

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : Mme AGGUINI ASSIA née DJEBRI

Thème

**Etude de l'adsorption des anions Cl^- : Contribution au
prétraitement d'une eau salée**

Soutenu publiquement, le 29 /11/2011, devant le jury composé de :

Mme F. BENTAHAR	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme Z. SADAOUI	Professeur à l'USTHB	Directrice du mémoire
Mr M.TRARI	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme F.KAOUAH	Maître de Conférences A à l'USTHB	Examinatrice

A mon père et ma mère, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi
A mes frères et sœurs
A mon mari
A ma belle famille
A mes ami(e) s
A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

En premier lieu, je remercie le bon dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail réalisé au laboratoire de génie de la réaction chimique à la faculté de Génie Mécanique et génie des procédés est le fruit de tout un groupe de gens qui ont bien voulu le mener jusqu'au bout par leur appuie et leur soutien, et qui méritent toute ma reconnaissance.

Ainsi, qu'il me soit permis de remercier vivement le professeur **M^{me} Z. SADAOUI** pour le soin qu'elle a pris de mon encadrement, la confiance qu'elle m'a toujours accordée, ses encouragements dans les moments de doute, les conseils qu'elle n'a jamais cessé de me prodiguer et auprès de quels j'ai trouvé toute l'aide et tout le soutien. Je tiens vraiment à lui exprimer ma profonde reconnaissance

J'adresse mes remerciements à M^{me} le professeur **F. BENTAHAR**, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance.

Mes sincères remerciements s'adresse également à monsieur le professeur **M. TRARI** de la faculté de chimie à l'USTHB, pour son aide précieuse, son soutien, ces discussions fructueuses, sa sympathie, et l'intérêt qu'il a su me procurer durant ce travail et d'avoir accepter de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à **M^{me} F. KAOUAH**, maître de conférence à l'USTHB, d'avoir accepter de juger ce travail et l'enrichir par ses remarques et ses critiques objectives.

Un grand merci à mes collègues, mes amies pour leur soutien amical et moral, je cite particulièrement: M^{me} **H. MOUKADDEM**, M^{me} **N. AZOUAOU**, M^{me} **H. YAZID**, **CHAHIDA**, **NAIMA**, **GHANIA**, **OUIZA** et **SABRA**, elles m'ont accompagnée et soutenue tout le temps dans la joie et la bonne humeur, qu'elles soient assurés de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille. Que ce travail soit pour eux le symbole de ma reconnaissance pour leur aide qu'ils m'ont apporté durant toute ma vie et qui ont porté un grand intérêt pour mes études.

Je ne saurais oublier de remercier et d'exprimer ma vive gratitude à mon mari pour sa patience, son dévouement, son soutien qu'il m'a apporté tout au long de mon parcours.

Résumé

La présente étude s'est principalement axée sur l'élimination des anions chlorures par adsorption sur un tensioactif cationique

En effet, avant d'entamer cette étude, le travail de recherche consistait au départ en la valorisation des résidus agricoles tels que : les tiges de dattes, les écorces d'oranges, le marc de café, en tant qu'adsorbants disponibles, abondants et constituant des déchets. Malheureusement, les rendements d'adsorption des anions chlorures obtenus sur ces différents matériaux à l'état brut, n'étaient pas satisfaisants voir nuls. Nous avons par la suite procédé à l'activation chimique de ces adsorbants pour augmenter leur pouvoir d'adsorption, un charbon actif commercial a été également testé mais en vain. C'est ainsi que nous avons pensé à la complexation des ions chlorures par des macromolécules solubles ayant des groupements fonctionnels appropriés. Ces macromolécules vont alors se comporter comme des échangeurs d'ions hydrosolubles susceptibles d'échanger leur contre ions avec les ions Cl^- en solution qui pourront être séparées par une membrane d'ultrafiltration. C'est ainsi que la méthode de complexation par un tensioactif cationique a été entreprise.

Le surfactif complexant : le Tetradecyltrimethylammonium bromide ($\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{BrN}$), a été choisi car il est de nature cationique, sa structure comporte une longue chaîne hydrocarbonée, qui permet d'obtenir des micelles fortement chargées, de grandes tailles et un groupement hydrophile qui participe activement à la complexation des chlorures à travers l'échange de son contre ion. L'étude de l'élimination des anions chlorures par adsorption sur le tensioactif cité ci-dessus, a été réalisée en discontinu, avec des solutions synthétisées au laboratoire, en examinant l'influence de divers paramètres opératoires tels que : le temps de contact, le pH initial de la solution, la concentration du tensioactif, la concentration des chlorures et la température. Les résultats obtenus ont permis de constater la rapidité du processus, un temps d'équilibre de **30 min** a été atteint avec d'excellents rendements d'adsorption. En effet, un rendement d'élimination de **80,28%** est obtenu dans des conditions opératoires suivantes : une concentration du tensioactif de **20mmol/l**, un **pH de 4**, une **T de 25°C** et une concentration initiale en chlorures de **900 mg/l**. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ont été exploités en déterminant les isothermes d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres thermodynamiques.

L'équilibre d'adsorption a été déterminé dans une gamme très large de concentrations initiales en chlorures par l'application de plusieurs modèles d'isotherme d'équilibre, monosoluté à deux et à trois paramètres. Les résultats obtenus montrent globalement que l'adsorption de Cl^- se fait sur deux types de sites, ainsi que l'état d'équilibre est bien représenté par l'isotherme de **Freundlich** pour les faibles concentrations, et par l'isotherme de **Dubin-Radshkevich** pour les fortes concentrations.

Les résultats obtenus relatifs à l'étude de la cinétique d'adsorption indiquent que le processus d'adsorption des chlorures sur le tensioactif fait intervenir deux mécanismes d'adsorption : le transfert de masse externe et les réactions de surfaces. Il n'est donc pas possible de préciser a priori si la diffusion ou la réaction de surface est cinétiquement déterminante.

L'étude de l'influence de la température nous a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°), ces dernières montrent que le processus de fixation des chlorures est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$)

Mots clés : Adsorption, Anion chlorure, Tetradecyltrimethylammonium bromide, micelles, membrane d'ultrafiltration, Equilibre d'adsorption, Cinétique d'adsorption, traitement des eaux.

Abstract

This study focuses on the removal of chloride ion by adsorption onto a cationic surfactant.

