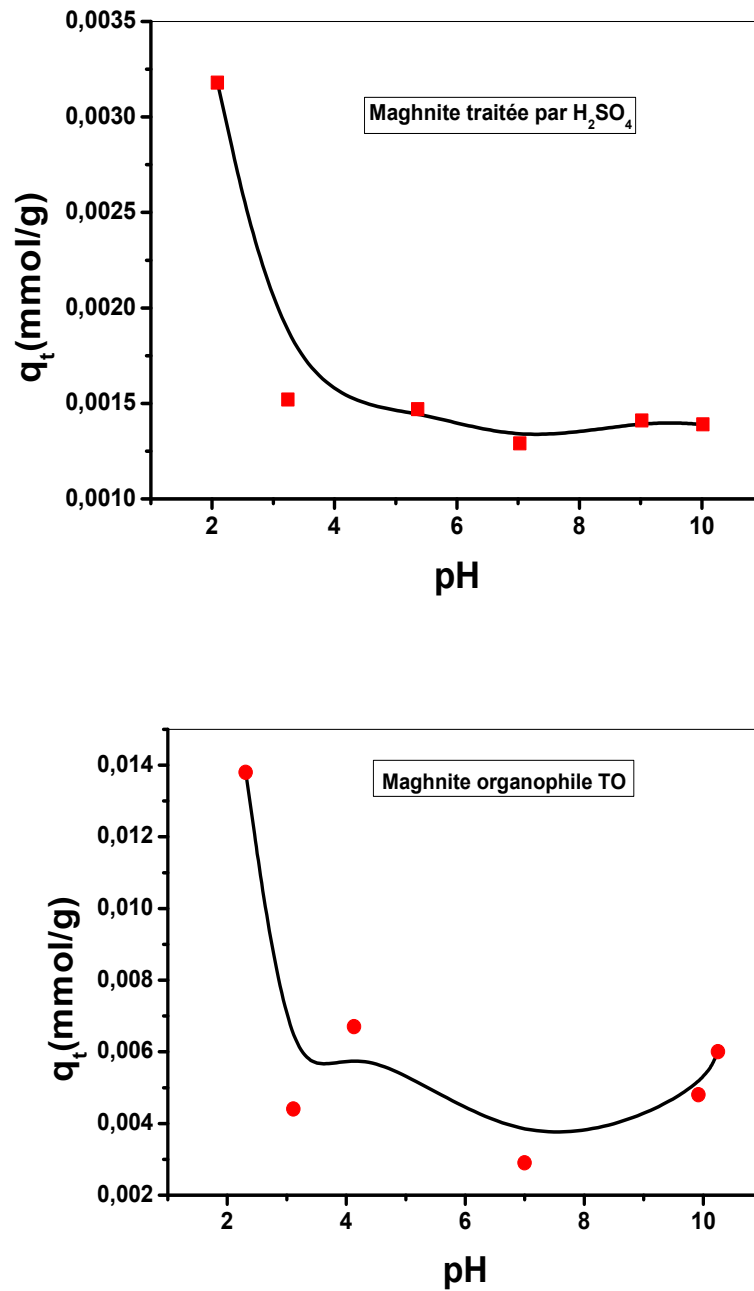


Fig. II.79. Effet du pH de l'adsorption du rouge ponceau sur la MT et la MTO. ($m = 0.2 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.05 \text{ mmol/l}$, $V_{\text{agit}} = 200 \text{ tr/mn}$).

II.3.7.7.3. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption (cinétique d'adsorption)

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution et la quantité adsorbée du rouge ponceau. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes $q_t = f(t)$.

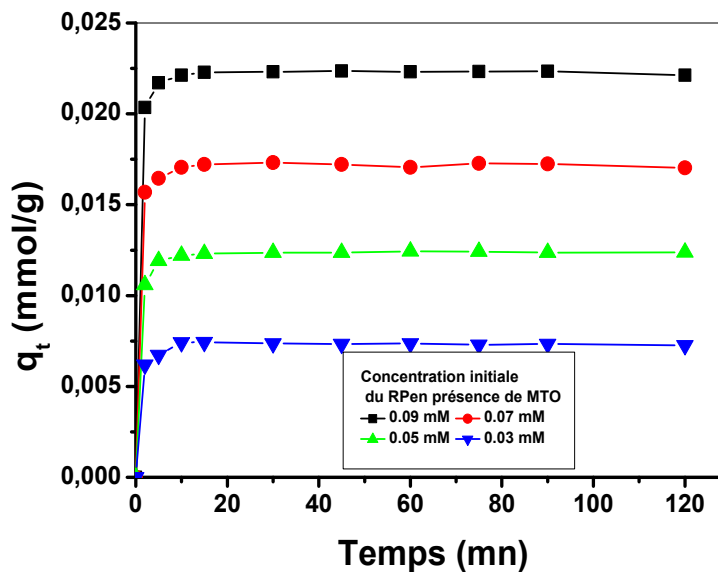
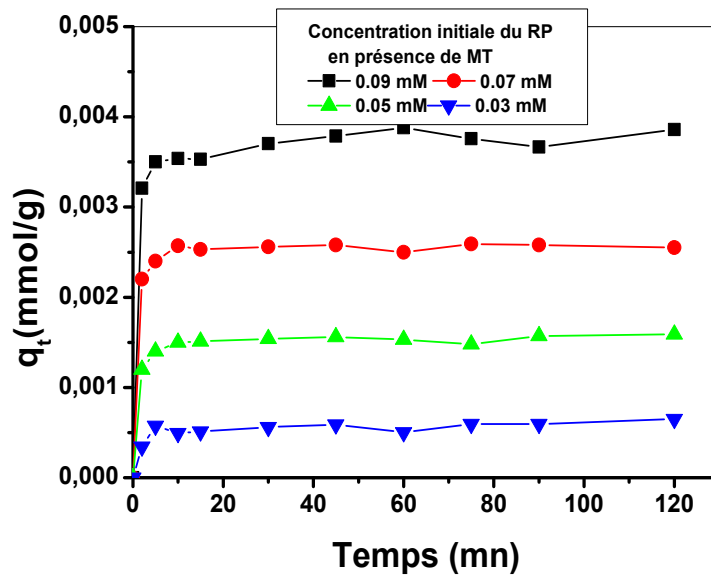


Fig. II.80. Cinétique de l'adsorption du rouge ponceau sur la MT et la MTO en fonction des concentrations initiales. ($m = 0.2g$, $V = 50\text{ ml}$, $V_{\text{agit}} = 200\text{ tr/min}$, $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$).

Les courbes représentatives de la cinétique montrent que pour toutes les concentrations initiales employées une augmentation de la quantité adsorbée avec le temps. Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 10 mn, impliquant une adsorption très rapide du rouge ponceau figure II.80. La quantité maximale à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, donc l'adsorption du rouge ponceau est favorisée aux fortes concentrations. Lorsque la concentration du rouge ponceau est faible, il s'adsorbe uniquement en surface pour former une

monocouche pendant un temps très court. Lorsque la concentration initiale augmente, il s'adsorbe à la surface puis il s'infiltré dans les pores et les micropores de la surface du matériau (MT et MTO) ceci demande plus de temps [57]. On remarque aussi que les quantités adsorbées à l'équilibre et à différentes concentrations sur la MTO sont plus grande par rapport aux quantités adsorbées sur la MT. Ces résultats peuvent être expliqués par la grande surface spécifique de la MTO par rapport à la MT.

II.3.7.7.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de décrire les cinétiques d'adsorption, on a adopté plusieurs modèles. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre des phénomènes à l'interface entre l'adsorbant et les molécules des polluants en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption, tels que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse.

Les modèles utilisés sont:

- ◆ Modèle de pseudo-premier-ordre.
- ◆ Modèle de pseudo-second-ordre.
- ◆ Modèle d'Elovich.
- ◆ Modèle de la diffusion intraparticulaire.

II.3.7.7.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)

Ce modèle a été appliqué pour plusieurs systèmes liquide-solide, notamment dans l'adsorption de composés organiques, de pesticides ou de colorant, il est basé sur la composition des milieux. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse sous sa forme linéaire est décrite par l'équation (Eq. I.13).

II.3.7.7.4.2. Modèle du pseudo second ordre (PSO)

Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption de divers composés organiques. Contrairement au modèle du premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption. Le modèle du pseudo second ordre est représenté par l'équation (Eq. I.16).

II.3.7.7.4.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes

II.3.7.5.4.4. Modèle de la diffusion interparticulaire

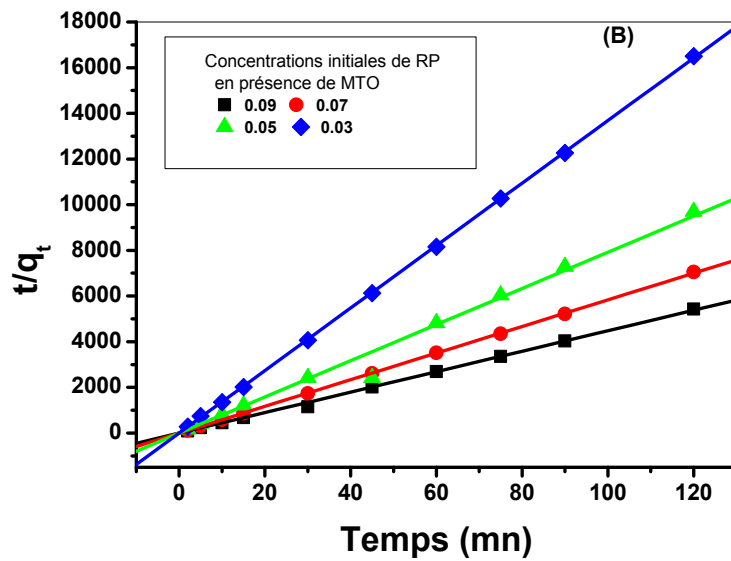
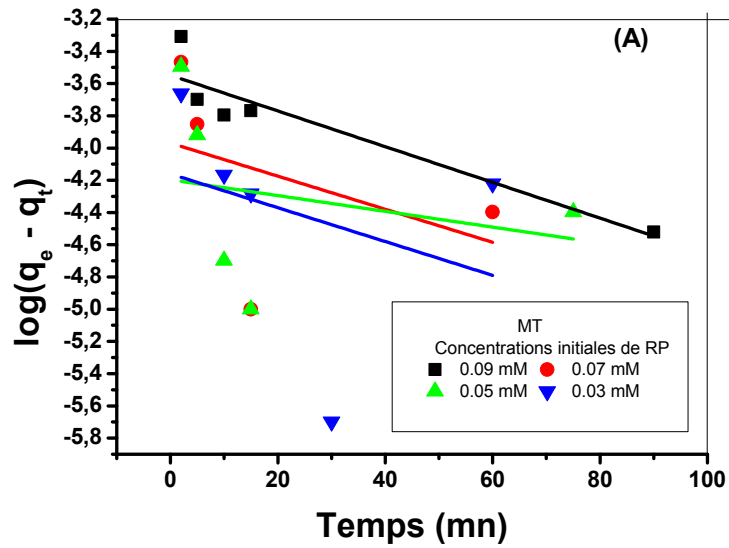
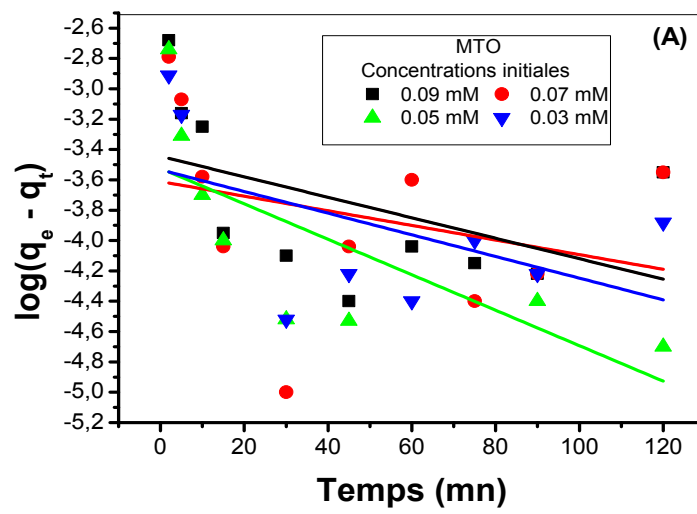
Les molécules du rouge ponceau sont probablement transportées dans les particules des adsorbants (MT) par un processus de diffusion intraparticulaire. Pour savoir si ce processus de diffusion existe dans le mécanisme d'adsorption du rouge ponceau sur les différents adsorbants, nous avons étudié la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle de la diffusion intraparticulaire de Weber et Morris en utilisant l'équation (Eq. I.19) [58]:

Le tableau II.38, résume les différentes constantes des modèles à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées et les coefficients de corrélation R^2 . Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation. Les résultats obtenus sont représenté dans la figure II.81 pour les deux adsorbants.

Tableau II.38. Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et la MT.

La montmorillonite organophile (MTO)							
C_0 (mmol/l)	$q_{e, \text{exp}}$ (mmol/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		$q_{e, \text{cal}} 10^4$ (mmol/g)	k_1	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ (mmol/g)	k_2	R^2
0.09	0.0223	3.63	0.0155	0,48	0.0222	1186	0.999
0.07	0.0173	2.44	0.0110	0,30	0.0172	204.73	0.999
0.05	0.0124	3.01	0.0266	0,73	0.0124	655.60	0.999
0.03	0.0074	2.95	0.0163	0,50	0.0073	3297.9	0.999

La montmorillonite traitée par H_2SO_4 (MT)							
C_0 (mmol/l)	$q_{e, \text{exp}}$ (mmol/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		$q_{e, \text{cal}} 10^4$ (mmol/g)	k_1	R^2	$q_{e, \text{cal}} 10^4$ (mmol/g)	k_2	R^2
0.09	0.00371	2.88	0.023	0.93	38.2	347.33	0,999
0.07	0.00254	2.75	0.023	0.41	25.6	2192.3	0,999
0.05	0.00152	0.64	0.021	0.24	15.7	687.6	0,999
0.03	0.00056	0.69	0.023	0.31	6,9	349.2	0,992



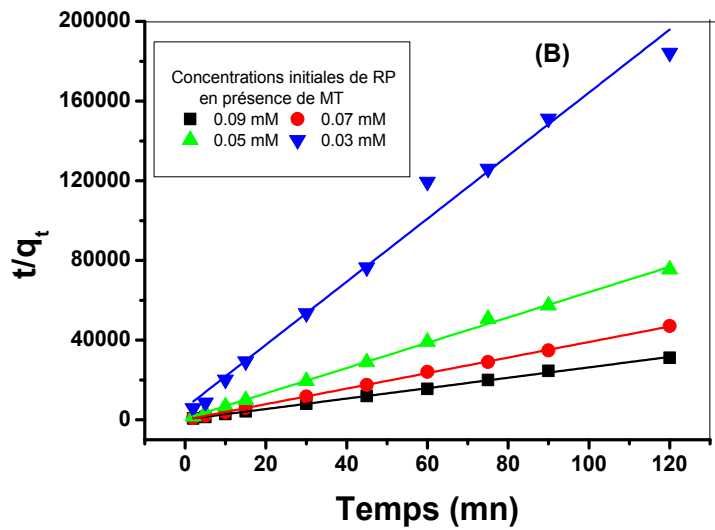
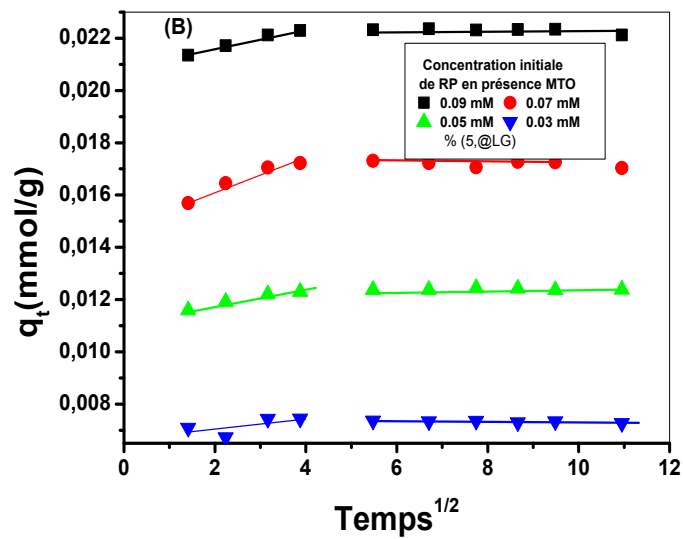
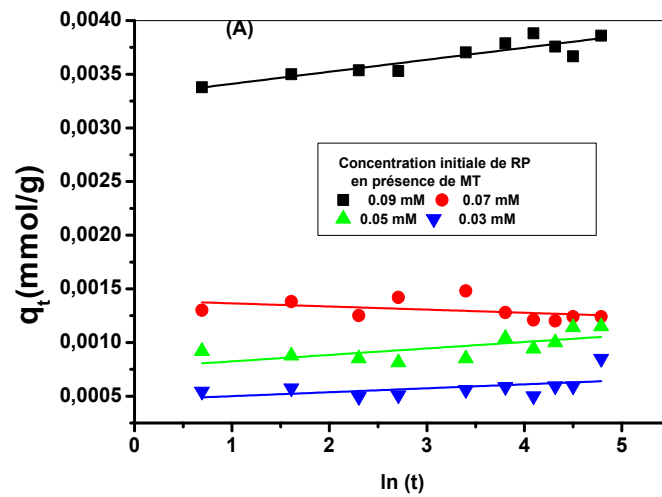
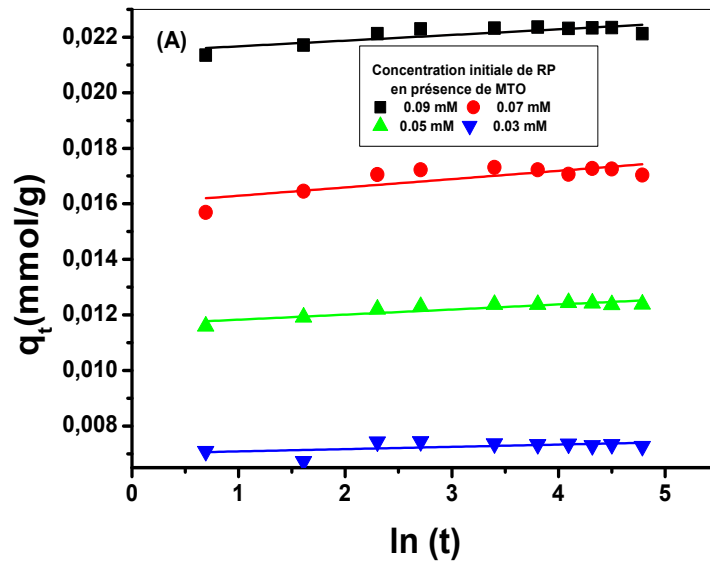


Fig. II.81. Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et la MT: A) modèle du pseudo-premier-ordre, B) modèle du pseudo-second-ordre.

Tableau II.39. Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et la MT suivant Elovich et la diffusion intraparticulaire.

La montmorillonite organophile (MTO)									
C ₀ (mmol/l)	Elovich			Diffusion intraparticulaire					
	α (mmol/g.mn)	β 10 ⁻³ (g/mmol.mn)	R ²	1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape		
K _{p int} 10 ⁴ (mmol/g.mn)				C (mmol/g)	R ²	K _p 10 ⁵ (mmol/g.mn)	C (mmol/g)	R ²	
0.09	96.5	4.89	0.823	3.76	0.02	0.95	3	0.02	1
0.07	45.37	3.345	0.795	6.54	0.015	0.93	3	0.017	1
0.05	54.95	5.462	0.909	3.27	0.011	0.93	5	0.012	1
0.03	78.5	1.223	0.529	-	--	-	-	--	-
La montmorillonite traitée par H ₂ SO ₄ (MT)									
(mmol/l)	Elovich			Diffusion intraparticulaire					
	α (mmol/g.mn)	β 10 ⁻³ (g/mmol)	R ²	1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape		
K _{p int} 10 ⁵ (mmol/g.mn)				C (mmol/g)	R ²	K _p 10 ⁵ (mmol/g.mn)	C (mmol/g)	R ²	
0.09	20.34	8.92	0.9055	10.2	0.0031	0.72	0.1	0.0038	0.999
0.07	3.38	3.42	0.4162	8.9	0.0021	0.79	0.2	0.0026	0.999
0.05	6.15	1.66	0.6763	5.8	0.0012	0.65	0.3	0.0016	0.999
0.03	6.65	2.73	0.486	3.8	0.0003	0.91	0.4	0.00005	0.999



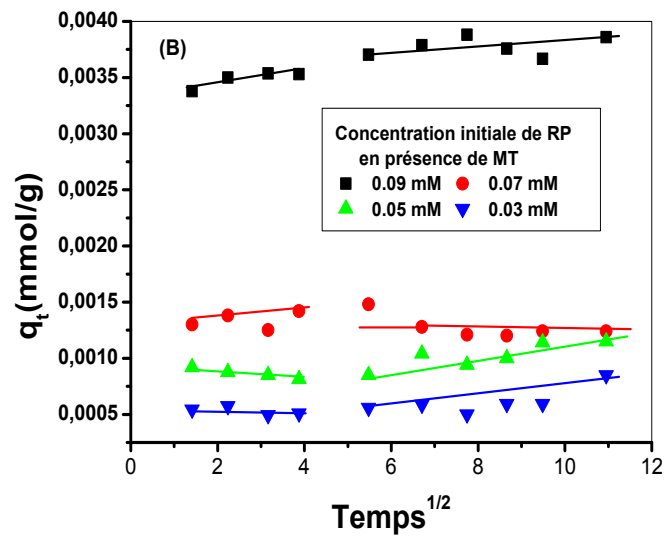


Fig. II.82. Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et la MT. A) le modèle d'Elovich, B) le modèle de diffusion intraparticulaire.

D'après tous les résultats, les tableaux II.38 et II.39 montrent que les valeurs des coefficients de corrélation sont les meilleurs pour le modèle de pseudo-second ordre pour les deux cas de MT. De même les valeurs de (q_e) trouvées par ce modèle sont très proches des valeurs expérimentales pour les deux adsorbants MT et MTO. On peut donc dire que le modèle de pseudo-second ordre décrit bien le processus d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et la MT.

II.3.7.7.5. Effet de la température sur l'adsorption

Il y a deux effets majeurs de la température sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la vitesse de diffusion de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant et d'autre part elle fait diminuer la viscosité de la solution. Ces deux facteurs ont un effet important sur la capacité d'adsorption.

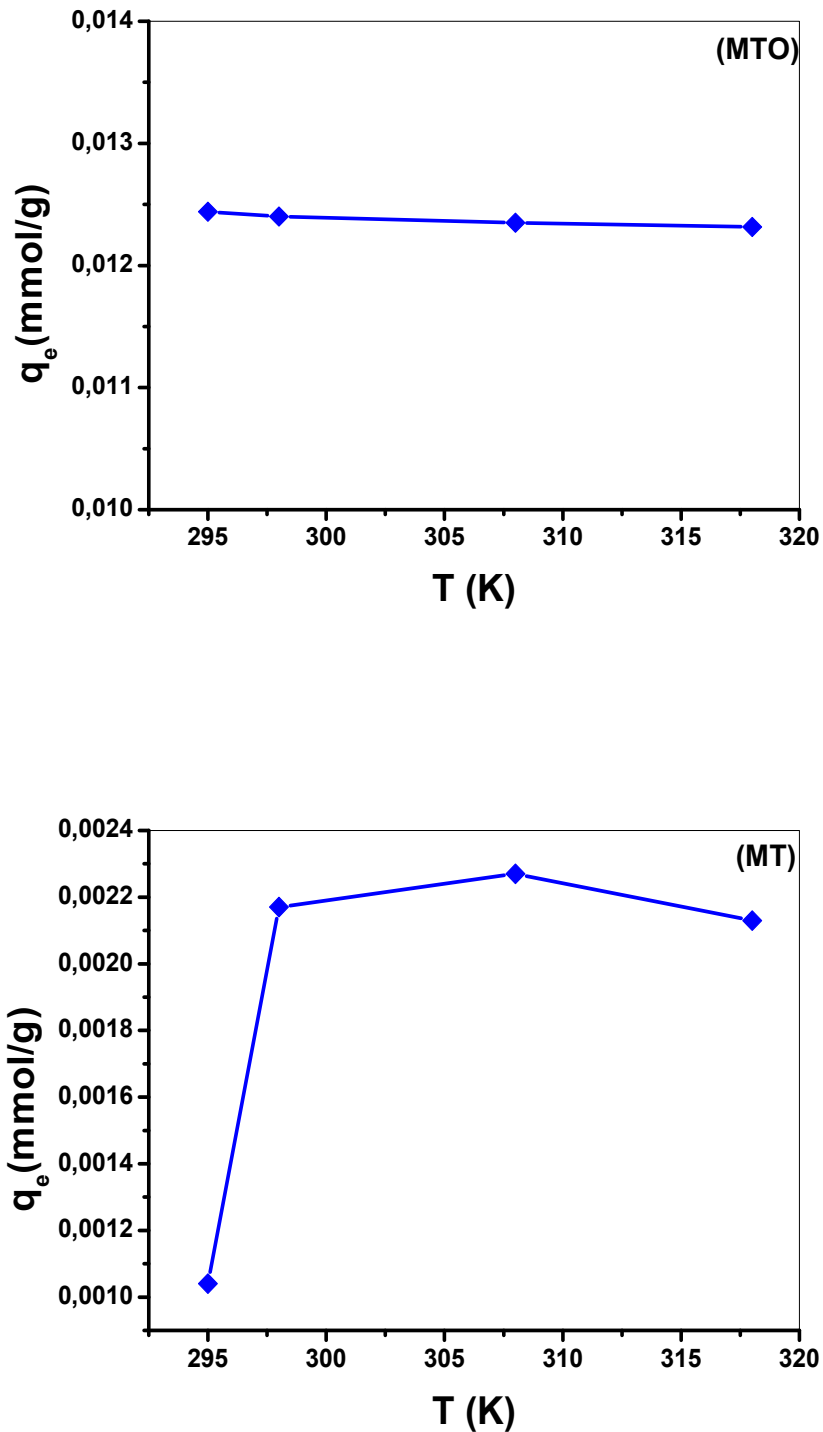


Fig. II.83. Effet de la température sur l'adsorption du rouge ponceau sur la MT et la MTO. ($m = 0.2$ g, $V = 50$ ml, $C_0 = 0.05$ mmol/l, $V_{\text{agit}} = 200$ tr/mn, pH 2).

D'après la figure II.83, on remarque que la quantité adsorbée du rouge ponceau sur la MT augmente avec l'augmentation de la température et se stabilise à une température supérieure à 300°C donnant une quantité adsorbée de 0.0022 mmol/g, par contre sur la MTO la quantité adsorbée apparaît stable de l'ordre de 0.0124 mmol/g de CPB quelque soit la température.

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et MT ont été calculés en fonction de la température d'après l'équation (Eq. II.27) donnée par Milonjic [59] récemment corrigée par Canzano et al. [60]:

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Log} (\square K_D) 2.303 \quad (\text{Eq. II.27})$$

$$K_D = q_e / C_e \quad (\text{Eq. II.28})$$

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \quad (\text{Eq. II.29})$$

T: température absolue (°K),

R: constante des gaz parfait (R=8.314 J/mol.°K),

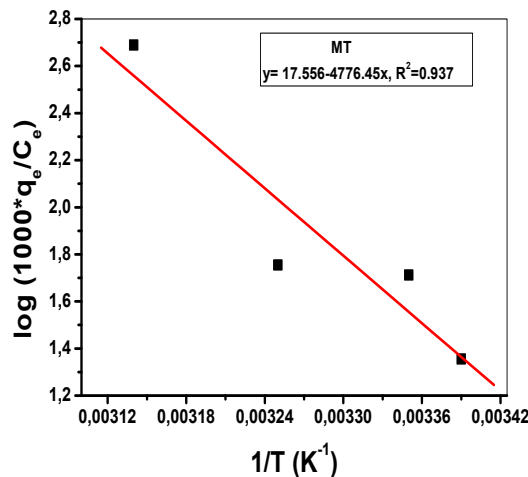
K_D : coefficient de distribution.

\square est la masse volumique de l'eau (solvant)

La forme linéaire de l'équation (Eq. II.29) permet de calculer l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et la MT.

$$\text{log}(1000 * \frac{q_e}{C_e}) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303 * R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 * R * T} \quad (\text{Eq. II.30})$$

En traçant $\text{Log} (1000 * q_e / C_e) = f(1/T)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^\circ}{2.303 * R}$ et de pente $\frac{-\Delta H^\circ}{2.303 * R * T}$. L'énergie libre de Gibbs ΔG° peut être calculée pour chaque température à partir de la relation (Eq. II.29). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure II.84 et en fin regroupés dans le tableau II.40.



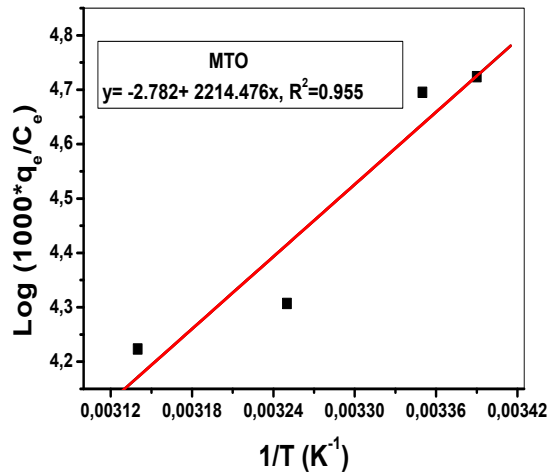


Fig. II.84. Détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RP sur la MT et la MTO à partir de la relation de Van't Hoff.

Tableau II.40: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et MT.

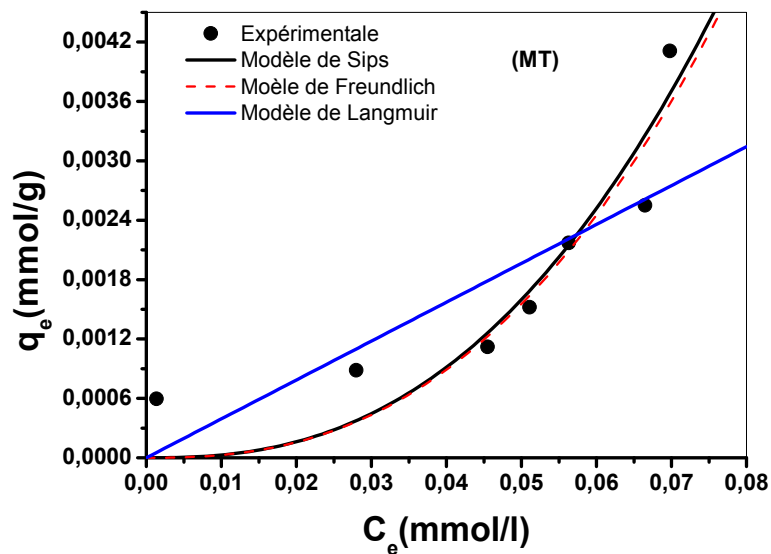
adsorbant	T (K)	Paramètres thermodynamiques		
		ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
MTO	295	-26.687		
	298	-26.528		
	308	-25.995	-42.4	-53.263
	318	-25.462		
MT	295	-7.711		
	298	-8.192		
	308	-12.08	+91.455	+336.156
	318	-24.98		

D'après ces résultats, on remarque que la valeur de l'énergie libre (ΔG°) est négative à différentes températures de la MTO ce qui implique que la réaction est spontanée et elle est indépendante de la température (les valeurs sont presque égales pour chaque valeur de température). La valeur de l'enthalpie libre (ΔH°) est négative, impliquant un processus d'adsorption

exothermique avec une diminution de désordre en phase adsorbée étant donné que ΔS° est négative. Par contre sur la MT, la valeur de l'énergie libre (ΔG°) est négative dans tous les cas indiquant que la réaction est spontanée, la valeur de (ΔG°) diminue lorsque la température augmente, ce qui montre que l'adsorption est favorable à hautes températures. Le signe de l'enthalpie libre (ΔH°) est positif indiquant un processus d'adsorption endothermique, l'augmentation de désordre en phase adsorbée est due à la valeur positive de ΔS° . Les valeurs de ΔG° sont comprises entre -26 et -7 KJ/mol donc l'adsorption est de type physique pour les deux adsorbants (tableau II.40) [61].

II.3.7.7.6. Isothermes d'adsorption et modélisation

Les deux systèmes étudiés adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. C'est dans ce contexte qu'on a établi des corrélations plus appropriées des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du rouge ponceau sur la MT et la MTO à l'équilibre et à température constante. Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées par la figure II.85:



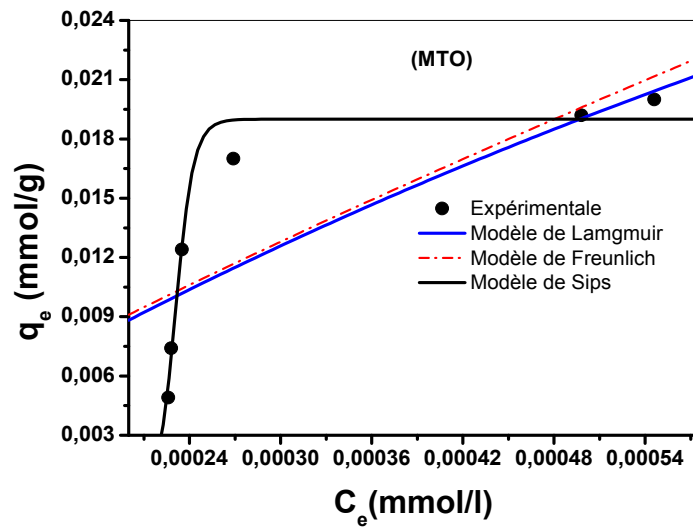


Fig. II.85. Isothermes de l'adsorption du rouge ponceau sur la MT et la MTO avec modélisation. ($m = 0.2\text{g}$, $V = 50\text{ ml}$, $V_{\text{agit}} = 200\text{ tr/min}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$).