Indeed, before starting this study, the research consisted at the beginning to the valorisation of the agricultural residues such as: date peels, orange peels, and the coffee grounds, as adsorbents available, abundant and constituting waste. Unfortunately, the yields of adsorption of chloride ion obtained with these materials in their raw state were insignificant. The same results were also found when we proceeded to chemical activation of these adsorbents to increase their adsorption capacity; a commercial activated carbon was also tested. Thus we thought of the complexation of chloride ions by soluble macromolecules with appropriate functional groups. These, macromolecules will exchange their ions with Cl^- in solution that can be separated by an ultrafiltration membrane. In this way the complexation method by a cationic surfactant was undertaken.

The tetradecyltrimethylammonium bromide ($C_{17}H_{38}BrN$), was selected as cationic surfactant, its structure contains a long hydrocarbon chain, which allows to obtain highly charged micelles with large sizes, and hydrophilic groups which are actively involved in complexation of chloride through the ion exchange for this ion cons.

The study of the removal of chloride ions by adsorption on the surfactant mentioned above was carried out in batch mode, with solutions synthesized in the laboratory. The effects of various parameters: contact time, pH, surfactant concentration, initial concentration of chloride and temperature were studied. The obtained results showed the rapidity of the process, equilibrium occurred within about **30 min** with excellent yields adsorption. Indeed, a maximum Cl^- removal, **80.28%** was observed at: surfactant concentration **20mmol /L**, **pH = 4**, **T = 25 °C** and an initial concentration of chloride **900 mg /L**.

The equilibrium data have been analysed and modelled in a wide range of initial chloride concentration. The application of several models of mono-solute two and three parameters equilibrium isotherm has generally shown that the adsorption of Cl^- is on two types of sites, **Freundlich** model described the isotherm data with a high correlation at low chloride concentrations, and the isotherms **Langmuir**, **Dubin-Radushkevich** described very well the isotherm data at high concentrations.

The results related to the study of the **kinetics of adsorption** showed that the process of chloride adsorption on the surfactant involves two adsorption mechanisms: **external mass transfer** and **surface reaction for the pseudo-second order**. It is therefore not possible to specify a priori whether the diffusion or surface reaction is rate controlling step.

The study of the influence of temperature allowed us to determine the thermodynamic ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$), the results show that the process of chloride adsorption is exothermic and spontaneous.

Keywords: Adsorption, chloride, Tetradecyltrimethylammonium bromide, micelles, membrane of ultrafiltration, isotherm of adsorption, Cinétique of adsorption, water treatment.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Pollution des eaux par les chlorures

Figure I.1	<i>Principe de d'osmose inverse</i>	12
Figure I.2	<i>Principe général de l'ultrafiltration.....</i>	12

Chapitre III : Les tensioactifs

Figure III.1	<i>Schéma simplifié d'une molécule de tensioactive</i>	34
Figure III.2	<i>Orientation des molécules tensioactives à l'interface eau-solide.....</i>	36
Figure III.3	<i>Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.....</i>	37
Figure III.4	<i>Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs. (1) adsorption ; (2) désorption.....</i>	38
Figure III.5	<i>Structure d'une micelle cationique</i>	39
Figure III.6	<i>Exemples de structures formées par des molécules de tensioactifs. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse</i>	40
Figure III.7	<i>Diagramme de phases du système eau-tensioactif</i>	41
Figure III.8	<i>Etat d'agrégation d'un amphiphile en fonction de sa concentration et de la température.....</i>	41
Figure III.9	<i>Localisation des solubilisats dans la micelle.....</i>	43

Chapitre V : Méthodes et matériels

Figure V.1	Dispositif expérimental.....	51
Figure V.2	Dispositif expérimental en batch.....	56

Chapitre VI : Etude paramétrique

Figure VI.1:	Effet du temps de contact sur l'adsorption des chlorures par le tensioactif.....	58
Figure VI.2	Evolution de la concentration résiduelle des chlorures en fonction de la concentration initiale. Concentration de l'adsorbant = 0,6728 g/L; pH = 5 ; T = 25°C.....	60

Figure VI.3	<i>Evolution du rendement d'élimination des chlorures en fonction de la concentration initiale. Concentration de l'adsorbant = 0,6728 g/L ; pH = 5 ; T=25°C.</i>	60
Figure VI.4	<i>Evolution de la capacité d'adsorption des chlorures en fonction de la concentration initiale. Concentration de l'adsorbant = 0,6728 g/L ; pH = 5 ; T=25°C.</i>	61
Figure VI.5	<i>Evolution de la concentration d'équilibre en fonction de la concentration de l'adsorbant. $C_0 = 900$ mg/L ; pH = 5 ; T = 25°C.</i>	63
Figure VI.6	<i>Evolution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des chlorures en fonction de la concentration de l'adsorbant. $C_0 = 900$ mg/L ; pH = 5 ; T = 25°C.</i>	63
Figure VI.7	<i>Evolution de la capacité et du rendement d'adsorption des chlorures pour différentes températures. Concentration de l'adsorbant (6,728 g/L), $C_0 = 900$mg/L, pH=5.</i>	65
Figure VI.8	<i>Evolution de la concentration des chlorures à l'équilibre en fonction du pH. Concentration de l'adsorbant (6,728 g/L), $C_0 = 900$mg/L, T = 25°C.</i>	68
Figure VI.9	<i>Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des chlorures en fonction du pH. Concentration de l'adsorbant (6,728 g/L), $C_0 = 900$mg/L, T = 25°C.</i>	68

Chapitre VII : Isotherme d'équilibre

Figure VII.1	<i>Modèle de Freundlich pour l'ensemble des données.</i>	72
Figure VII.2	<i>Freundlich forme I (II.2).</i>	73
Figure VII.3	<i>Freundlich forme II.</i>	73
Figure VII.4	<i>Langmuir forme I (II.5) ensemble des données.</i>	74
Figure VII.5	<i>Application de l'isotherme de Langmuir (forme I) à l'adsorption de l'anion chlorure sur le tensioactif.</i>	75
Figure VII.6	<i>Langmuir forme II (II.6) ensemble des données.</i>	76
Figure VII.7	<i>Langmuir forme II (II.6).</i>	76
Figure VII.8	<i>Isotherme de Langmuir II (II.6) de l'adsorption du chlorure dans l'eau.</i>	76
Figure VII.9	<i>Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH de l'adsorption du chlorure.</i>	78