On remarque que l'isotherme d'adsorption du rouge ponceau sur la MT est de type S (type III), elle est de type L (type I) sur la MTO. Les paramètres obtenus à partir de la modélisation de l'isotherme fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Sips sont les plus utilisés pour les systèmes mono-soluté, c'est pour cela qu'on a choisi ces trois modèles pour évaluer les données expérimentales.

La régression non linéaire des équations de Langmuir (Eq. I.20), Freundlich (Eq. I.21) et de Sips (Eq. I.24) est appliquée pour une meilleure modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge ponceau sur les deux adsorbants MT et MTO. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.41

Tableau II.41. Paramètres de la modélisation non linéaires de Langmuir, Freundlich et de Sips du rouge ponceau sur la MT et MTO.

Rouge ponceau sur la magnite traitée par H_2SO_4 (MT)									
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Sips			
q_{max} (mmol/g)	K_L (l/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2	q_{max}	K_L	n	R^2
13	0.003	0.61	0.4	2.78	0.82	11	0.58	2.5	76
Rouge ponceau sur la magnite organophile (MTO)									
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Sips			
q_{max} (mmol/g)	K_L (l/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2	q_{max}	K_L	n	R^2
0.085	579	0.58	1.19	11.68	0.51	0.019	4327	40	0.96

D'après les résultats regroupés dans le tableau II.41 la régression non linéaire de Freundlich s'adapte mieux que les deux autres sur le système RP/MT avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0.82 impliquant une surface hétérogène et une adsorption qui s'effectue en multicouche. La régression non linéaire de Sips donne également un coefficient de corrélation égal à 0.96 pour le système RP/MTO appréciable par rapport aux deux autres, ce qui permet de dire que ce modèle s'adapte bien à ce système RP/MTO (tableau II.41). L'isotherme d'adsorption du système RP/MTO est réalisée sous forme d'une monocouche et peut s'effectuer en deux mécanismes suivant le modèle de Sips.

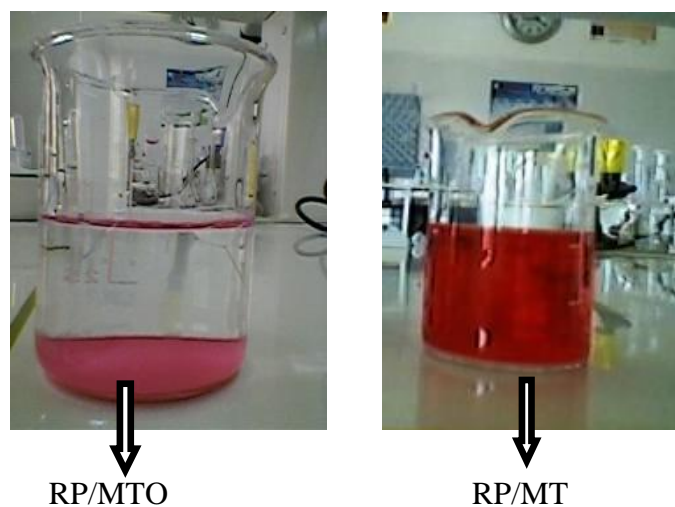


Fig. II.86. Elimination du rouge ponceau sur la MTO et la MT.

La photo (figure II.86) a été prise lors de l'étude de l'adsorption utilisant 0.2 g des deux adsorbants et à une concentration initiale de 0.05 mmol/l du rouge ponceau. On remarque clairement que la solution qui contient la MTO est devenue transparente et claire, alors que la solution qui contient MT est restée turbide et colorée. Ce résultat implique l'intérêt pratique de l'utilisation de la MTO pour ce genre de dépollution. Dans ce cas, la MTO formée par une élimination de CPB utilisant la magnétite est utilisée pour l'élimination du rouge ponceau.

II.4.CONCLUSION

L'étude d'élimination de cétylpyridinium pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M a permis une élimination importante de CPB en fonction du temps d'électrolyse. L'utilisation de l'alumine produite pendant l'électrolyse comme adsorbant pour l'élimination de CPB a montré une faible suppression. Ce résultat démontre la présence d'un autre procédé d'élimination de CPB pendant l'électrolyse autre que l'alumine, vérifié plus tard par voltamétrie donnant une électro-

réduction importante de CPB sur l'électrode d'aluminium. Une élimination très importante de CPB est observée dans la même solution d'électrolyse mais en présence d'ions phosphates. Cette méthode a provoqué la formation de phosphate d'aluminium solide sur le quel le CPB a été éliminé avec un très bon rendement. L'adsorption de CPB sur ce même solide généré chimiquement et électrochimiquement a donnée de très bon résultat d'élimination de CPB par adsorption avec une capacité de 0.45 mmol/g et 0.22 mmol/g respectivement. A travers cette étude, plusieurs paramètres ont été abordés tels que la turbidité le pH et la conductivité et ont permis d'expliquer plusieurs phénomènes pendant l'électrolyse. L'alumine modifiée par des ions phosphate a permis d'améliorer l'affinité de l'alumine montrant des très bon résultats élimination de CPB par adsorption. L'élimination du CPB sur la maghnite semble très importante avec une capacité d'adsorption de 0.48 mmol/g. La maghnite organophile (maghnite/CPB) formée après élimination de CPB a conduit à un procédé de traitement d'une solution de désencrage, permettant d'éliminer les colorants et l'encre noire. Le résultat de l'adsorption de CPB sur la maghnite suit le modèle Redlich-Peterson. Le modèle de pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption semblait être plus approprié pour simuler l'adsorption de CPB sur la surface de la maghnite. Donc à travers une solution de désencrage on a pu éliminer le tensioactif et les colorants ainsi que l'encre noire. La maghnite modifiée par le CPB (MTO) formée par une élimination de CPB utilisant la maghnite) présente un très bon adsorbant pour l'élimination du rouge ponceau contenu dans une solution aqueuse (0.019 mmol/g), alors que sur la maghnite protonée, le rouge ponceau montre une affinité très faible. La cinétique d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO et de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Sips.

II.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. A. Atia, Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite Appl. Clay Sci. 41 (2008) 73-84.
- [2] F. Wang, X. Chen, Y. Xu, S. Hu, Z. Gao, Enhanced electron transfer for hemoglobin entrapped in a cationic gemini surfactant films on electrode and the fabrication of nitric oxide biosensor, Biosens. Bioelectron. 23 (2007) 176–182.
- [3] S. Dong, Yongchun, G. Cheng, Investigation of Cetylpyridinium Bromide Adsorption at a glassy Carbon Electrode Surface by Spectroelectrochemistry with a Long Optical Path Length Thin-Layer Cell, Langmuir, 7 (1991) 389-393.
- [4] V. Birss, K. Dang, E. J. Wong, P.C. R. Wong, Adsorption of quaternary pyridinium compound at Pt electrodes in neutral and weakly alkaline solutions, J. Electroanal. Chemistry 67-79 (2003) 550-551.
- [5] S. Sun, R.L. Birke, J.R. Lombardi, J. Phys. Chem. 94 (1990) 2005.
- [6] H-D. Choi, M-C. Shin, D-H. Kim, C-S. Jeon, K. Baek, Removal characteristics of reactive black 5 using surfactant-modified activated carbon, Desalination. 223 (2007) 290-298.
- [7] A. kumar, Inhibiting effect of cetyl pyridinium chloride (CPC) on the corrosion of mild steel in acidic medium, Int. J. Phys. Sci. 3 (2008) 140-143.
- [8] B.H. Fenger, M. Mandrup, G. Rohde, J.C.K. Sorensen, Water Res. 7 (1973) 1195.
- [9] T. Ivankovic, J. Hrenovic, Surfactants in the environment, Arch. Ind. Hyg. Toxicol. 61 (2010) 95-110.
- [10] G. Naecz-Jawecki, E. Grabinska-Sota, P. Narkiewicz, The toxicity of cationic surfactants in four bioassays, Ecotoxicology and Environmental Safety, 54 (2003) 87–91.
- [11] J. Hrenovic, T. Ivankovic, Toxicity of anionic and cationic surfactant to **Acinetobacter junii** in pure culture, Cent. Eur. J. Biol. 2 (2007) 405-414.
- [12] M. M. Saleh, On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal, Water Res. 40 (2006) 1052-1060.
- [13] O. Duman, E. Ayrançi, Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy, J. Hazard. Mater. 174 (2009) 359–367.

- [14] M. Ghiaci, R.J. Kalbasi, H. Khani, A. Abbaspur, H. Shariatmadari, Free-energy of adsorption of a cationic surfactant onto Na-bentonite (Iran): inspection of adsorption layer by X-ray spectroscopy, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 707–713.
- [15] S. Bae, M.B. Mannan, W. Lee, Adsorption of cationic cetylpyridinium chloride on pyrite surface, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18 (2012) 1482–1488.
- [16] S. Paria, P.K. Yuet, Effects of chain length and electrolyte on the adsorption of *n*-alkylpyridinium bromide surfactants at sand-water interfaces, *In. Eng. Res.* 45 (2006) 712-718.
- [17] S. Boonyasuwat, S. Chavadej, P. Malakul, J.F. Scamehorn, Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 241–252.
- [18] B. Singhal, A. Porwal, A. Sharma, R. Ameta, S.C. Ameta, Photocatalytic degradation of cetyl pyridinium chloride over titanium dioxide powder, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 108 (1997) 85-88.
- [19] Y.Y. Eng, V.K. Sharma, A.K. Ray, Degradation of anionic and cationic surfactants in a monolithic swirl-flow photoreactor, *Sep. Pur. Technol.* 92 (2012) 43–49.
- [20] Y.Y. Eng, V.K. Sharma, A.K. Ray, Ferrate (VI): green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant, *Chemosphere*, 63 (2006) 1785–1790.
- [21] A. Harrane, M. A. Belaouedj, M. Belbachir, Cationic ring-opening polymerization of (d,l-lactide) using Maghnite-H⁺, a non-toxic catalyst. *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 126-130.
- [22] M. A. Zenasni, S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George, B. Meroufel, Adsorption of Cu(II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature, *Nat. Sci.* 4 (2012) 856-868.
- [23] M. A. Zenasni, S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George, B. Meroufel, *J. Chem. Mater. Sci.* 4 (2013) 153-161.
- [24] F. Gaboriaud, J. J. Ehrhardt, effects of different crystal faces on surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: An experimental and modeling study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (2003) 967-983.
- [25] F. Zidane, A. Rhazzar, J.F. Blais, K. Ayoubi, J. Bensaid, S. El-Basri, N. Kaba, Q. Fakhreddine, B. Lekhlif, Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d'aluminium, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 5 (2011) XX-XX.

- [26] B.Lekhlif, L. Oudrhiri, F. Zidane, P. Drogui, J.F. Blais, Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI), *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (1) (2014) 111-120.
- [27] F. Zidane, P. Drogui, B. Lekhlif, J. Bensaid, J.F. Blais, S. Belcadi, K. El Kacemi, Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 153–163.
- [28] E. Tchomgui-Kamga, N. Audebrand, A. Darchen, Effect of co-existing ions during the preparation of alumina by electrolysis with soluble aluminum electrodes: structure and defluoridation activity of electro-synthesized adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 254-255 (2013) 125-133.
- [29] M.-N. Zhang, X.-P. Liao, B. Shi, Adsorption of surfactants on chromium leather waste, *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 90 (2006) 1-6.
- [30] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tome 2, classification et nomenclature 2^{ème} édition. Masson (1982).
- [31] M.A. Zenasni, S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George, B. Meroufel, Adsorption of Cu(II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature. *Nat. Sci.* 4 (2012) 856–868.
- [32] Y.S Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochem.* 24 (1999) 451–455
- [33] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms. *J. Chem. Soc.* 4 (1960) 3973–3993.
- [34] A. Gürses, S. Karaca, F. Aksakal, M. Açıkyıldız, Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface, *Desalination*, 264 (2010) 165–172.
- [35] C.A Basar, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration, *Water Res.* 38 (2004) 2117–2124.
- [36] Hu Z, He G, Liu Y, Dong C, Wu X, Zhao W (2013) Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Appl Clay Sci* 75–76:134–140.

- [37] S.R. Taffarel, J. Rubio, Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB, *Miner. Eng.* 23 (2010) 770-779.
- [38] L. Zhou, H. Chena, X. Jiang, F. Lua, Y. Zhou, W. Yin, X. Ji, Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants, *J. Colloid Interf. Sci.* 332 (2009) 16–21.
- [39] S. Vashisth, C.P.J. Bennington, J.R. Grace, R.J. Kerekes, Column flotation deinking: state-of-the-art and opportunities, *Resour. Conserv. Recy.* 55 (2011) 1154-1177.
- [40] J. K. Borchardt, The use of surfactants in de-inking paper for paper recycling, *Current Opinion in Colloids Interf. Sci.* 2 (1997) 402-408.
- [41] C.A. Costa, J. Rubio, Deinking flotation: influence of calcium soap and surface-active substances, *Miner. Eng.* 18 (2005) 59-64.
- [42] Y. Zhao, Y. Deng, J.Y. Zhu, Roles of surfactants in flotation deinking, *Prog. Paper Recy.* 14 (2004) 41-45.
- [43] A. Flilissa, A Darchen, P. Méleard, Selective removal of dodecyl sulfate during electrolysis with aluminum electrodes, *Desalin. Water Treat.* 52 (2013) 6719–6728.
- [44] V. R. Swaroop, D. Dinesh Roy, T. Vijayakumar, Genotoxicity of Synthetic Food Colorants, *J. Food Sci. Eng.* 1 (2011) 128-134.
- [45] K. Agarwal, A. Mukherjee, A. Sharma, In vivo cytogenetic studies on male mice exposed to Ponceau 4R and beta carotene, *Cytobios* 74 (1993) 23-28.
- [46] Q. Zhuo, H. Ma, B. Wang, L. Gu, Catalytic decolorization of azo-stuff with electro-coagulation method assisted by cobalt phosphomolybdate modified kaolin, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 81–87.
- [47] D. Xu, C. Gu, X. Chen, Adsorption and removal of acid red 3R from aqueous solution using flocculent humic acid isolated from lignite, *Procedia Environ. Sci.* 18 (2013) 127–134.
- [48] A. Rahmouni, A. Harrane, M. Belbachir, Maghnite-H⁺, an eco-catalyst layered (Algerian Montmorillonite) for synthesis of polyaniline/Maghnite clay nano-composites. *Int. J. Chem. Mater.Sci.* 1 (2013) 175-181.

- [49] H. Amine, O. Karima, B. M. El Amine, M. Belbachir, R. Meghabar, Cationic Ring Opening Polymerization of Glycolide Catalysed by a Montmorillonite Clay Catalyst, *J. Polym. Res.* 12 (2005) 361-365.
- [50] A. Megherbi, R. Meghabar, M. Belbachir, Preparation and Characterization of Clay (Maghnite-H)/Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Composites, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3 (2013) 21-27.
- [51] Z. Li, S. Roy, Y. Zou, R. Bowman, Long-term chemical and biological stability of surfactant modified zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2628–2632.
- [52] C. Onesippe, Etude des systèmes polpélectrolyte/tensioactif en phase aqueuse et a l'interface/gaz application à l'élaboration de micro-capsules, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale : sciences chimiques et physiques, Univ. Montpellier II, France, 2005.
- [53] Y. Gao, T. Du, T. Gu, Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel–water interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 2671-2679.
- [54] S. Boufelka, Étude de l'élimination d'un tensioactif (SDBS) par les charbons actifs de taille différente et le résidu du café, Thèse master, Dép. Génie des Procédés, Univ. Ferhat Abbas Sétif, Algérie, 2012.
- [55] Y. Mameri, Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer(III) (Goethite) en solution aqueuse, Mémoire de magister, Dep. De chimie, Univ. Mentori, Constantine, Algérie, 2010.
- [56] T. Zhenghuan, Filtration dynamique de suspensions de CaCO₃ et de solutions de surfactants, Thèse de doctorat, Dép. Génie des Procédés Industriels, UTC. Compiègne, 2009.
- [57] H. Babaki, A. Salem, A. Jafarizad, Kinetic model for the isothermalactivation of bentonite by sulfuric acide, *Chimical Engineering. Deprtement of Sahand,University of Technology, Tabriz, Iran*, 2007.
- [58] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.* 89 (1963) 31-60.
- [59] S.K. Milonjic, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1363-1367.
- [60] S. Canzano, P. Iovino, S. Salvestrini, S. Capasso, Comment on "Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated con powder as adsorbent: Equilibre

thermodynamic, kinetics, mechanism and process design"; Water Research, 46 (2012) 4314-4315.

[61] D. Myers, Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Application (2nd ed), John Wiley & Sons, Inc. New York, (1999) 187-190.

CHAPITRE III

Etude du comportement du dodécylsulfate de sodium au cours des électrolyses réalisées avec une anode soluble d'aluminium et sur des coagulants chimiques

III.1. INTRODUCTION

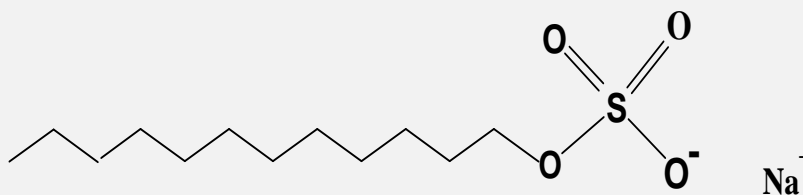
Des traitements électrochimiques ont été appliqués sur des eaux usées qui contiennent des tensio-actifs [1-3]. Malgré son efficacité dans diverses éliminations de polluants [4], l'électrocoagulation a rarement été utilisée pour le traitement des surfactant [5,6]. Cette étude présente la première utilisation de l'électrolyse à l'aide d'une anode en aluminium dans des solutions synthétiques qui contiennent du dodécyl sulfate de sodium (SDS). qui est également connu comme le lauryl sulfate de sodium. Ce traitement, connu aussi comme l'électrocoagulation, offre l'avantage de la coagulation et la séparation des polluants sans utilisation de produits chimiques.

SDS est un tensioactif synthétique largement utilisé dans les formulations des détergents dans le commerce. SDS n'est pas très toxique pour les humains, mais sa toxicité a été déterminée pour les organismes aquatiques [7-9]. Des traitements pour son retrait des eaux usées ont été étudiés [10,11,12,13]. L'élimination de SDS dans des milieux aqueux a été réalisée par coagulation [13], oxydation [14] et surtout par adsorption sur des différents adsorbants et à différents pH [11,12]. Le processus de peroxy-électrocoagulation a permis une amélioration de l'oxydation du SDS en présence de peroxyde d'hydrogène au cours de l'électrolyse avec une anode soluble en fer. Avec un rendement de retrait de 80% [14]. Les solutions aqueuses contenant des quantités significatives du SDS ont été traitées par électrolyse en utilisant des électrodes soluble l'aluminium pour la recherche d'un enlèvement sélectif de l'agent tensio-actif. Chaque résultat apparaît intéressant dans un processus de recyclage. Un contrôle du pH a permis une extraction sélective d'anions de dodécylsulfate (DS). Une faible adsorption des anions DS a été remarquée sur l'alumine électro-généré. Un recyclage de l'effluent de désencrage est présenté comme un exemple d'application d'élimination sélective de DS par électrocoagulation.

III.2. MATERIELS ET METHODES

III.2.1. Réactifs chimiques

SDS est un réactif Fluka (98%), le bleu de méthylène (MB) (99%) et le chloroforme (99%) sont des réactifs analytiques fournis par Riedel de Haen et Aldrich, respectivement. Tous les autres réactifs chimiques utilisés étaient commerciale et utilisé sans aucune purification. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées par dissolution dans de l'eau déionisée. La structure chimique et les propriétés physicochimiques du SDS sont données ci-après:



Structure chimique du SDS

Caractéristiques physiques du SDS

Masse molaire	288.38 g/mol
Concentration micellaire critique (CMC) à 25°C en (mM)	7.80 – 8.30. [15,16] 1.39 (NaCl 0.1M)
Nombre d'agrégation à 25°C à la CMC	63 – 64 [15,16]
Rayon de la micelle à la CMC en nm	1.74 [17] – 2,22 [15,16]
Taux d'ionisation (α) de la micelle à 25°C	0.272 \pm 0,017 [18]
Température de Krafft dans l'eau (°C)	8 - 9 [15,14]
Solubilité dans l'eau	100%

Les autres réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont rassemblés dans le tableau II.1.

III.2.2. Electrolyses

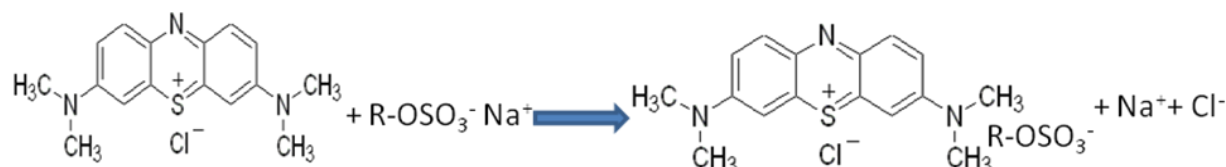
Toutes les électrolyses ont été réalisées à courant constant fourni par un générateur de courant micro-Lab 300 V-1A. Quatre ou cinq cellules électrochimiques identiques ont été connectées en série. Les cellules (bêcher) de 0,4 L de volume contiennent 0,25 L de solution magnétiquement agitée. Les cathodes et les anodes sont en aluminium industriel. La surface de travail des électrodes d'aluminium est de 15 cm² (3x5 cm). Les électrolyses sont effectuées généralement avec un courant constant de 0,1 ou 0,2 A, ce qui correspond à une densité de courant de 66,6 ou 133.3 Am⁻², respectivement. Avant les expériences, les électrodes ont été plongées dans une solution de NaOH 2M pendant 5 min, puis rincées à l'eau déionisée, séchée dans un four à 100°C et enfin pesées. Pendant l'électrolyse, le courant a été coupé périodiquement afin de prendre de simples prélèvements de la solution pour réaliser des mesures. La turbidité a été mesurée avec un appareil HACH 2100P et les mesures de pH ont été effectuées avec une électrode combinée de pH et un pH-mètre Metrohm 827. À la fin de l'électrolyse, les solutions ont été filtrées, les phases solides sont lavées à l'eau déionisée, séché dans une étuve à 100°C et enfin pesés avant leur analyse.

I

II.2.3. Méthodes d'analyses

Les concentrations de DS en solution ont été déterminées à partir d'un complexe formé avec le DS et le bleu de méthylène BM, extrait avec du chloroforme, à travers la procédure suivante: Le principe de la méthode est basé sur le fait que les tensioactifs forment avec le bleu de méthylène un complexe coloré extractible au chloroforme.

La réaction de bleu de méthylène et le SDS est la suivante:



Le complexe formé absorbe en spectrophotométrie UV-vis à 653 nm. Les travaux réalisés par Abbott et les communications de Rnoux ont permis de mettre en œuvre une technique pour le dosage des tensioactifs anioniques [19]. Les réactifs utilisés sont:

- chloroforme redistillé.
- acide sulfurique 0.5 M. R-OSO₃⁻
- Une solution tampon de borate (pH 10,6), borate de sodium 9,535 g, 50 ml de soude 1 M, dans un litre d'eau distillée.
- Une solution mère filtrée de bleu de méthylène 0,25 g/l.
- Une solution mère étalon de dodécylsulfate (SDS) de sodium ne dépassant pas 100 mg/l.

Deux solutions de bleu de méthylène (BM) ont été préparées, l'une acide et l'autre basique.

Solution acide de (BM): A un litre d'eau distillée, on ajoute 100 ml de solution tampon de borate puis 50 ml de solution mère de bleu de méthylène. Une extraction répétée quatre fois avec 50 mL de chloroforme est effectuée avec une agitation suffisante pendant 2 minutes puis laissé au repos pendant 5 minutes pour décantation. Après la dernière extraction par le chloroforme, on ajoute 100 ml d'acide sulfurique 0.5 M. Cette solution ne peut être conservée plus de 24 heures.

La deuxième solution de bleu de méthylène est alcaline: Pour 600 ml de solution tampon de borate, on ajoute 50 ml de solution mère de bleu de méthylène. L'extraction est effectuée de la même manière que la solution acide.

Mode opératoire

La détermination d'une concentration d'un tensioactif par la méthode au bleu de méthylène est basée donc sur une courbe d'étalonnage réalisée sur des solutions qui contiennent entre 50 et 800 $\mu\text{g/l}$ de tensioactif.

Deux ampoules à décanter de 250 ml pour chaque dosage sont préparées, dans la première, on prend 50 ml de la solution de bleu de méthylène acide à laquelle on ajoute 100 ml de solution, contenant de 5 à 80 $\mu\text{g/l}$ de tensioactif anionique. Une extraction avec 10 ml de chloroforme est réalisée en agitant 2 mn manuellement, dans l'ampoule et dans le plan horizontal. On prend la phase chloroformique dans la seconde ampoule en agitant 1 mn de la même façon. Le maximum de la phase organique de la deuxième ampoule est récupéré dans une fiole jaugée de 25 ml. On répète l'extraction avec 10 ml, puis 5 ml de chloroforme et on complète par du chloroforme jusqu'à 25 ml. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Le SDS dans les extraits de chloroforme ont été séchés avec du Na_2SO_4 puis analysé, par un spectrophotomètre Lambda 35 à 653 nm utilisant des cellules Perkin Elmer.

Les phases solides séparées après électrolyse ont été analysées par la spectroscopie IR en utilisant un spectrophotomètre FT-IR Shimadzu après dispersion des solides dans le KBr séché à 100°C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est effectuée sous air atmosphérique en utilisant la DTA/TGA50 Shimadzu avec une vitesse de chauffage de $6^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$.

Les spectres de diffraction de rayons X (DRX) sur poudre ont été enregistrés avec un INEL XRG 3500 diffractomètre en utilisant $\text{Cu K}\alpha$ (1.540560 Å) à 30 kV et 30 mA avec une plage d'angle de 2θ entre 5° et 120° et un pas de $0,02^\circ$ (2θ).

III.2.4. Adsorption sur alumine électrogénérée

L'alumine électrogénérée a été préparée par électrolyse sur des électrodes d'aluminium dans 0.25 L d'une solution 0.1 M de NaCl. Le courant a été maintenu à 1 A pendant cinq heures. A la fin d'électrolyse, la solution a été filtrée et le solide a été lavé avec l'eau déionisée ensuite séché dans un four à 100°C, donnant environ 6 g d'une poudre blanche. La surface spécifique du solide a été déterminée par la méthode BET donnant une surface de $217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, utilisant un instrument de type AS1 KR/MP (tableau II.21). Le point de charge nulle (pH_{PZC}) a été déterminé par une méthode de titrage potentiométrique réalisée dans une solution 0.01 M NaNO_3 [20] utilisant un pH-mètre Metrohm 827. 50 ml de suspension d'alumine ont été titrés avec 0,1 M HNO_3 ou NaOH 0.1 M. La densité de charge (C m^{-2}) sur la surface a été calculée pour chaque valeur de pH en utilisant l'équation (Eq.II.1).

III.2.5. Recyclage des effluents de désencrage

Les expériences de désencrage ont été réalisées avec du papier journal qui contient des colorants et des encres noires. Une dose 15 g L⁻¹ (après plusieurs essais) de papier a été traitée dans une solution aqueuse de SDS à 5 g.L⁻¹ chauffé à 60°C pendant 1 h. Après filtration de la pâte à papier, la solution résiduelle a été traitée par coagulation ou par électrocoagulation. AlCl₃.6H₂O a été utilisé comme coagulant à une dose de 1.4 g L⁻¹. La solution a été agitée pendant 1 h avant filtration. L'électrocoagulation a été réalisée avec des électrodes d'aluminium à un courant constant de 0.1 A. Pour augmenter la conductivité, NaCl a été ajouté à 0.1 L mol⁻¹. La durée de l'électrolyse a été choisie pour dissoudre un équivalent-gramme d'aluminium calculé pour une quantité de coagulant à préparer. Après la séparation des solides formés au cours de la coagulation ou l'électrocoagulation, les solutions résiduelles ont été testées dans une seconde expérience de désencrage

III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.3.1. Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées à température ambiante dans quatre ou cinq cellules électrochimiques connectées en série. Une cellule a été utilisée comme référence (blanc) dans toutes les expériences. SDS a été utilisé à différentes concentrations au-dessus de ses concentrations micellaires critiques qui sont 8.3mM dans l'eau et 1.8 mM dans 0.1 M de NaCl [21]. Les électrocoagulations sont généralement effectuées en présence de chlorure ou d'ions nitrates. Pendant des expériences préliminaires, la formation de mousse qui a été observée en présence d'ions nitrate est supérieur à celle observée en présence d'ions chlorures. Ainsi, toutes les électrolyses ont été effectuées dans HCl 0.1 M ou 0.1 M de NaCl. Le dégagement d'hydrogène à la cathode a été impliqué dans la formation de mousse. Afin de réduire la quantité de mousse, l'électrolyse actuelle a été contrôlée à 0.2 et 0.1 A dans HCl et dans NaCl, respectivement. Dans toutes les électrolyses, la perte de poids expérimental d'électrodes en aluminium est supérieure à la valeur calculée par la loi de Faraday. Cette observation est attribuée à la dissolution chimique au-delà de l'électro-dissolution des électrodes d'aluminium [22]. Les réactions électrochimiques équations. (Eq. III.2-III.4) prouvent que la solution est plus acide et alcaline à proximité de la surface de l'anode et de la cathode, respectivement. Comme l'aluminium est connu pour être soluble dans les milieux acides et alcalins, la corrosion cathodique se produit pendant les électrolyses [23]. C'est ce qui explique le poids inattendu (perte de la cathode).





(Eq. III.4)

III.3.2. Electrolyse en milieu acide

Les électrolyses ont été effectuées dans HCl 0.1 M, avec une intensité de courant de 0.2 A avec des concentrations de 26.6, 41.1 et 53.2mM de SDS. La tension entre les électrodes a augmenté de 10 à 30 V pendant 120 mn d'électrolyse résultant probablement d'une diminution de la conductivité de l'électrolyte. En effet, les protons ont été consommés par une réduction à la cathode (Eq. III.2) tandis que des ions de Al^{3+} se produisent au niveau de l'anode d'après l'équation (Eq.III.4). La diminution de la conductivité est due à une mobilité de Al^{3+} qui est inférieure à celle de H^+ [24]. Les variations de pH et de la turbidité durant les électrolyses sont présentées sur la figure III.1. En l'absence de SDS, le pH a augmenté de 1.25 à 2.28. Cette augmentation du pH est en accord avec la consommation de protons par réduction cathodique dans l'équation (Eq. III.2). Comme prévu pour une solution acide, où des ions Al^{3+} sont solubles, la précipitation de l'alumine n'a pas eu lieu et la turbidité est assez faible environ 71 NTU. D'autre part, en présence de SDS, une forte augmentation de la turbidité a été observée, elle a dépassé rapidement 1000 NTU, tandis que le pH reste acide. Cette observation prouve que la formation d'un solide s'est produite avec la participation de Al^{3+} et les anions DS. Ce solide qui précipite est nommé Al-DS dans ce travail.

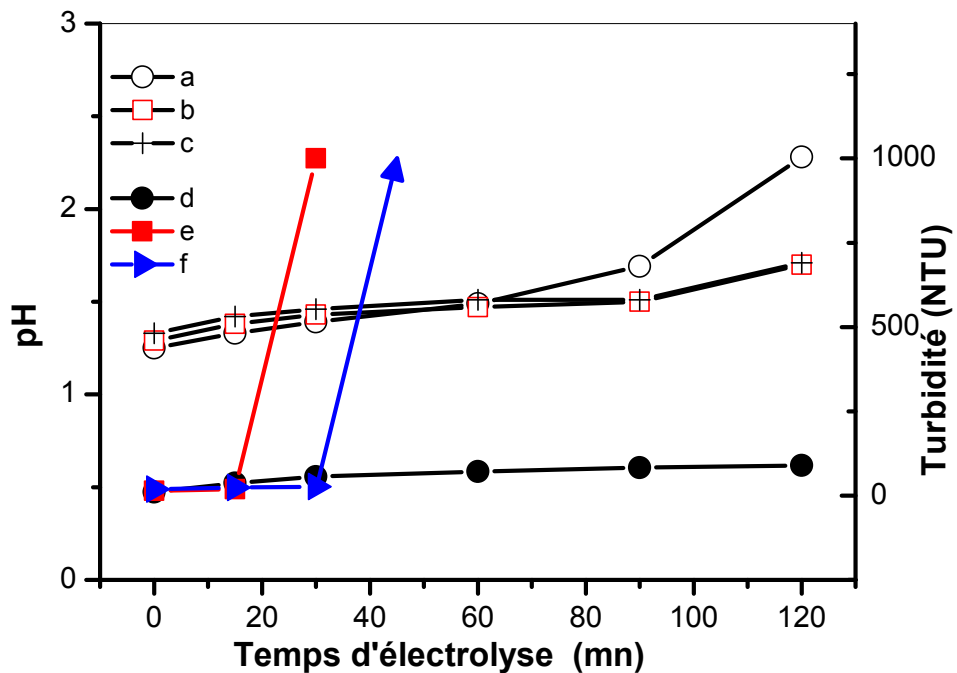


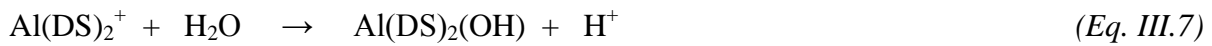
Fig. III.1. Variation du pH (courbes a–c) et de la turbidité (NTU) (courbes d–f) pendant l'électrolyse dans une solution de HCl 0.1M (courant 0.2 A; densité de courant 133.3A m^{-2} ; les concentrations de DS a and d 0; b and e 26.6mM; c and f 53.2 mM).