Figure VII.10	<i>TEMKIN pour l'ensemble des données.....</i>	80
Figure VII.11	<i>Isotherme de TEMKIN de l'adsorption du chlorure dans l'eau pour les deux gammes de concentrations.....</i>	80
Figure VII.12	<i>Isotherme d' ELOVICH de l'adsorption du chlorure dans l'eau.....</i>	82
Figure VII.13	<i>Isothermes expérimentales et simulées pour les faibles concentrations ($78 \leq C_e \leq 369,2$)</i>	91
Figure VII.14	<i>Isothermes expérimentales et simulées pour les fortes concentrations</i>	92
Figure VII.15	<i>Isothermes expérimentales et simulées pour les concentrations : ($78 \leq C_e \leq 2520$).....</i>	92
Chapitre VIII : Etude de la cinétique d'adsorption		
Figure VIII.1	<i>Détermination de la constante de vitesse de pseudo premier ordre pour différente température. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25^\circ\text{C}$.....</i>	95
Figure VIII.2 :	<i>Détermination de la constante de vitesse de pseudo second ordre pour différente température. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$.....</i>	96
Figure VIII.3	<i>Confrontation des résultats expérimentaux à ceux des résultats obtenues par le modèle Lagergren et le modèle de Ho : Effet de la température.....</i>	98
Figure VIII.4	<i>Détermination des vitesses initiales de l'adsorption par le modèle d'Elovich pour les différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$.....</i>	100
Figure VIII.5	<i>Détermination de coefficient de transfert de matière externe K de la diffusion externe pour différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$.....</i>	101
Figure VIII.6	<i>Détermination de coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire k_d pour les différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$.....</i>	103
Figure VIII.7	<i>Modèle de Bangham pour l'adsorption des chlorures par à différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L, $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$.....</i>	105
Figure VIII.8	<i>Détermination de la constante de vitesse de pseudo second ordre pour</i>	106

différente température. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25^\circ\text{C}$

Figure VIII.9 *Représentation $\ln k_D$ en fonction de $1/T$. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25^\circ\text{C}$* 108

Figure VIII.10 *Représentation $\ln k_D$ en fonction de $1/T$. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25^\circ\text{C}$* 108

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : Adsorption

Tableau II.1	Principaux modèles d'équilibre « monosoluté ».....	25
---------------------	--	----

Chapitre V : Méthodes et matériel

Tableau V.1	Quelques caractéristiques physico-chimiques du Cétrimide (Row,2009).....	55
--------------------	---	----

Tableau V.2	Méthode et norme d'analyse utilisée.....	56
--------------------	--	----

Chapitre VI : Etude paramétrique

Tableau VI.1	<i>Evolution de la concentration des chlorures à l'équilibre, de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination avec la masse de l'adsorbant.....</i>	64
---------------------	---	----

Tableau VI.2	Capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des chlorures pour les différentes températures	66
---------------------	---	----

Chapitre VII : Isotherme d'équilibre

Tableau VII. 1	<i>Paramètres de Freundlich de l'adsorption des chlorures (pH= 5) sur le tensioactif, pour trois gammes de concentrations à l'équilibre.....</i>	73
-----------------------	---	----

Tableau VII.2	Paramètres de Langmuir de l'adsorption du chlorure, pour deux gammes de concentrations à l'équilibre.....	77
----------------------	--	----

Tableau VII.3	<i>Paramètres de DUBININ-RADUSHKEVICH de l'adsorption du chlorure, pour deux gammes de concentrations à l'équilibre.....</i>	79
----------------------	---	----

Tableau VII.4	Paramètres de TEMKIN de l'adsorption des chlorures pour de s gammes de concentrations à l'équilibre. (na: non applicable).....	81
----------------------	---	----

Tableau VII.5	Paramètres d' ELOVICH de l'adsorption des chlorures.....	82
----------------------	---	----

Tableau VII.6	Valeurs des paramètres d'isothermes d'adsorption (à 2 paramètres) de l'adsorption des chlorures.....	85
----------------------	--	----

Tableau VII.7	Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson	87
----------------------	--	----

Tableau VII.8	Paramètres de l'isotherme de Radke-Prausnitz	87
----------------------	---	----

Tableau VII.9	Paramètres de l'isotherme de Langmuir- Freundlich.....	88
----------------------	--	----

Tableau VII.10	<i>Analyse statistique..</i>	89
-----------------------	------------------------------------	----

Tableau VII.11	Les écarts entre les capacités maximales lues et prédite.....	90
-----------------------	---	----

Tableau VII.12	<i>Quelques capacités maximales d'adsorption des anions chlorures sur d'autres</i>	93
-----------------------	--	----

adsorbants.....

Chapitre VIII : Etude de la cinétique d'adsorption

Tableau VIII.1	<i>Valeurs des constantes de vitesse (k_1 et k_2) pour les différentes températures.....</i>	<i>96</i>
Tableau VIII.2	<i>Validation du modèle pseudo 2^{ème} ordre.....</i>	<i>97</i>
Tableau VIII.3	<i>Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption des chlorures sur un tensioactif pour les différentes températures.....</i>	<i>99</i>
Tableau VIII.4	<i>Les valeurs des coefficients de régression linéaire R^2 pour les différentes températures.....</i>	<i>103</i>
Tableau VIII.5	<i>Paramètres du modèle de bangham pour l'adsorption des chlorures sur un tensioactif pour les différentes températures.....</i>	<i>104</i>
Tableau VIII.6	<i>Valeurs des constantes de vitesse k_2 pour les différentes températures.....</i>	<i>106</i>
Tableau VIII.7	<i>Valeurs de k_D en fonction de la température.....</i>	<i>108</i>
Tableau VIII.8	<i>Paramètres thermodynamiques.....</i>	<i>109</i>