Après 30 min d'électrolyse et en présence de 6.65 mmol de SDS, correspondant à une première concentration de SDS de 26.6mM, la turbidité est d'environ 1.000 NTU, tandis que, en présence de 13.3 mmol, correspondant à une concentration en SDS de 53.2mM, la solution électrolysée est restée tout à fait limpide avec une turbidité de 27 NTU. A 30 minutes, la formation d'un précipité Al-DS s'est produit notamment lorsque la quantité de Al^{3+} résultant de l'anode était de 1.24 pour 6.65 mmol de DS et le rapport molaire SDS/Al^{3+} était à 5.36. Au bout de 30 min, pour une solution de SDS de 53.2mM le rapport molaire SDS/Al^{3+} était de 10.7 et aucune précipitation ne s'est produite. Le comportement du système ternaire qui contient le SDS et Al^{3+} dans l'eau a été étudié au cours de ces dernières années [25-27]. Dans ce système, Al^{3+} neutralise la répulsion électrostatique entre les micelles chargées négativement qui se flocculent et offrent un sous-stœchiométriques Al-SDS agrégats facilement filtrables. Ces agrégats peuvent adsorber les polluants organiques anioniques dans les eaux usées permettant leur élimination. Ce procédé de séparation par adsorption est nommé floculation micellaire (AMF) [28]. Les principales observations au sujet de la formation du précipité d'Al-DS sont en accord avec l'apparition d'une précipitation lorsque le rapport molaire de SDS/Al^{3+} est inférieur 6.7/1 [23]. L'absence de précipitation lorsque le rapport molaire SDS/Al^{3+} a été de 10.7 est également en accord du fait que l'addition de sel d'aluminium permet la dissolution du précipité Al-DS [23]. Malgré les nombreux travaux sur le système SDS et Al^{3+} , la composition du précipité Al-DS n'est pas clairement établie. Cela peut être dû à l'existence de complexes polynucléaires hydrolytiques d'Al (III) qui peuvent être impliquées dans l'appariement d'ions avec l'anion DS. Dans la zone de pH d'électrolyse dans HCl 0.1 M, Al^{3+} est probablement la principale espèce et la formation par étapes des espèces intermédiaire $Al(DS)_2^{2+}$ et $Al(DS)_2^+$ n'est pas exclue avant la précipitation de $Al(DS)_3 \cdot 3H_2O$. La littérature [29] décrit la préparation d'aluminium tris (DS) trihydraté (Eq III.5) sous forme de solide blanc obtenu après le mélange de sel d'aluminium et d'une solution de SDS. Ce composé a été préparé pour le comparer avec l'isolement d'Al-DS précipité.



En présence de SDS en solution, l'augmentation du pH était significativement plus faible que sans SDS (figure III.1). Cette observation est en accord avec l'hydrolyse des ions intermédiaires d'Al-DS procurant des protons et des composés solides qui contiennent des DS et des anions hydroxyles Eqs. (6) et (7).





Pour confirmer la formation du précipité d'Al-DS au cours de l'électrolyse, une nouvelle série d'expériences ont été effectuées et la concentration du DS dans la solution a été déterminée par analyse. Les résultats sont présentés dans la figure III.2. Quelle que soit la concentration initiale, les résultats suivent les courbes S-shaped (formes S). Ces résultats ne correspondent pas à un comportement de titrage impliquant la formation d'un précipité d'Al-DS. En effet, la diminution de la concentration de DS se produit au même temps d'électrolyse à environ de 50 min. Ce comportement peut être dû à l'apparition de la précipitation lorsque le rapport molaire de $\text{SDS}/\text{Al}^{3+}$ est autour ou supérieur à six. À la fin de l'électrolyse, les concentrations de DS sont sensiblement différentes de zéro, malgré la formation continue d' Al^{3+} provenant de l'anode. Dans tous les cas, les abattements DS sont de l'ordre de 90% après 280 min d'électrolyse.

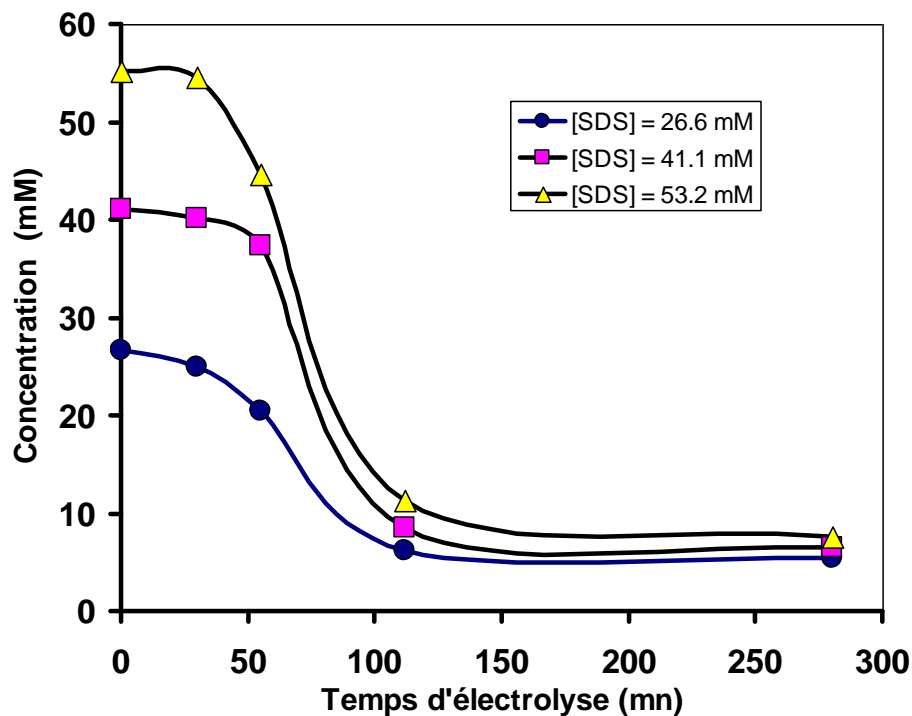


Fig. III.2. Variation des concentrations de l'anion DS au cours de l'électrolyse à intensité de courant constante 0.2 A; densité de courant 133.3A m^{-2} dans HCl 0.1M. Les concentrations initiales de SDS sont données sur le graphe avec un volume de solution de 0.25 L; électrodes: en aluminium.

III.3.3. Analyse du précipité de Al-DS

Les précipités de Al-DS ont été isolés après 120 min d'électrolyse. Dans tous les cas, le rapport molaire calculé $\text{SDS}/\text{Al}^{3+}$ était inférieur à 2.7. Ainsi, la quantité de Al^{3+} est suffisante pour la formation d'un composé trivalent comme $\text{Al}(\text{DS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Après filtration, et lavage, le solide

isolé à l'aspect d'un gel. Les solides secs obtenus en présence de 6.9, 10.4, et 13.8 mmol de SDS pèsent 1.30, 2.06 et 2.77 g, respectivement, soit seulement 65-69% du poids théorique de $\text{Al}(\text{DS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ces faibles rendements peuvent être expliqués par la formation de précipités Al-DS qui contenait un ou deux groupes DS, au lieu de trois. Les spectres IR des composés contenant du DS montrent des bandes qui sont caractéristiques du groupe DS [30].

Le spectre IR du précipité Al-DS isolé dans une solution d'acide est en accord avec la présence de groupement DS. Les bandes de vibration de valence à 2920 et 2850 cm^{-1} sont attribuées aux ν_{as} asymétriques et ν_{s} symétriques de $-\text{CH}_2-$, respectivement. La bande d'absorption à 1460 cm^{-1} est due à la déformation de la bande ($-\text{CH}_2$), alors que la bande de vibration faible à 1380 cm^{-1} est attribuée à ($-\text{CH}_3$) de déformation. Trois bandes entre 1250 et 950 cm^{-1} ont été observées, une forte à 1235 cm^{-1} correspondant à une vibration de valence ν_{as} asymétrique de ($-\text{OSO}_3^-$) et les bandes à 1110 et 990 cm^{-1} attribuées au ν_{s} symétrique de ($-\text{OSO}_3^-$) (figure III.3).

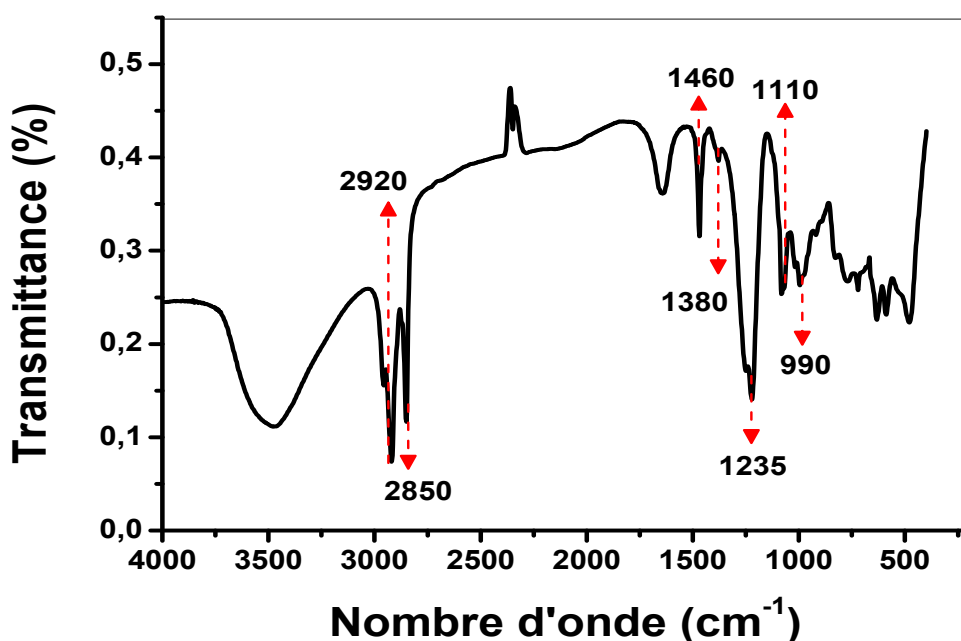


Fig. III.3. Spectre IR du solide Al-DS après électrolyse dans un milieu acide sur des électrodes en aluminium.

Le chauffage de 0.5 g de Al-DS précipité à 500°C dans une étuve pendant 4 h produit 0,07 à 0,08 g d'un résidu autre que de Al_2O_3 . Ce résultat montre que les précipités contenaient principalement le composé organique DS. Mais cette quantité était plus élevée que prévu (0,029 g) dans l'hypothèse que le précipité Al-DS aurait la structure $\text{Al}(\text{DS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'hypothèse que les ions Al^{3+} ont été impliqués dans la floculation de Al^{3+} contenant les micelles au cours de l'électrolyse ce qui peut expliquer que les précipités présentent des composés non-stœchiométriques.

III.3.4. Electrolyse dans une solution neutre

Les électrolyses ont été réalisées dans du NaCl 0.1 M et en présence de SDS avec des concentrations croissantes de 8 à 64 mM. L'intensité de courant d'électrolyse était contrôlée à 0.1 A. Les résultats de la turbidité et les mesures de pH sont présentés sur la figure III.4. Comme il est généralement observé, le pH et la turbidité augmentent de façon concomitante en l'absence de SDS. Ce comportement est en accord avec une faible solubilité de Al(III) dans cette gamme de pH, de sorte que la précipitation de l'alumine est produite au début de l'électrolyse.

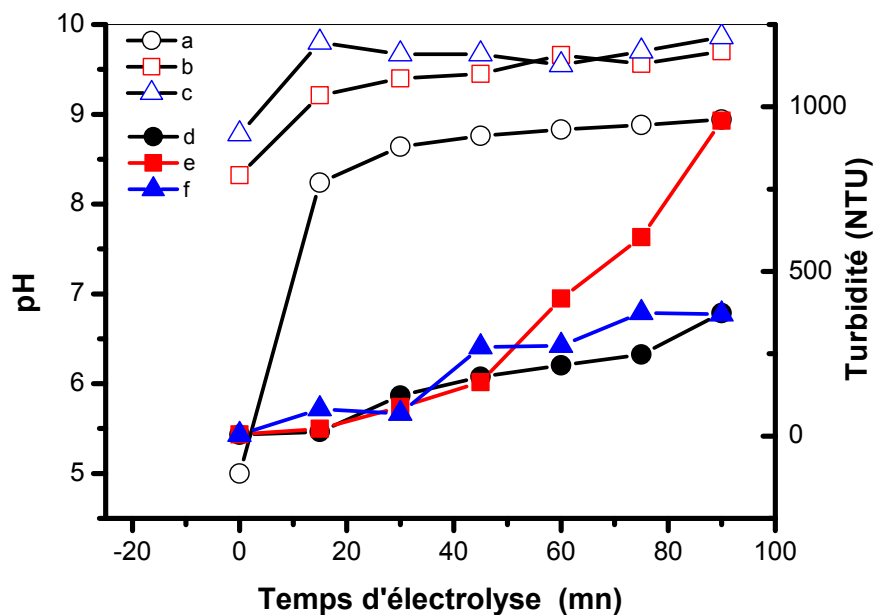


Fig. III.4. Variation de pH (courbes a, b et c) et de la turbidité (NTU) (courbes d, e et f) dans NaCl 0.1 M (intensité de courant 0.1 A; densité de Courant 66.6 A m^{-2} ; concentrations de DS: a et d: 0; b et e: 16 mM; c et f: 64 mM).

En présence de SDS, le pH est plus basique au début de l'électrolyse, en raison de l'alcalinité de DS. Au cours de l'électrolyse, le pH et la turbidité augmentent. Les résultats montrent que la turbidité a augmenté en présence de DS observée à des concentrations (16 et 64 mM). Les résultats pour les concentrations de 8 et 32mM ne sont pas représentés sur la figure III.4. Avec une plus forte concentration, à 64 mM, la turbidité apparaît plus au moins constante, ce qui suggère qu'une grande concentration de DS favorise la dissolution de l'alumine. A partir de ces résultats de turbidité, il est difficile de conclure sur le comportement de SDS pendant l'électrolyse. L'électrocoagulation en présence de faibles concentrations de SDS a déjà été effectuée dans le but d'améliorer l'élimination des solides en suspension [31,32]. Mais ces documents ne donnent aucune information sur la suppression du SDS pendant l'électrolyse.

Les concentrations de SDS ont été déterminées au cours de l'électrolyse. Les résultats correspondants, sont représentés par la figure III.5. Cette figure montre que les concentrations de SDS n'ont pas diminué de façon significative au cours de 90 min de l'électrolyse. Après cela, la diminution a été plus prononcée, lorsque le pH est alcalin favorisant la dissolution de l'alumine. Cette observation suggère que les anions de DS ont été impliquée dans une réaction de substitution en Al(OH)_4^- qui a conduit à la précipitation d'un composé qui contient des groupes de DS Eq. (III.8).

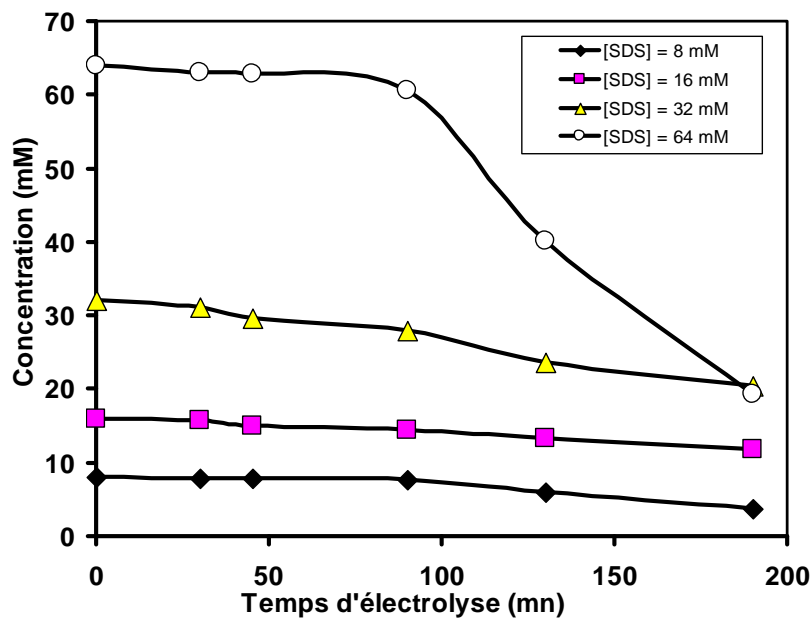
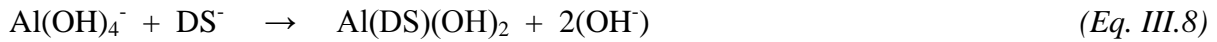


Fig. III. 5. Variation de concentrations du SDS durant l'électrolyse dans NaCl 0.1 M (Intensité de courant 0.1 A; densité courant 66.6 A m^{-2}); les concentrations initiales de SDS sont données sur le graphe.

III.3.5. Précipité isolé dans une solution neutre

Après 90 min d'électrolyse les solides formés ont été séparés par filtration et le filtrat a été de nouveau soumis à une électrolyse pendant 100 min. Le poids total des solides séchés isolés sont donnés dans le tableau III.1. Ces résultats montrent que le rendement de formation des solides précipités augmente avec la teneur de la solution de SDS. Cette observation montre que DS est incorporé dans le précipité, mais les quantités isolées sont plus faibles que prévu pour la formation de Al(DS)_3 . La nature des matières solides isolées est confirmée par leur carbonisation. La perte de poids lors de la carbonisation à 500°C est en accord avec une teneur notable de DS dans les solides isolé (tableau III.1).

Tableau III.1. Quantité de solides obtenus après électrolyse en solution neutre (190 min; intensité courant 0.1 A; densité de courant 66.6 A m⁻²).

Concentration SDS (mmol)	Masse de solides (g)	% de résidu Après chauffage à 500°C
0	0.614	66
2	0.969	38
4	1.262	48
8	1.518	48
16	1.460	48

Les spectres IR des solides a montré des bandes qui caractérisent la présence de groupes DS dans les échantillons. Les données étaient analogues à celles du précipité d'Al-DS comme décrit dans la section III.3.3.

L'analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle des solides obtenus après électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M sur des électrodes d'aluminium en présence de SDS. Cette analyse thermogravimétrique a été réalisée à 600°C avec une vitesse de température de 10°C/mn. Trois pertes de masses successives sont observées (figure III.6), associées à trois pics endothermiques qui montrent un pic de décomposition vers 100°C attribué à la décomposition de l'eau et une importante décomposition de masse entre 200 et 300°C attribuée au DS ainsi qu'un autre pic entre 300 et 500°C attribué à la combustion de la matière organique résiduelle. Les pertes de masse étaient respectivement 6%, 34.5% et 12% (figure III.6).

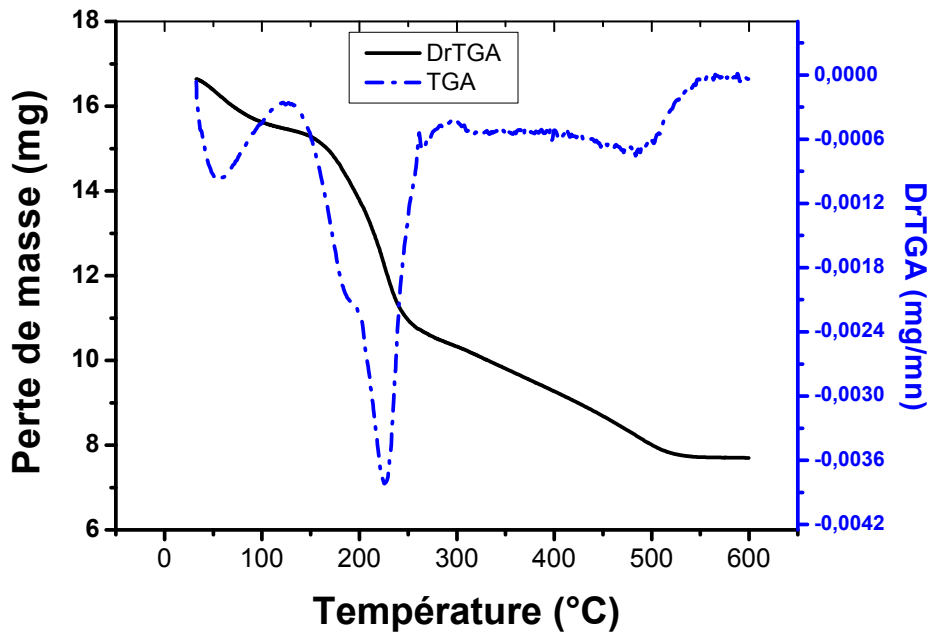


Fig. III.6. Analyse thermogravimétrique de DS sur l'alumine électrogénérée durant l'électrolyse.

III.3.6. Adsorption des anions de DS sur l'alumine électrosynthétisée

Au cours de l'électrolyse, les réactions aux électrodes sont contrôlées par la thermodynamique et la cinétique. L'oxydation de l'eau ou un anion chlorure est connue et associée à une surtension élevée qui dépend de la nature de l'électrode. La comparaison des potentiels standards bien connus mène à la conclusion que l'oxydation attendue est celle de l'aluminium.

L'oxydation avancée utilise des oxydants forts tels que l'ozone ou un radical hydroxyle pour détruire SDS [14]. Dans une solution de KCl, le potentiel redox est mesuré à -0.2 V/ECS [33]. Cette valeur négative prouve que la solution électrolysée de l'électrocoagulation n'est pas un oxydant fort. Ainsi, l'apparition d'une oxydation de DS est exclue pendant l'électrolyse avec des électrodes en aluminium.

Depuis que l'oxydation de DS est exclue, l'anion DS retiré pendant l'électrolyse dans des solutions neutres suggère l'implication d'une adsorption de DS sur l'alumine électrogénérée. L'adsorption de l'anion DS, seul ou en mélange a déjà été étudiée sur différents types d'alumines [34,11,35-37]. On peut en conclure qu'en plus des processus de coagulation par précipitation, une AMF contribue à l'élimination des agents tensioactifs.

L'électrosynthèse d'alumine a été réalisée par électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M avec des électrodes d'aluminium. Le diagramme DRX figure III.7 montre que le produit d'électrosynthèse d'alumine présente un mélange de boehmite $AlOOH$ et bayerite $Al(OH)_3$. En outre, comme le montrent leurs largeurs de raies, la boehmite contient des cristallites nanométriques. Ces

caractérisations et en particulier les diagrammes DRX montrent que l'alumine électrosynthétisée est différente de l'adsorbant d'alumine qui a été étudiée en présence de SDS [34,11,35-37].

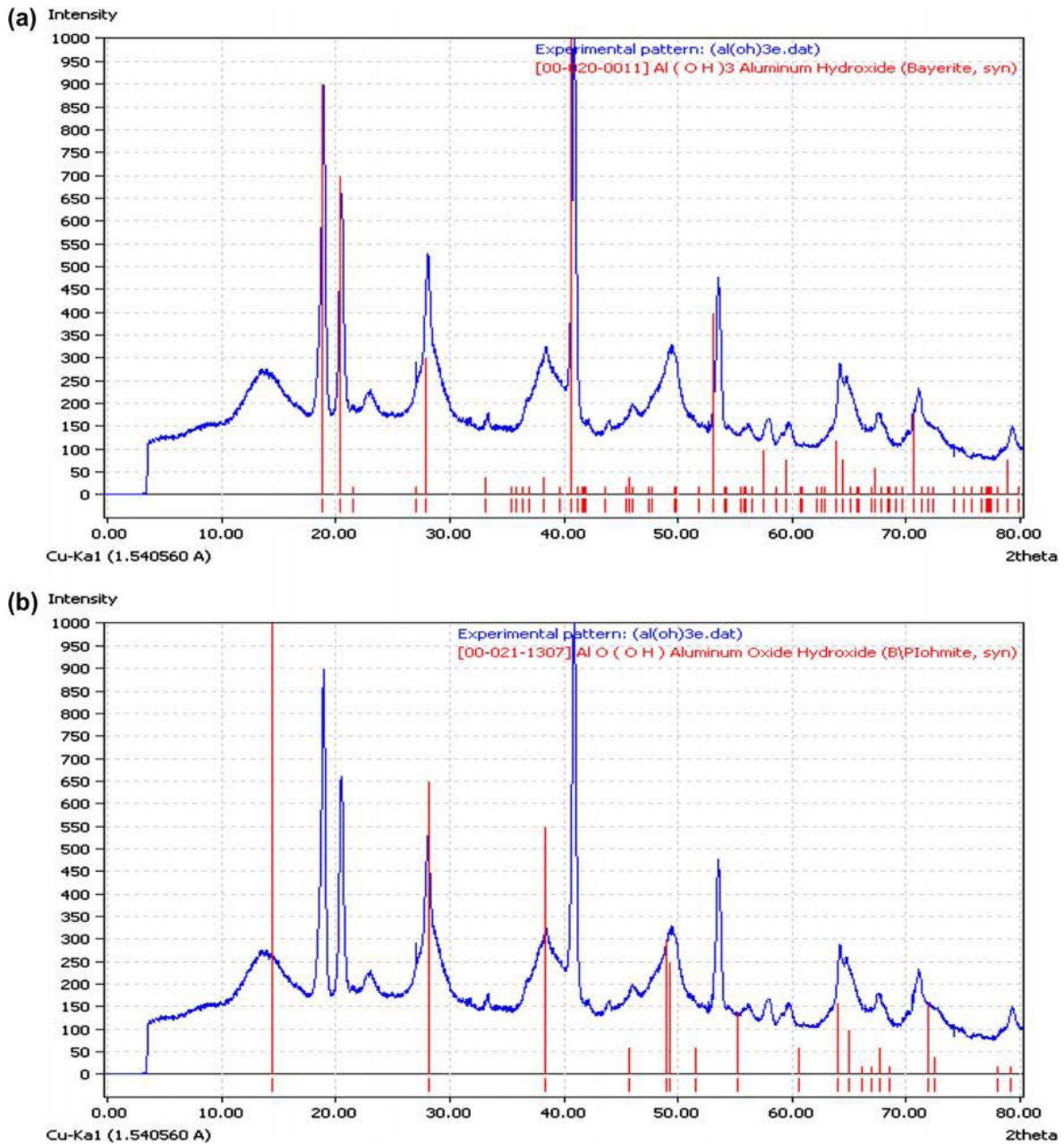


Fig. III.7 Modèle DRX de l'alumine électro-généré isolé après électrolyse dans 0.1 M de NaCl. (a) Identification des bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ et (b) l'identification de la boehmite AlOOH .

La cinétique d'élimination des anions DS est montrée dans la figure III.8 (a). Les données expérimentales indiquent que le processus a été très rapide au début puis ralentit en s'approchant de l'équilibre. Il a été observé que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale d'anions DS. Cela peut être attribué à l'augmentation de la répulsion coulombienne entre le groupe DS adsorbé et les anions DS très proches de l'alumine pour l'adsorption. Le pH de charge nulle de cette alumine est trouvé égal à 8.0 à 22°C.

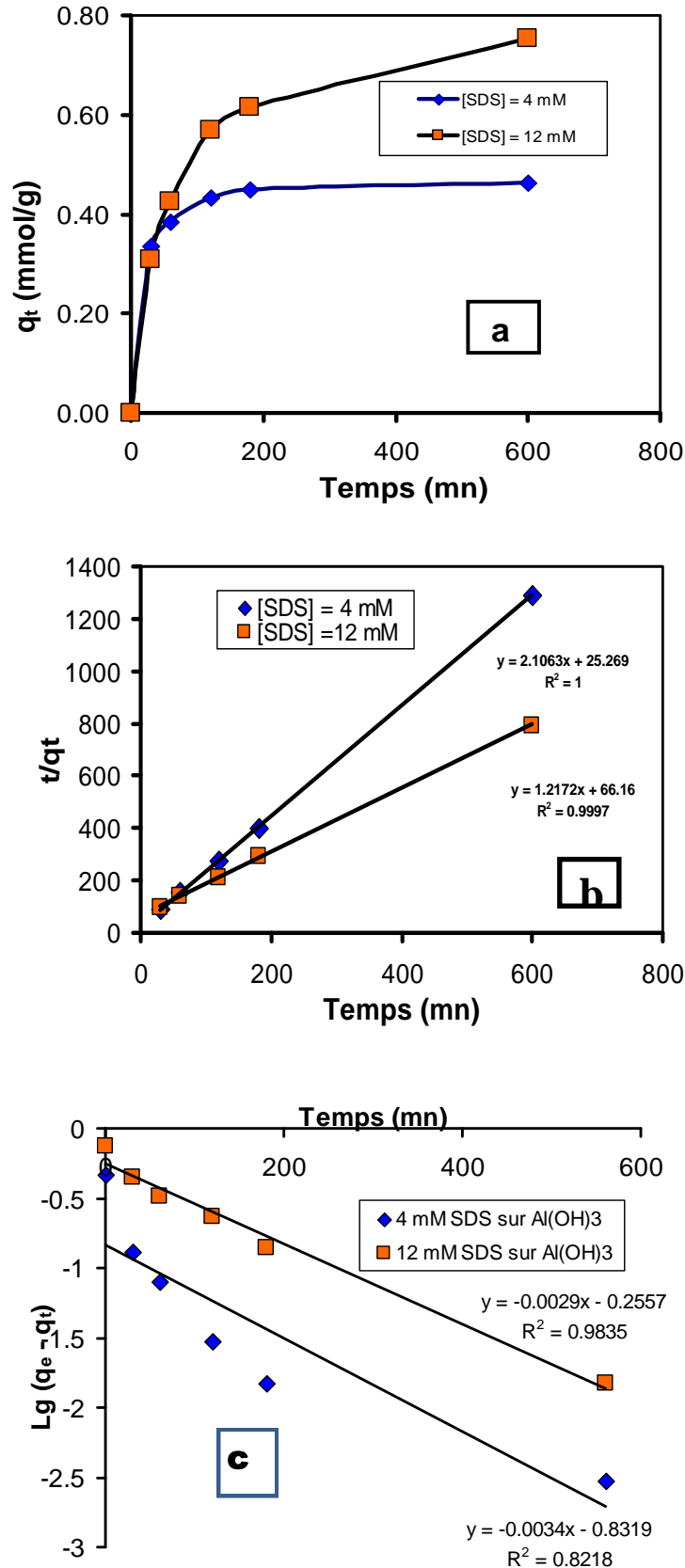


Fig. III.8. Adsorption des anions DS sur l'alumine électrosynthétisée (0.2 g d'alumine dans 50 mL, pH 6.45, 22°C). (a) Cinétique d'adsorption, (b) pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des anions DS et (c) pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des anions DS.

Les deux modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales à pH 6.5 et à 20°C. Les formes linéaires des équations correspondantes sont données par les équations (Eq. I.13) et (Eq. I.16) où q_t est la quantité d'adsorption à un moment donné et q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre. Pour un pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ (figure III.8 (c)) en fonction du temps donne une droite à partir de laquelle la constante de vitesse k_1 de pseudo-premier ordre est obtenue à travers la pente de la courbe. Le fitting des valeurs expérimentales correspondant aux concentrations de 4 et 12 mM de DS a permis de donner un coefficient de corrélation R^2 de 0.821 et 0.983, respectivement. Ces résultats indiquent que l'adsorption ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre.

Le tracé de l'équation de pseudo-second ordre t/q_t en fonction de t conduit à une droite et les valeurs de k_2 et q_e ont été calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite. Le fitting des données expérimentales correspondant à l'équation de pseudo-second ordre apparaît plus performante que celle du premier ordre (figure III.8 (b,c)). Les paramètres sont regroupés dans le tableau III.2. La constante de vitesse d'adsorption a été déterminée avec ce modèle pseudo-second ordre et a donné $0.175 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($50.55 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec la conclusion d'Adam et Paul à propos de l'étude cinétique d'adsorption de SDS sur l'alumine [35].

Tableau III.2. Paramètres de la cinétique d'adsorption des anions DS à 22°C sur l'alumine électrosynthétisée.

Concentration initiale de SDS (mM)	$q_e(\text{exp})(\text{mmol/g})$	Modèle pseudo premier ordre			Modèle pseudo deuxième ordre		
		$q_e(\text{the})(\text{mmol/g})$	$K_1(\text{g.min/mmol})$	R^2	$q_e(\text{mmol/g})$	$K_2(\text{g.min/mmol})$	R^2
4	0.454	6.790	0.0078	0.82	0.474	0.175	1
12	0.755	1.801	0.0066	0.98	0.821	0.022	0.99

Les deux modèles de Langmuir et de Freundlich sont les modèles les plus courants de la sorption qui sont utilisés pour ajuster les données expérimentales. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont donnés par les équations. (Eq. I.20) et (Eq. I.21), respectivement, où K_L est la constante d'équilibre de Langmuir, q_{max} est la capacité maximale d'adsorption, K_F est la capacité d'adsorption de Freundlich et n est l'intensité d'adsorption.