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
a	Surface spécifique de la particule	m ²
b	Constante de Langmuir	L/g
C _e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg/L
C ₀	Concentration initiale des nitrates	mg/L
C	Concentration du soluté dans la solution au temps t	mg/L
E	Energie d'activation	J/mol
K _f	Constante expérimentale de l'isotherme de Freundlich	(mg ^(1-1/n) .L ^{1/n})/g
k ₁	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre	min ⁻¹
k ₂	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre	g.min ⁻¹ .mg ⁻¹
K	Coefficient de transfert de matière externe	m/s.
K _i	Coefficient de la vitesse de diffusion intraparticulaire	mg/g min ^{0.5}
k _D	Coefficient de distribution	L/g
m	Masse de l'adsorbant	g
n	Constante expérimentale de l'isotherme de Freundlich	-
q _e	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre	mg/g
q _m	Capacité d'adsorption ultime	mg/g
q _t	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps t, (capacité de fixation)	mg/g
R%	Rendement de l'élimination des nitrates	%
R	Constante de gaz	J/mol K
T	Température	K
t	Temps	min
ΔH ⁰ _{ads}	Enthalpie standard de l'adsorption	J/mol
ΔG ⁰ _{ads}	l'énergie de Gibbs standard	J/mol
ΔS ⁰ _{ads}	Entropie standard de l'adsorption	J/mol K
α	Constante de bangham	-
a _{el}	Vitesse initiale d'adsorption selon le modèle d'Elovich	mg/gmin
K _T	Constante de Temkin	-
q _{ecal}	Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée selon le modèle	mg/g

de pseudo- second ordre

ΔQ	Variation d'énergie d'adsorption	J/mol
Δq	La déviation standard	%
b_{el}	Constante d'Elovich	g/mg
K_E	Constante de ELOVICH	L /mg
CMC	Concentration micellaire critique	

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie 1 : Revue bibliographique

Chapitre I	Pollution des eaux par les chlorures
-------------------	---

I-1- Introduction	4
I-2- Origine et propriétés physico-chimique des chlorures	4
I.2.1.Présence dans l'environnement.....	5
I.2.2. Présence dans les eaux.....	5
I.3. Principales applications industrielles des chlorures et dérivé	6
I.4. Propriétés physiologiques des chlorures	7
I.5. Impact des chlorures sur l'Environnement et la Santé	8
I.5.1. Sur l'Environnement	9
I.5.2. Sur la santé.....	9
I.6. Législation et normes de rejet	10
I.7. procédés d'élimination des chlorures	10
I.7.1. Osmose inverse.....	11
I.7.2. Ultrafiltration.....	12
I.7.3.Techniques électromembranaires.....	13
I.7.4. Adsorption	13
I.8. Conclusion	13

Chapitre II	Adsorption
--------------------	-------------------

II.1.Introduction	15
II.2. Définition	15
II.3. types d'adsorption	15
II.3.1. Physisorption.....	16
II.3.1. Chimisorption.....	16
II.4. Domaines d'utilisation de l'adsorption	17
II.5.Facteurs influençant l'adsorption	17
II.6. Mécanisme d'adsorption	17
II.7. Equilibre d'adsorption	18
II.7.1.Modeles mono-soluté à deux paramètres	18
II.7.1.1. Isotherme de Freundlich	18
II.7.1.2. Isotherme de Langmuir.....	19
II.7.1.3. Isotherme de Dubinin – Raduskevich	20
II.7.1.3. Isotherme de Tempkin.....	21
II.7.1.4. Isotherme d'Elovich.....	22
II.7.2.Modeles mono-soluté à Trois paramètres	22
II.7.2.1. Isotherme de Redlich- Peterson	22
II.7.2.2. Isotherme Radke-Prausnitz.....	23
II.7.2.3. Isotherme Langmuir-Freundlich.....	23

II.7.2.4. Isotherme de Sips	23
II.8. Cinétique d'adsorption.	26
II.8.1. Application des modèles « réaction de surface »	26
II.8.1.1. Détermination de la Constante de vitesse d'adsorption	26
II.8.1.1.1. modèle pseudo premier ordre	26
II.8.1.1.2. modèle pseudo second ordre	27
II.8.1.1.3. modèle d'Elovich.....	28
II.8.2. Application des modèles « de transfert de matière »	28
II.8.2.1. Application des modèles « diffusion externe ».....	28
II.8.2.2. Application des modèles « diffusion intra- particulaire ».....	30
II.8.2.3. Application du modèle Bangham.....	30
II.9. Etude thermodynamique de l'adsorption	31
II.9.1. Energie d'activation	31
II.9.2. Energie libre (ΔG^0), enthalpie (ΔH^0) et entropie (ΔS^0).....	32
II.10. Conclusion	33

Chapitre III

Les Tensioactifs

III.1. Introduction	34
III.2. Définition	34
III.3. Classification	34
III.3.1. Tensioactifs cationiques.....	35
III.3.2. Tensioactifs anioniques.....	35
III.3.3. Tensioactifs amphotères.....	35
III.3.4. Tensioactifs non ioniques.....	35
III.4. Propriétés des tensioactifs	36
III.4 .1. Adsorption aux interfaces.....	36
III.4 .2. Formation des micelles	37
III.5. Structure de la micelle	38
III.5.1. Taille et forme des micelles.....	38
III.5.2. Morphologie des agrégats.....	39
III.6. Solubilité	40
III.6.1. Point de Krafft.....	40
III.7. Solubilisation	42
III.8. Biodégradabilité	43
III.9. Conclusion	44

Chapitre IV

Travaux antérieurs sur l'adsorption des chlorures

IV.1. Introduction	45
IV.2. Électrosorption électrochimique	45
IV.3. Adsorption sur des matériaux synthétiques	47
IV.4. Conclusion	49

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

Chapitre V

Méthodes et matériel

V.1. Introduction	50
V.2. L'adsorption sur des matériaux végétaux	51
V.2.1. Choix de l'adsorbant	51
V.2.2. Essai d'adsorption	51
V.2.3. Effet du lavage du matériau sur l'adsorption des chlorures	52
V.2.4. L'activation chimique	52
V.2.5. Activation thermique des adsorbants	53
V.2.6. Discussion des résultats	53
V.3. L'adsorption sur un tensioactif	54
V.3.1. Introduction	54
V.3.2. Les produits utilisés	54
V.3.3. La membranes utilisé	55
V.3.4. Entretien des membranes	55
V.3.5. Technique d'analyse	56
V.3.6. Tests d'adsorption des chlorures en discontinu	56

Chapitre VI

Etude paramétrique de l'adsorption

VI.1. Introduction	58
VI.2. Effet du temps de contact	58
VI.3 Effet de la concentration initiale en chlorures	59
VI.4 Effet de la masse de l'adsorbant	62
VI.5. Effet de la température	65
VI.6. Effet du pH	67
VI.7. Conclusion	70