Les courbes d'adsorption expérimentales de DS sur l'alumine électrosynthétisée ont été modélisées selon les deux modèles de Langmuir et de Freundlich (figure III.9), conduisant à des constantes qui sont regroupées dans le tableau III.3.

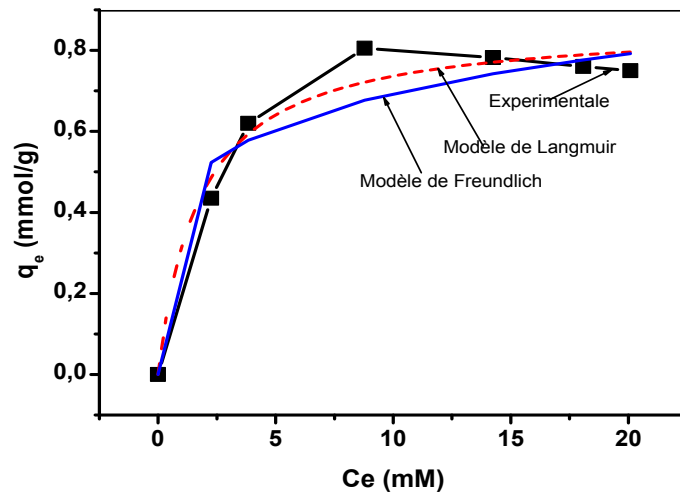


Fig. III.9. Modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de SDS sur 0.2 g d'alumine électrosynthétisée à pH (6.45-7.5) et à 22°C.

Tableau III.3. Paramètres des deux modèles d'adsorption des anions DS à 22°C sur de l'alumine électrosynthétisée.

Modèle	Paramètres	Résultats
Langmuir	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	0.865
	K_L	0.567
	R^2	0.981
Freundlich	K_F (mmol g ⁻¹)	0.448
	n	5.090
	R^2	0.968

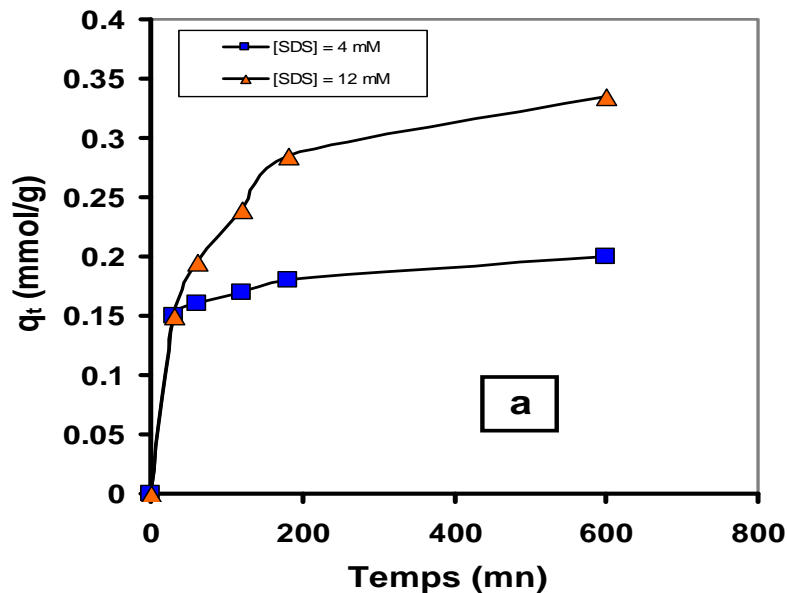
III.3.7. Investigation d'élimination de SDS sur AlPO₄

L'investigation d'élimination de SDS a été réalisée sur le phosphate d'aluminium synthétisé électrochimiquement vu sa surface importante. La cinétique d'élimination sur ce coagulant est représentée par la figure III.10. Elle présente une capacité faible sur le phosphate d'aluminium par rapport à celle obtenue sur l'alumine. Les courbes montrent aussi une capacité d'adsorption qui dure longtemps. Pour un pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (figure. III.10 (c)) donne une droite à partir de laquelle la constante de vitesse k_1 de pseudo-premier ordre est obtenue à travers la pente de la courbe. Le fitting des valeurs expérimentales correspondant aux concentrations de 4 et 12 mM de DS a permis d'avoir un coefficient de corrélation R^2 de 0.80 et

0.97, respectivement. Ces résultats indiquent que l'adsorption ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre. Le tracé de l'équation de pseudo-second ordre t/q_t en fonction de t conduit à une droite et les valeurs de k_2 et q_e ont été calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite. Le fitting des données expérimentales correspondant à l'équation de pseudo-second ordre apparaît plus performant que celle du premier ordre (figure III.10 (b)). Les paramètres sont regroupés dans le tableau III.4. La constante de vitesse d'adsorption a été déterminée avec le modèle pseudo-second ordre et a donné $0.225 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($64.88 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Tableau III.4. Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption des anions DS à 22°C sur l'alumine électrosynthétisée.

Concentration initiales de SDS (mM)	$q_e(\text{exp})(\text{mmol/g})$	Modèle pseudo premier ordre			Modèle pseudo second ordre		
		$q_e(\text{the})(\text{mmol/g})$	$K_1(\text{g.min}/\text{mmol})$	R^2	$q_e(\text{mmol/g})$	$K_2(\text{g.min}/\text{mmol})$	R^2
4	0.200	13.365	0.0052	0.80	0.205	0.255	0.99
12	0.335	4.229	0.0071	0.97	0.362	0.054	0.99



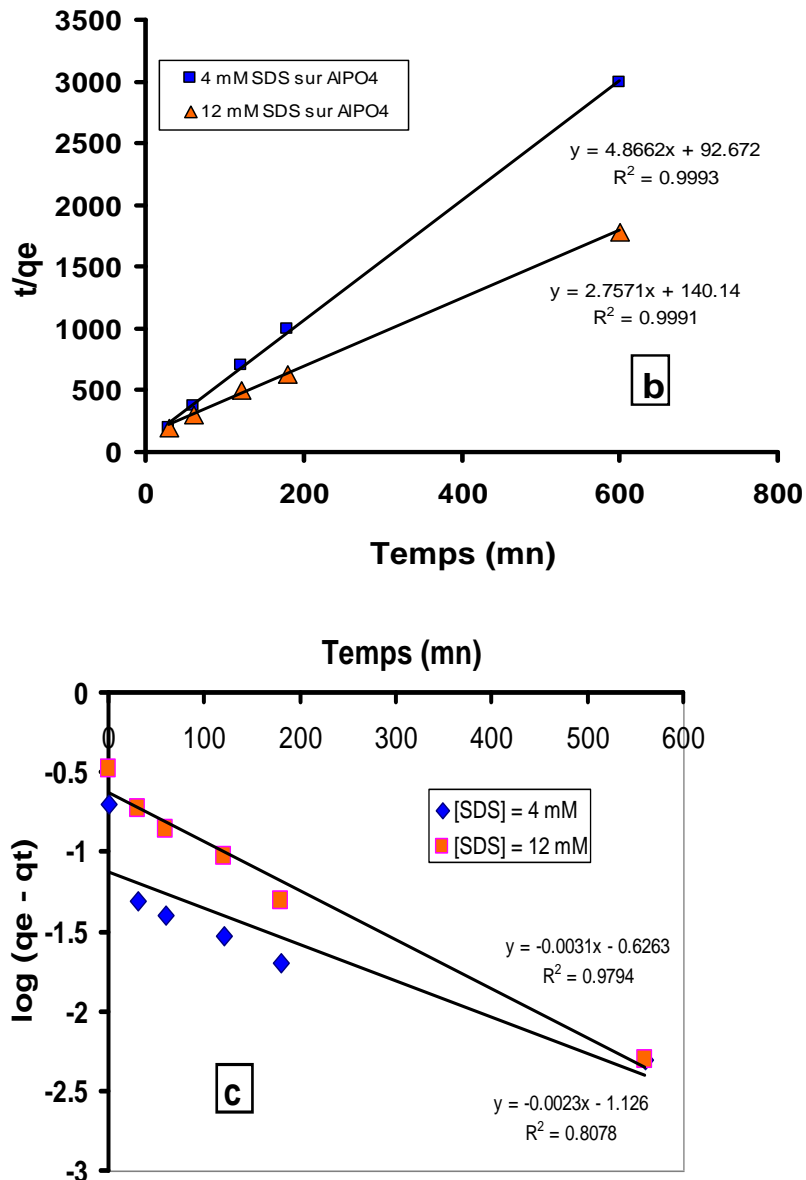


Fig. III.10. Adsorption des anions DS sur AlPO_4 électrosynthétisée (0.2 g de AlPO_4 dans 50 mL, pH (9.5-9.2), 22°C). (a) Cinétique d'adsorption, (b) pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des anions DS et (c) pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des anions DS.

Les courbes d'adsorptions expérimentales de DS sur AlPO_4 électrosynthétisée ont été modélisées selon les deux modèles de Langmuir et de Freundlich (figure III.11), conduisant à des constantes qui sont regroupées dans le tableau III.5.

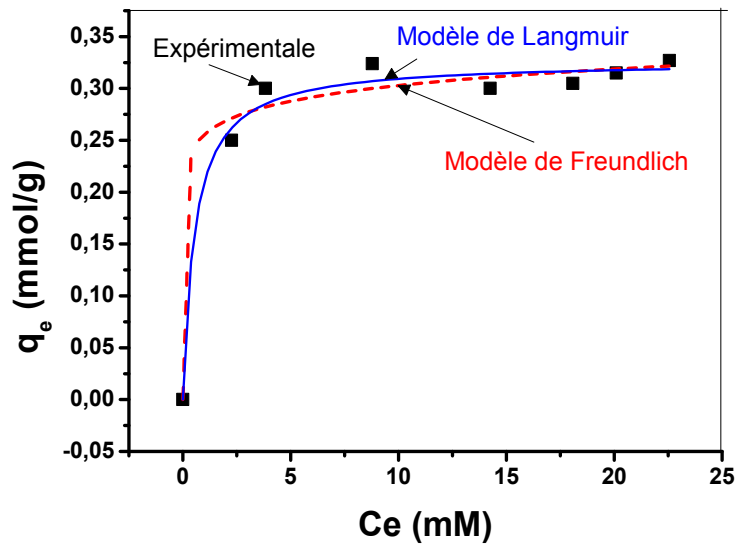


Fig. III.11. Modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de SDS sur 0.2 g de AlPO₄ électrosynthétisé à pH (9.2-9.5) et à 22°C.

Tableau III.5. Paramètres de la modélisation de l'isotherme d'adsorption des anions DS à 22°C sur de AlPO₄ électrosynthétisée.

Modèles	Paramètres	Résultats
Langmuir	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	0.326
	K_L	1.793
	R^2	0.990
Freundlich	K_F (mmol g ⁻¹)	0.255
	n	13.69
	R^2	0.981

L'adsorption de DS sur l'alumine est fréquemment utilisée comme revêtement de sa surface afin de réaliser la co-adsorption des composés neutres. Les capacités d'adsorption et la surface spécifique de certaines alumines sont rassemblées dans le tableau III.6, pour une comparaison avec l'alumine électrosynthétisée. À partir de ces résultats, il apparaît que l'adsorption de DS augmente avec la surface spécifique de l'alumine. La performance d'adsorption de l'alumine électrogénérée se situe entre celle de l'alumine micrométrique et celle de l'alumine nanométrique. Cette observation est en accord avec la structure de l'alumine électrogénérée qui contient des nano-cristallites de la boehmite.

Tableau III.6. Comparaison entre une variété d'alumines utilisée comme adsorbant pour SDS

adsorbant	Adsorption capacité (mmol g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Référence
Alumine nanométrique	1.059	235	[43]
Alumine électrosynthétisée	0.860	217	Ce travail
Alumine micrométrique	0.591	155	[43]
γ-alumine (AlOOH)	0.510	159	[44]
Phosphate d'aluminium (AlPO ₄) électrosynthétisée	0.326	27.0	Ce travail
Alumine commerciale	0.242	155	[45]
α-alumine Al(OH) ₃	0.215	30.2	[46]
α-alumine (Al(OH) ₃)	0.125	8.9	[47]

III.3.8. Investigation d'élimination de SDS sur AlPO₄ modifié par le bromure de cétylpyridinium (CPB)

Dans le but d'améliorer l'adsorption de SDS sur le phosphate d'aluminium, ce dernier a été modifié par le cétylpyridinium (CP) (Chap II le CP s'adsorbe bien sur le AlPO₄). Une solution de 50 mL de SDS (100 mg/l) est agitée avec 0.2 g de AlPO₄ modifié par le CP à pH 7.45 et une température 22°C. Les concentrations de SDS en fonction du temps d'agitation ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à 653 nm après complexation au bleu de méthylène. Les résultats obtenus montrent un abattement de SDS inférieur à 20%. La même solution a été acidifiée par ajout de HCl jusqu'à pH 3.80 inférieur au pH de charge nulle de AlPO₄ synthétisé électrochimiquement qui était de 8.4 (le solide est chargé positivement). Les résultats d'analyse de la concentration de SDS présente une élimination supérieure à 70% (tableau III.7).

Tableau III.7. Abattement de DS sur AlPO₄ modifié par CPB en milieu acide

Temps d'agitation en (mn)	pH	Concentration en (mg/l)	Abattement %
0	3.80	100	0
60	3.82	26.97	73
120	3.84	24.67	75
1000	3.73	22.01	78

Traitement électrolytique d'une solution contenant des tensioactifs

Ces résultats montrent un abattement important de SDS sur AlPO_4 dans un milieu acide et en présence de CPB.

Une solution de 50 mL de SDS (50 mg/l) et de CPB (57.66 mg/l) donne une turbidité de 140 NTU et un pH de 7.50. Une quantité de 0.2 g de AlPO_4 modifié par CPB est ajoutée puis le mélange est agité pendant 1000 mn, la turbidité était de 550 NTU. Le traitement du filtrat au bleu de méthylène et extraction par le chloroforme donne en spectrophotométrie UV-Vis deux bandes d'absorption une très faible à 653 nm correspondant au SDS complexé et l'autre à 275.8 correspondant probablement au CPB. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Abattement de DS sur AlPO_4 modifié par CPB en milieu basique

Temps d'agitation (mn)	pH	Turbidité (NTU)	Concentration SDS (mg/l)	Abattement SDS %	Concentration CPB (mg/l)	Abattement CPB %
0 (avant ajout de AlPO_4)	7.50	140	50	0	57.66	0
1000	7.86	1820	2.65	94	0.023	92

Constatant l'élimination de SDS et de CPB sur AlPO_4 avec presque un même rendement ce qui nous a permis de dire que pour chaque molécule adsorbée de CPB correspond une molécule de SDS adsorbée. La présence de CPB dans la solution où s'effectue l'adsorption de SDS sur AlPO_4 modifié par le CPB améliore l'élimination du SDS et on assiste à une double élimination de deux tensioactifs dans un milieu basique.

L'analyse CPB en présence de SDS est effectuée à partir d'une solution d'eau et de chloroforme, le spectre (figure III.11) résume l'effet d'un tensioactif sur l'autre. La présence de SDS déplace la longueur d'onde maximale vers les valeurs les plus faibles, c'est un effet hypochrome. Le SDS exerce aussi un effet hypochrome en diminuant l'intensité d'absorption de CPB (figure III.11) et la même remarque dans l'eau.

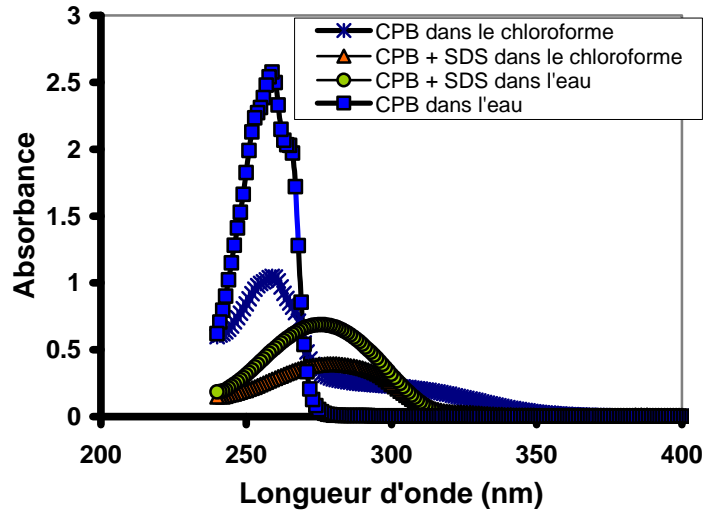


Fig. III.11. Spectre UV-Vis de SDS et CPB dans différents milieux à 22°C.

La figure III.12 représente un schéma général de l'électrocoagulation des ions DS dans une solution acide ou neutre de NaCl 0.1 M en générant un solide Al-DS et l'adsorption de DS sur l'alumine, le phosphate d'aluminium et le phosphate d'aluminium modifié par le cétylpyridinium (CPB). La même figure montre la flottation d'une quantité de Al-DS par effet de dégagement d'hydrogène sur la cathode, ce qui a été observé au niveau de la cellule.