Chapitre VII

Etude des isothermes d'équilibre de sorption des chlorures

VII.1. Introduction	71
VII.2. Modélisation par les modèles mono-soluté à deux paramètres	71
1) Modèle de FREUNDLICH	71
2) Modèle de LANGMUIR	74
3) Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH	77
4) Modèle de TEMKIN	79
5) Modèle de ELOVICH	81
6) Discussion sur l'applicabilité des modèles (mono-soluté) à 2 paramètres	83
VII.3. Modélisation par les modèles mono-soluté à trois paramètres	84
7) Modèle de REDLICH-PETERSON	86
8) Radke-Prausnitz	87
9) Langmuir-Freundlich	88
10) Discussion sur l'applicabilité des modèles non linéaires à trois paramètres	88
VII.4. Analyse statistique	89
VII.5. Analyse graphique	91

VII.6.Conclusion	93
-------------------------------	----

Chapitre VIII

Etude de la cinétique d'adsorption

VIII.1. Introduction	94
VIII.2. Etude cinétique	94
VIII.2.1. Application des modèles « réaction de surface ».....	94
1) Détermination de la Constante de vitesse de l'adsorption.....	94
a) Modèle pseudo premier ordre	94
b) Modèle pseudo second ordre	95
c) Application du modèle d'Elovich.....	99
VIII.2.2. Application des modèles «de transfert de matière ».....	100
1) Application des modèles « diffusion externe ».....	100
2) Application des modèles « diffusion intra- particulaire »	102
3) Application du modèle Bangham.....	104
VIII.3. Grandeurs thermodynamiques	105
1) Energie d'activation	105
2) Energie libre (ΔG^0), enthalpie (ΔH^0) et entropie (ΔS^0)	107
VIII.4. Conclusion	110
Conclusion générale	111

Références bibliographiques

ANNEXES

Introduction générale

Abondante ou rare, l'eau disait Léonard de Vinci : « est la force conductrice de la nature ». Il n'est rien de plus significatif que cette citation sur cette source de vie qu'est l'eau. La santé et le bien être de l'humanité, tout comme la survie des écosystèmes de la planète, repose sur l'eau et pourtant, la rareté et le mauvais emploi des réserves d'eau douce mettent notre avenir en péril. L'eau n'a-t-elle pas été considérée comme un don du ciel inépuisable et gratuit ? Rien ne confirme aujourd'hui cette interrogation, car l'humanité pourrait manquer d'eau au siècle prochain ou du moins la ressource risque-t-elle de devenir inaccessible dans certaines zones de la planète. Beaucoup de pays ne disposent pas d'une offre d'eau ou très peu. **L'Algérie en est un**. Elle est confrontée à un manque d'eau important dû à la semi-aridité de son territoire, aux faibles précipitations, à la sécheresse qui sévit d'années en années et à la distorsion géographique entre les zones productrices d'eau et les zones consommatrices. C'est dire que l'irrégularité de l'alimentation en eau est une contrainte fondamentale.

L'eau, qu'elle soit douce, salée, de l'eau de pluie, de l'eau souterraine ou de l'eau superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Polluée, elle est à l'origine de différentes maladies et peut altérer gravement la santé.

En raison de son abondance, l'eau constitue une ressource naturelle qui n'a pas besoin d'être synthétisée. Cependant l'accroissement de la demande en eau au fil des ans, et les risques de pollution et autres formes d'agression, mettent cette source en péril et constituent une menace à la qualité de nos réserves d'eau.

Sur la planète Terre 0,025 % seulement de l'eau douce est facilement accessible et exploitable. L'eau salée constitue 97 % au moins des ressources en eau. L'eau est une ressource renouvelable menacée en permanence par des pollutions d'origine accidentelle, industrielle, automobile, démographique. Si l'on admet qu'une eau très faiblement minéralisée n'est pas recommandable du fait notamment de son caractère **corrosif**, les effets sur la santé humaine des **eaux riches en minéraux** font encore l'objet actuellement **d'interrogations** sur lesquelles il est nécessaire de procéder à une actualisation. **Les chlorures**, outre le goût désagréable qu'ils communiquent à l'eau, peuvent favoriser **la mobilisation d'ions indésirables** ou toxiques à partir des canalisations métalliques surtout si celles-ci véhiculent de l'eau chaude.

Parmi les grandes industries polluantes, et celles responsables de l'émission des ions chlorure, on distingue les entreprises de production du dichlorure d'éthylène et autres solvants chlorés, des résines, les usines du blanchissement du papier, l'exploitation des puits de pétrole, les usines de traitement des eaux, les effluents des usines de produits chimiques, ...etc. La pollution ainsi générée se retrouve soit dans l'eau ou dans l'air.

Par ailleurs, l'eau de mer constitue une réserve de chlorures extrêmement importante. Le dessalement de cette eau permet d'obtenir de l'eau douce et potable. Différentes techniques sont ainsi mises en œuvres pour la potabilisation de l'eau de mer. Dans tous les cas, les saumures issues du dessalement constituent un rejet nuisible à l'environnement et posent souvent des problèmes de gestion. Pourtant, ces rejets constituent une source de matière première importante, particulièrement en chlorures qui peuvent être utilisés afin de former des produits d'oxydation valorisables.

Aujourd'hui, les technologies membranaires utilisées industriellement dans de nombreux domaines comme : le traitement de l'eau, la pharmacie, la chimie ..., se trouvent limitées par le phénomène de colmatage des modules membranaires qui réduisent les débits de la séparation visée et affectent l'économie du procédé. Dans le domaine de dessalement des eaux, les membranes d'osmose inverse sont sujettes au colmatage oxydant, causé par les chlorures présents dans l'eau de mer. Le chlore oxyde le matériau de la membrane et c'est pour cela que seulement 0.02 mg/L peut être toléré. Donc il est préconisé de prétraiter l'eau de mer avant son introduction dans les modules d'osmose inverse.

Face à des contraintes réglementaires, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent être alors soumis à des traitements spécifiques pour satisfaire aux normes de rejet dictées par la législation. Les industries sont contraintes de dépolluer leurs effluents en utilisant des techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses. Ces pourquoi de nouvelles recherches sur les techniques d'élimination des chlorures ont été développées, afin de proposer d'autres remèdes, plus propres, de lutte contre cette pollution, parmi ces procédés, l'adsorption sur des macromolécules, semble être le procédé le plus rentable surtout sur le plan technique.

Le présent travail de recherche s'inscrit dans l'objectif d'éliminer les anions chlorures qui peuvent être contenus soit dans les eaux en vue de leur traitement avant de les rejeter dans

le milieu naturel, soit dans les eaux salées en vue de leur prétraitement avant de les introduire dans les modules d'osmose inverse, en utilisant un procédé d'adsorption sur des matériaux végétaux et/ou sur un tensioactif cationique. Notre contribution est une étude simplifiée à travers laquelle nous traitons une eau synthétique constituée d'un seul polluant qui est l'anion chlorure.

Cette étude est subdivisée en deux parties :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique qui comporte quatre chapitres : nous présentons dans le premier chapitre un bref aperçu sur la pollution par les chlorures, l'origine de cette pollution, la présence des chlorures dans l'environnement, de façon à mieux cerner les effets toxiques de cet élément ainsi la connaissance des moyens techniques de traitement des eaux polluées par les chlorures.

Le second chapitre porte sur les bases théoriques de l'adsorption, nous aborderons les différents modèles d'équilibres utilisés ainsi l'aspect cinétique de l'adsorption en présentant les différentes théories et les différents modèles qui gouvernent ce phénomène, suivie par une étude thermodynamique. Le troisième chapitre traitera des généralités sur les tensioactifs.

Enfin, le quatrième chapitre est réservé à une synthèse des travaux publiés antérieurement par de nombreux auteurs, traitant l'adsorption des anions chlorures.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale de cette étude, sont présentés le matériel et les méthodes d'analyses utilisés pour réaliser les essais expérimentaux. On examinera l'adsorption en batch des anions chlorures. L'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption des chlorures sera examinée, à savoir : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration du tensioactif, la température et la concentration initiale en chlorures. Les résultats seront présentés suivant deux approches : isothermes d'adsorption et cinétique d'adsorption. Les paramètres d'équilibres et les paramètres cinétiques sont déterminés en utilisant quelques modèles mathématiques. L'exploitation des résultats de l'étude cinétique, mettant en évidence l'effet des paramètres retenus, permettra aussi d'évaluer les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de l'anion chlorure.

Enfin, ce travail s'achève par une conclusion générale permettant de faire la synthèse des principaux résultats obtenus, quelques perspectives et annexes complètent le mémoire principal.

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I : Pollution des eaux par les chlorures

I. Pollution des eaux par les chlorures

I.1. Introduction

Les paramètres chimiques présents dans l'eau sont nombreux et certains d'entre eux comme les éléments de traces nécessitent des analyses pour leur détermination. Dans la plupart des études sur les eaux destinées à la consommation humaine, seules les éléments majeurs (ions majeurs) sont pris en compte. Pour ce qui est de cette étude, les chlorures seront pris en considération en ce qui concerne l'anion majeur.

Le chlore et ces dérivés occupent une place importante dans plusieurs domaines industriels ainsi qu'en hygiène et santé. Ils sont nécessaires à de nombreuses formes de vie et les statistiques montrent qu'environ 60% des activités chimiques font appel de façon directe ou indirecte au chlore et à ces dérivés. Ils sont utilisés comme matière première dans la fabrication de plus de 10 000 produits. Cette utilisation importante dans l'industrie chimique est consolidée par le fait que le chlore est le vingtième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il existe dans la nature généralement sous forme des chlorures comme dans l'eau de mer qui contient environ 35g de sels par litre dont 27g de chlorures de sodium.

I.2. Origine et propriétés physico-chimiques des chlorures

L'ion chlorure Cl^- : c'est un atome de chlore chargé d'un électron supplémentaire, il manifeste généralement un fort caractère électro-négatif, c'est-à-dire une tendance marquée à lui arracher un électron pour former des ions Cl^- , c'est un élément chimique de la famille des halogènes, possède des caractéristiques différentes de celles des autres éléments, il n'est pas adsorbé par les formations géologiques, ne se combine pas facilement avec les éléments chimiques et reste très mobile. Il constitue un bon indicateur de la pollution.

Les propriétés physicochimiques des chlorures sont :

Numéro atomique	17
Masse atomique	35,453 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	3,0
Masse volumique	3,21.10 ⁻³ g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	-101 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,184 (-2) nm 0,029 (+6)

Les chlorures peuvent avoir plusieurs origines et sources :

I.2.1. Présence dans l'environnement

Les sels contiennent par définition, un atome de chlore sous forme anionique (l'ion Cl⁻) pouvant être associé à divers cations. On trouve donc tous les sels contenant du chlore, dont principalement le chlorure de sodium (NaCl), mais aussi le chlorure d'hydrogène, HCl. Le HCl est un gaz qui, dissout dans l'eau, forme **l'acide chlorhydrique**, acide fort, corrosif et toxique. Et pourtant, l'acide chlorhydrique existe à l'état naturel : l'activité volcanique en dégage dans l'atmosphère, et nous en trouvons aussi dans notre estomac puisque c'est un des composants des sucs gastriques qui interviennent dans la digestion des aliments.

Certains chlorures toxiques :

- Chlorure de baryum pur dihydraté : Cristaux incolores. Formule : BaCl₂, 2H₂O
Risques : nocif par inhalation et en cas d'ingestion.
- Chlorure de mercure II pur (ou chlorure mercurique) : Poudre cristalline blanche, toxique. Formule : HgCl₂. Corrosif à l'état sublimé.
Risques : très toxique par inhalation, par contact avec la peau et en cas d'ingestion. Dangers d'effets cumulatifs.
- Chlorure de zinc anhydre pur : Cristaux blancs déliquescents. Formule : ZnCl₂.
Risques : provoques des brûlures.