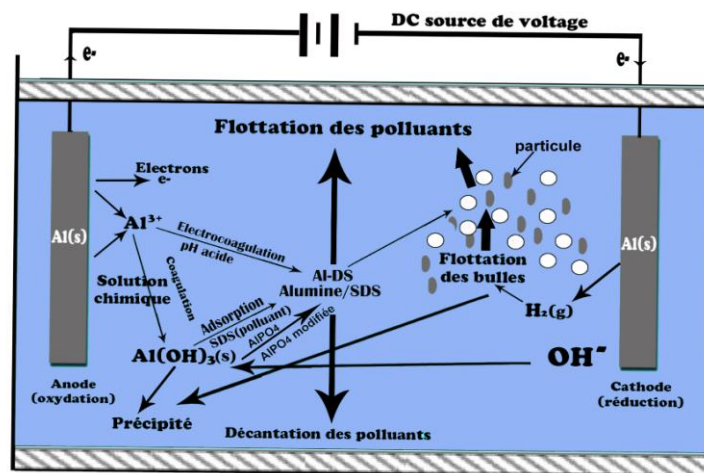


Fig. III.12: Schéma du principe de l'électrocoagulation et de l'adsorption de DS dans une solution de NaCl 0.1 M à différents pH sur des électrodes en aluminium.

III.3.7. Recyclage des effluents de désencrage

Comme exemple de recyclage de tensioactif dans le traitement des eaux, quelques expériences de désencrage de papier journal ont été effectuées. L'analyse des brevets et des publications [38] insistent sur l'importance du désencrage pour une nouvelle utilisation dans la production. Ainsi, dans le recyclage du papier, le désencrage est une étape importante qui a besoin

de beaucoup d'eau et de tensioactifs. Les expériences de désencrage ont été effectuées sur du papier journal qui contenait des encres noires et des colorants. L'efficacité du désencrage et de recyclage a été décelée par la variation de la couleur de la pâte de papier et de la turbidité des solutions. Le désencrage le plus efficace a été réalisé à 60°C en présence de SDS à 5 g L⁻¹. Après filtration, 0.4 L de la solution de désencrage a été traité par électrocoagulation à 0.2 A pendant 56 min, ou par coagulation en utilisant 0.35 g de (AlCl₃), 6H₂O. Après filtration, les solutions ont été utilisées pour un nouveau désencrage. Les résultats de mesure du pH et de la turbidité sont rassemblés dans le tableau III.9. Il a été remarqué que, après coagulation, la solution reste colorée. Le deuxième désencrage n'a pas fonctionné avec la solution précédemment traitée par coagulation contrairement à la solution qui a été traitée par électrocoagulation. Ces observations peuvent être dues au fait que l'acidification au cours de la coagulation a permis la précipitation d'aluminium dodécylsulfate. L'alumine électrogénérée adsorbe donc l'encre noire et les colorants. Ainsi l'électrocoagulation a permis de séparer des composés dans la suspension de solution de désencrage en gardant le SDS dans cette solution. Ces expériences montrent que l'électrocoagulation peut présenter une méthode efficace pour l'élimination sélective de composés dans un processus de recyclage.

Tableau III.9. Caractéristiques de la solution après désencrage et recyclage.

Operations successive	Turbidité (NTU)	pH	Observations sur la solution
1 ^{er} desencrage	280	9.60	Turbide colorée
Electrocoagulation ^a	47	10.20	Incolore, clair,
2 ^{ème} desencrage ^b	260	9.80	Turbide
1 ^{er} desencrage	280	9.60	Turbide, colorée
Coagulation ^c	3	4.03	Colorée, clair
2 ^{ème} desencrage ^d	4	4.03	Colorée, clair

^a Electrolyse a 0.2 A (densité de courant 133.3 A m⁻²) durant 56 mn, après addition de NaCl.

III.4. CONCLUSION

Grâce à un contrôle du pH de la solution, il est possible d'effectuer des électrolyses avec une anode d'aluminium soluble pour l'élimination sélective de dodécylsulfate dans une solution aqueuse. En solution acide, les ions Al³⁺ provenant de l'anode soluble et anions DS réagissent pour donner un solide ayant une teneur élevée de DS à 229.5 mg kg⁻¹. Cette réaction a permis l'enlèvement des anions DS avec un abattement supérieure à 70%. Dans une solution neutre, la réduction d'anions DS était moins efficace. L'adsorption des anions DS sur l'alumine et le phosphate d'aluminium électrogénéré a été étudiée. La quantité adsorbée calculée par le modèle de Langmuir était de 0.86

mmol g⁻¹ sur l'alumine et de 0.326 mmol/g sur AlPO₄. La modification du phosphate d'aluminium par des ions CP a permis d'améliorer l'élimination du SDS sur AlPO₄. L'intérêt de cette élimination sélective des anions DS a été illustré par une expérience de recyclage d'une solution de désencrage. Après un premier désencrage par électrocoagulation les colorants et l'encre noire ainsi que de petite quantité de SDS (milieu basique élimination faible de SDS section III.3.4) ont été éliminés sur l'alumine. La solution traitée (contient aussi des quantités de SDS) a été utilisée efficacement pour une seconde opération de désencrage.

III.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Louhichi, M.F. Ahmadi, N. Bensalah, A. Gadri and M.A. Rodrigo, Electrochemical degradation of an anionic surfactants on boron-doped diamond anodes, *J. Hazard. Mater.*, 158 (2008) 430-437.
- [2] M. Panizza, M. Delucchi and G. Cerisola, Electrochemical degradation of anionic surfactants, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 357-361.
- [3] E. Weiss, K. Groenen-Serrano and A. Savall, Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *J. New Mater. Electrochem. Systems*, 9 (2006) 249-256.
- [4] A.K. Yadav, L. Singh, A. Mohanty, S. Satya and T.R. Sreekrishnan, Removal of various pollutants from wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrode, *Desalination and Water Treatment*, 46 (2012) 352-358.
- [5] C.T. Wang, W.L. Chou and Y.M. Kuo, Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation, *J. Hazard. Mater.*, 164 (2009) 81-86.
- [6] G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu and S. Masu, Removal of nonylphenol ethoxylates by electrochemically generated coagulants, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 561-567.
- [7] J. Hrenovic and T. Ivankovic, Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture, *Central Europ. J. Biology*, 2 (2007) 405-414.
- [8] V. Chaturvedi and A. Kumar, Toxicity of sodium dodecyl sulfate in fishes and animals. A review, *Internat. J. Appl. Biol. Pharma. Techn.*, 1 (2010) 630-632.
- [9] L. Mariani, D. De Pascale, O. Faraponova, A. Tornambe, A. Sarni, S. Giuliani, G. Ruggiero, F. Onorati and E. Magaletti, The use of a test battery in marine ecotoxicology: the acute toxicity of sodium dodecyl sulfate, *Environmental Toxicology*, 21 (2006) 373-379.
- [10] M.H. Dehghani, A.A. Najafpoor and K. Azam, Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant, *Desalination*, 250 (2010) 82-86.
- [11] A. Adak, M. Bandyopadhyay and A. Pal, Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study, *Colloids Surf., A*, 254 (2005) 165-171.
- [12] M.N. Khan and U. Zareen, Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulphate (anionic surfactant) from water, *J. Hazard. Mater.*, 133 (2006) 269-275.

- [13] J. Beltran-Heredia and J. Sanchez-Martin, Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract, *J. Hazard. Mater.*, 164 (2009) 713-719.
- [14] E. Yüksel, I.A. Sengil and M. Ozacar, The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method, *Chem. Eng. J.*, 152 (2009) 347-353.
- [15] N.M. Van OS, J.R. Haak, L.A.M. Rupert, Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Chapitre I.1: Alkylsulphonates, Ed. Elsevier, (1993) p.41.
- [16] B. Cabane, R. Duplessix, T. Zemb, *J. Phys.* 46 (1985) 2161.
- [17] G. Duplatre, M.F. Ferreire Marques, M. da Garca Miguel, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16608.
- [18] C. Vautier-Giàngo, B.L. Bales, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5398.
- [19] M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura and T. Yoshinaga, Rapid determination of anionic surfactants by improved spectrophotometric method using methylene blue, *Anal. Sci.*, 15 (1999) 563-568.
- [20] F. Gaboriaud and J.J. Ehrhardt, effects of different crystal faces on surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: an experimental and modeling study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (2003) 967-983.
- [21] C. Thévenot, B. Grassl, G. Bastiat and W. Binana, Aggregation number and critical micellar concentration of surfactant determined by time-dependent static light scattering (TDSLS) and conductivity, *Colloids Surf., A*, 252 (2005) 105-111.
- [22] P. Cañizares, F. Martínez, C. Jiménez, C. Sáez and M.A. Rodrigo, Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84 (2009) 702-710.
- [23] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris Wery and H. F. Ayedi, Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.*, 150 (2008) 124-135.
- [24] M. Spiro, Conductance and transference determinations, in B.W. Rossiter and J.F. Hamilton, *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 2. Electrochemical Methods, John Wiley & Sons (1986) pp 663-796.
- [25] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente and H.D. Burrows, Thermodynamic analysis of the interaction between trivalent metal ions and sodium dodecyl sulfate: an electrical conductance study, *J. Mol. Liquids*, 156 (2010) 109-114.

- [26] R.M. Jelic, L.G. Joksovic and P.T. Djurdjevic, Potentiometric study of the effect of sodium dodecylsulfate and dioxane on the hydrolysis of the aluminum(III) ion, *J. Solution Chem.*, 34 (2005) 1235-1261.
- [27] M. Vasilescu, D. Angelescu, H. Caldararu, M. Almgren and A. Khan, Fluorescence study on the size and shape of sodium dodecyl sulphate-aluminium salt micelles, *Colloids Surf., A*, 235 (2004) 57–64.
- [28] F. Talens-Alesson, M. Svabova and M. Svab, The role of mixing in high performance Adsorptive Micellar Flocculation, *Colloids Surf., A*, 355 (2010) 16-22.
- [29] H. Firouzabadi, N. Iranpoor and F. Nowrouzi, The facile and efficient Michael addition of indoles and pyrrole to α,β -unsaturated electron-deficient compounds catalyzed by aluminium dodecyl sulfate trihydrate $[\text{Al}(\text{DS})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in water, *Chem. Commun.*, (2005) 789–791.
- [30] K.D. Dobson, A.D. Roddick-Lanzilotta and A.J. McQuillan, An in situ infrared spectroscopic investigation of adsorption of sodium dodecylsulfate and of cetyltrimethylammonium bromide surfactants to TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , and Ta_2O_5 particle films from aqueous solutions, *Vib. Spectrosc.*, 24 (2000) 287-295.
- [31] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan and Y.D. Lee, Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 60 (2008) 1-5.
- [32] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan and Y.D. Lee, Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation, *Water Res.*, 39 (2005) 895-901.
- [33] C. Ricordel, A. Darchen and D. Hadjiev, Electrocoagulation-electroflotation as a surface water treatment for industrial uses, *Sep. Purif. Technol.*, 74 (2010) 342-347.
- [34] M.A. Aboulhassan, S. Souabi, A. Yaacoubi and M. Baudu, Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 3 (2006) 327-332.
- [35] A. Adak and A. Pal, Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: batch and fixed bed studies, *Sep. Purif. Technol.*, 50 (2006) 256-262.
- [36] P.M. Karlsson, A.E.C. Palmqvist and K. Holmberg, Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate on aluminum, studied by QCM-D, XPS, and AAS, *Langmuir*, 24 (2008) 13414-13419.

- [37] A. Garcia-Prieto, L. Lunar, S. Rubio and D. Pérez-Bendito, Study of the influence of water matrix components on admicellar sorbents, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388 (2007) 1823-1830.
- [38] S. Vashisth, C.P.J. Bennington, J.R. Grace and R.J. Kerekes, Column flotation deinking: state-of-the-art and opportunities, *Resources Conservations and Recycling*, 55 (2011) 1154-1177.

CONCLUSION GENERALE

L'étude bibliographique a bien montré que les tensioactifs non pas étaient étudiés par électrocoagulation utilisant des électrodes solubles. L'élimination des tensioactifs sur le phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement ou électrochimiquement n'a pas été aussi abordée. L'élimination de bromure de cétypyridinium n'a pas été étudiée ni sur l'alumine ni sur le phosphate d'aluminium et non plus sur les alumines modifiées et la maghnite. C'est dans ce contexte que ce travail a été réalisé pour une contribution à l'élimination des polluants (tensioactifs) dans des solutions aqueuses par électrocoagulation sur des électrodes solubles et sur des coagulants chimiques ainsi que sur la maghnite.

L'étude d'élimination de cétypyridinium pendant l'électrolyse d'une solution de NaCl 0.1 M a permis une élimination importante en fonction du temps d'électrolyse. L'utilisation de l'alumine produite pendant l'électrolyse comme adsorbant chimique pour l'élimination de CPB a montré une faible suppression alors que les résultats montrent le contraire lors d'électrolyse dans une solution de NaCl 0.1 M. Ce résultat démontre la présence d'un autre procédé d'élimination de CPB pendant l'électrolyse autre que l'alumine vérifié plus tard par voltamétrie, donnant une électroréduction importante de CPB sur l'électrode d'aluminium. L'électrolyse d'une solution tampon de phosphate, 0.1 M de NaCl (électrocoagulation assistée par de ions phosphate) a donné de très bons rendements d'élimination de CPB mais qui restent en fonction du temps de l'électrolyse. Cette méthode a provoqué la formation de phosphate d'aluminium solide sur lequel le CPB a été éliminé. Les tests d'adsorption de CPB qui ont été réalisés sur ce même solide synthétisé chimiquement et électrochimiquement ont donné de très bons résultats d'élimination par adsorption. L'alumine modifiée par des ions phosphates a fait augmenter considérablement l'élimination de CPB. A travers cette étude, plusieurs paramètres, tels que la turbidité, le pH et la conductivité ont permis d'expliquer plusieurs phénomènes pendant l'électrolyse telles que l'électroréduction de CPB et la nature du solide électrogénéré. L'élimination du CPB sur la maghnite semble très importante avec une capacité d'adsorption de 0.48 mmol/g, l'organophile ainsi formé a été efficacement utilisé pour le traitement d'une solution de désencrage du papier journal. Ce traitement a permis l'élimination de l'encre noire et les colorants alors que la maghnite seule n'a pas fonctionné. L'adsorption de CPB sur la maghnite brute suit le modèle de Redlich-Peterson. Le modèle de pseudo seconde ordre de la cinétique d'adsorption semblait être plus approprié pour simuler l'adsorption de CPB sur la surface de la maghnite brute. La maghnite modifiée par le CPB (MTO formée par une élimination de CPB utilisant la maghnite) présente un très bon adsorbant pour l'élimination du rouge ponceau contenu dans une solution aqueuse, alors que sur la maghnite protonée, l'élimination apparaît très faible vis-

à-vis de ce polluant. La cinétique d'adsorption du rouge ponceau sur la MTO est de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Sips.

Un contrôle convenable du pH de la solution a permis d'effectuer des électrolyses avec une anode d'aluminium soluble pour l'élimination sélective de dodécylsulfate dans une solution aqueuse. En solution acide, les ions Al^{3+} provenant de l'anode soluble et les anions DS au sein de la solution réagissent pour donner un solide ayant une teneur élevée de DS à 229.5 mg kg^{-1} . Cette réaction a permis l'enlèvement des anions DS par électrocoagulation avec un abattement supérieur à 70%. Dans une solution neutre, la réduction d'anions DS était moins efficace. L'adsorption des anions DS sur l'alumine et le phosphate d'aluminium électrogénéré a été étudiée donnant une quantité adsorbée calculée par le modèle de Langmuir de 0.86 mmol g^{-1} sur l'alumine et de 0.326 mmol/g sur AlPO_4 . La modification du phosphate d'aluminium par des ions CP a permis d'améliorer l'élimination du SDS sur AlPO_4 . L'intérêt de cette élimination sélective des anions DS a été illustré par une expérience de recyclage. Après un premier désencrage, les colorants et l'encre noire ont été éliminés par électrocoagulation sur des solides électrogénérés, la solution traitée a été réutilisée efficacement pour une seconde opération de désencrage étant donné que le SDS n'a pas été efficacement éliminé sur l'alumine.

Les résultats présentés à travers ce travail montrent bien la possibilité d'utiliser l'électrocoagulation pour traiter sélectivement une solution contenant des tensioactifs en jouant sur des paramètres tels que le pH, la turbidité et la nature du solide électrogénéré. Le polluant (tensioactif) ainsi éliminé par électrocoagulation ou coagulation (adsorption) peut présenter un nouveau système pour traiter d'autres polluants dans des solutions aqueuses. La magnétite modifiée par le CP peut créer de nouveaux procédés de traitement de solutions contenant des polluants et surtout lorsque le pH est bien contrôlé.