I.2.2. Présence dans les eaux

Les chlorures Cl⁻ existent dans toutes les eaux à des concentrations très variables. L'origine de leurs présences dans les sources d'eau potable peuvent provenir de **l'activité humaine** (sources anthropiques) ou peut en être **naturelle**, et attribuée à :

- La dissolution des dépôts de sel, (*National Academy of Sciences, 1974*) ;
- L'épandage de sel sur les routes pour faire fondre la glace et la neige, (*Murray et al, 1976 ; Ralston, 1971*) ;
- Aux effluents des usines de produits chimiques, (*Little, A.D. 1971*) ;
- L'exploitation des puits de pétrole, (*Pettyjohn, W.A. 1971*) ;
- Aux eaux d'égouts, (*Pettyjohn, W.A. 1972*) ;
- L'écoulement des eaux d'irrigation, (*Bond, R.G. et al, 1973*) ;
- Aux eaux de lixiviation des déchets, (*Schneider, W.J. 1970*) ;

- Aux émanations volcaniques, aux embruns marins et à l'intrusion de l'eau de mer dans les zones côtières. (*Ottawa, 1977*) ;
- humains (en particulier l'urine).

Chacune de ces sources peut entraîner une contamination locale des eaux de surface et des eaux souterraines. L'ion chlorure est très mobile et finit par être transporté dans des bassins fermés ou vers les océans. (*Ottawa, 1977*).

I.3. Principales applications industrielles des chlorures et dérivés

Les chlorures sont des éléments très réactifs, que l'on rencontre facilement dans la nature. Les usines de traitement des eaux et d'eaux usées utilisent le chlore pour réduire la quantité de micro-organismes qui peuvent propager des maladies aux hommes dans l'eau (désinfection), ils sont largement répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl); ils représentent environ 0,05 % de la lithosphère, (*Ottawa (1977)*). Ce sont les océans qui contiennent de loin la plus grande quantité de chlorures dans l'environnement.

Parmi les autres applications industrielles des chlorures, on distingue :

- Comme **biocide**, pour tuer les **bactéries** et autres microbes, dont pour la potabilisation de l'eau (dichlore, eau de Javel...), traitement de l'eau des piscines. Le chlore a des propriétés rémanentes, ce qui signifie que son **action désinfectante** est valable sur tout le long du réseau de distribution d'eau. Ce produit est en outre décolorant et désodorisant ;
- Pour le blanchissement du **papier** : autrefois on utilisait du chlore gazeux mais ce procédé était très polluant. Il a été remplacé par un procédé employant du dioxyde de chlore en combinaison avec du **peroxyde d'hydrogène**.
- pour la production d'**antiseptiques**, de **colorants**, d'**insecticides**, de **peintures**, de produits pétroliers, des **plastiques** (comme le **PVC**), des **médicaments**, des textiles, des dissolvants, et de beaucoup d'autres produits de consommation ;
- La **chimie organique** emploie cet élément intensivement comme oxydant et dans la **substitution** parce que le chlore donne souvent beaucoup de propriétés désirées dans

un *composé organique* quand il est substitué à l'*hydrogène* (par exemple dans le *néoprène* un caoutchouc synthétique résistant aux *hydrocarbures*).

- Il existe d'autres emplois dans la production des chlorates, *chloroforme*, *tétrachlorure de carbone*, et dans l'extraction de *brome*.
- En *géomorphologie* et *paléosismologie*, l'isotope ^{36}Cl , créé par les rayons cosmiques, est utilisé pour la *datation par isotopes cosmogéniques* de surfaces ou la détermination de taux d'*érosion*.
- Le *Chlorure de magnésium*, l'un des composés du sel marin, nécessaire au fonctionnement de la plupart des organismes ;
- Le *chlorure d'aluminium* (AlCl_3), utilisé dans certains produits destinés à réduire la *transpiration* ou son odeur ;
- le chlorure de sodium est le sel le plus utilisé pour le *salage des routes*, destiné à lutter contre la formation ou persistance de *verglas* sur les *chaussées*.

I.4. Propriétés physiologiques des chlorures

Le chlore est indispensable à l'équilibre hydrique de l'organisme et il est présent naturellement à faible dose dans les eaux minérales. Cependant, une pollution industrielle peut l'enrichir accidentellement, jusqu'à des concentrations impropres à la consommation.

Le rôle biologique des anions a été moins étudié que celui des cations. L'apport de Cl^- est considéré comme normal ainsi qu'en témoigne le terme de sérum physiologique utilisé pour désigner le chlorure de sodium à 9g par litre.

➤ Besoins essentiels

Le chlorure est un élément essentiel et le principal anion extracellulaire du corps. Il s'agit d'un ion très mobile, qui traverse facilement les membranes cellulaires et qui assure une pression osmotique, un bilan hydrique et un équilibre acide-base appropriés.

Il y a peu de temps, on supposait encore que le rôle physiologique de l'ion chlorure était simplement celui d'un contre-ion passif. Au cours des dernières années, certaines études donnent toutefois à penser que l'ion chlorure joue peut-être un rôle plus actif et indépendant

dans la fonction rénale, (*Jaina*, 1980 ; *Toto*, 1984) dans la neurophysiologie (*Sackmann*, 1984) et dans l'alimentation. (*Honeyfield*, 1985).

Le rôle de l'ion chlorure est relativement mal connu bien qu'il s'agisse du principal anion "équilibrant" les cations sodium et potassium dans le milieu extracellulaire, sachant qu'avec le sodium et le potassium, il participe à la bonne répartition de l'eau dans le corps et contribue à équilibrer le pH dans l'organisme. Il participe aussi à la digestion, en se combinant avec les ions H^+ pour former de l'acide chlorhydrique déversé dans l'estomac. L'ion chlorure ainsi que divers autres anions, acides organiques, protéines, phosphate, sulfate, assurent la charge négative intracellulaire. L'augmentation de la concentration de Cl^- dans la cellule augmente sa polarisation et diminue son excitabilité. Des expérimentations animales laissent supposer que l'ion Cl^- joue un rôle dans la genèse de certains troubles de rythme cardiaque et que son remplacement partiel par du nitrate en perfusion aurait un rôle favorable.

A cause de vomissements et de diarrhées répétées, l'organisme peut perdre son chlore, provoquant alors des crampes musculaires et une grande fatigue.

Enfin, il contribue au transport du CO_2 dans le sang.

➤ Effets nocifs

On a avancé que le chlorure jouait un rôle dans l'hypertension sensible au sodium. (*Kurtz*, 1983, *Whitescarves*, 1984) Selon certaines indications, il semblerait que le sodium et le chlorure à la fois sont nécessaires pour exercer un effet hypertenseur. (*Ottawa*, 1983) En soi, le chlorure ne semble pas causer d'hypertension chez les rats (*Whiting*, 1986); chez des humains souffrant d'hypertension, on a pourtant noté que le chlorure était traité différemment par les globules rouges (*Zidek*, 1985) ; cependant, rien n'indique que des concentrations élevées de chlorure seraient plus toxiques que des concentrations élevées de sodium.

I.5. Impact des chlorures sur l'Environnement et la Santé

La pollution par les chlorures a longtemps représenté la cause principale de la dégradation de la qualité de l'eau. Les chlorures n'ont pas un impact direct sur les écosystèmes, organismes, bien et matériel, mais ils agissent par le biais du déplacement des équilibres physiologiques et physicochimiques régissant la stabilité des milieux, ce qui se traduit par le stress osmotique, la mobilisation de substances polluantes, la destruction des

sols et la corrosion par effet galvanique. Les chlorures sont de loin le sel le plus rejeté dans l'environnement.

Les chlorures ont diverses conséquences sur l'Environnement et la Santé :

I.5.1. Sur l'Environnement

Le chlore se dissout lorsqu'il est mélangé à l'eau. Il peut aussi s'extraire de l'eau et se retrouver dans l'air sous certaines conditions. La plupart des rejets directs de chlore dans l'environnement se font dans l'air et les eaux de surface. Une fois dans l'air ou dans l'eau, le chlore réagit avec d'autres produits chimiques. Il se combine avec des éléments inorganiques pour former des sels de chlorure et, avec des composés organiques pour former des produits organiques chlorés. Les plantes et les animaux ne sont pas susceptibles de stocker le chlore.

Cependant des études en laboratoire ont montré que l'exposition répétée au chlore dans l'air peut affecter le système immunitaire, le sang, le cœur et le système respiratoire des animaux. Le chlore provoque des dommages environnementaux à des concentrations très faibles et il est spécialement nocif pour les organismes vivant dans l'eau et le sol.

I.5.2. Sur la santé

Les effets du chlore sur la santé dépendent de la quantité de chlore présent, de la longueur et de la fréquence des expositions. Ils dépendent aussi de la santé de la personne ou des conditions environnementales lorsque l'exposition a lieu. Les risques sanitaires dus à la présence des chlorures dans les eaux et l'air sont :

Le chlore peut être absorbé par inhalation lorsqu'on respire de l'air contaminé ou par ingestion lorsqu'on consomme de l'eau ou de la nourriture contaminée. Il ne reste pas dans le corps du fait de sa réactivité.

➤ Les effets (aigus) à court terme

Problèmes respiratoires : L'exposition grave à de hautes concentrations de chlore peut mener à l'accumulation de fluide dans les poumons (oedème pulmonaire) et à un essoufflement sévère qui pourrait provoquer la mort s'il n'est pas soigné, c'est-à-dire après l'inhalation du chlore gazeux, les poumons peuvent être irrités, causant la toux et l'essoufflement.

Boire une solution chlorée peut causer des vomissements, de la nausée, et de l'irritation de la gorge et de l'estomac.

Le contact avec le chlore gazeux peut brûler et irriter sérieusement les yeux et la peau, avec la possibilité de causer des dégâts permanents. Les solutions chlorées (comme l'eau de Javel) peuvent dégager des vapeurs irritantes pour les yeux, le nez et la gorge. Les produits de blanchissement au chlore peuvent causer une irritation cutanée car la peau y est exposée.

Les personnes âgées, les fumeurs et les personnes avec des maladies pulmonaires chroniques courent un plus grand risque de connaître des problèmes respiratoires, à la suite d'une exposition aiguë au chlore.

➤ **Les effets à long terme (chroniques)**

L'exposition prolongée à des taux peu élevés de chlore gazeux pourrait être associée aux maladies de poumons (bronchite, essoufflement, possibilité des dégâts permanents) et à la corrosion des dents.

Aucun cancer ni aucun effet sur le système reproductif n'ont été signalés comme ayant résulté d'une exposition chronique au chlore.

I.6. Législation et normes de rejet

L'OMS recommande pour la teneur en chlorures dans une eau destinée à la consommation humaine (eau potable) une valeur guide de **250 mg/L** et ceci pour des considérations gustatives et des risques de corrosion des canalisations et des réservoirs. Les directives du Conseil des Communautés Européennes indiquent un niveau guide de **25 mg/L** et précisent que **200 mg/L** est la concentration approximative au-delà de laquelle des effets risquent de se produire. La réglementation Française fixe comme valeur limite **200 mg/L**. Cependant, en l'absence d'une quelconque réglementation Algérienne du point de vue normes ou valeurs guides, les résultats de notre étude seront confrontés aux valeurs guides retenues par l'OMS en matière d'eau potable. (**J. RODIER, 8^e édition**).

I.7. Les procédés d'élimination des chlorures

Face à des contraintes réglementaires de plus en plus sévères, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent être alors soumis à des traitements

spécifiques pour satisfaire aux normes de rejet édictées par la législation. Les industries sont contraintes de dépolluer leurs effluents en utilisant des techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses.

Néanmoins, la pleine compétition internationale entre les industries a entraîné une rationalisation des investissements afin de limiter les coûts de construction et surtout l'entretien et l'exploitation des installations de traitement. Parmi les solutions actuelles préconisées pour le traitement des eaux contaminées par les chlorures qui est de nos jours un sujet très important en matière de protection de l'environnement, la mise en place des procédés physicochimiques permettent de limiter cette pollution. Les chlorures peuvent être éliminés de diverses façons plus ou moins efficaces, nous citons :

- Les techniques membranaires : l'ultrafiltration et l'osmose inverse;
- Les techniques électromembranaires comme l'électrodialyse ;
- L'adsorption, l'échange ionique et la complexation.

I.7.1. Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de séparation de l'eau et des sels dissous en phase liquide par perméation à travers une membrane semi- perméable sous l'action de la pression (54 à 80 bars) (*Bruno, 1997*). , principalement appliquée au dessalement d'eau de mer.

Si on considère un système d'osmose inverse constitué de deux compartiments séparés par une membrane semi- sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigée de la solution diluée vers la solution concentrée. Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte, le flux d'eau va même s'annuler, cette pression est nommée la pression osmotique Π (en faisant l'hypothèse que la solution diluée est de l'eau pure).

Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène d'osmose inverse.

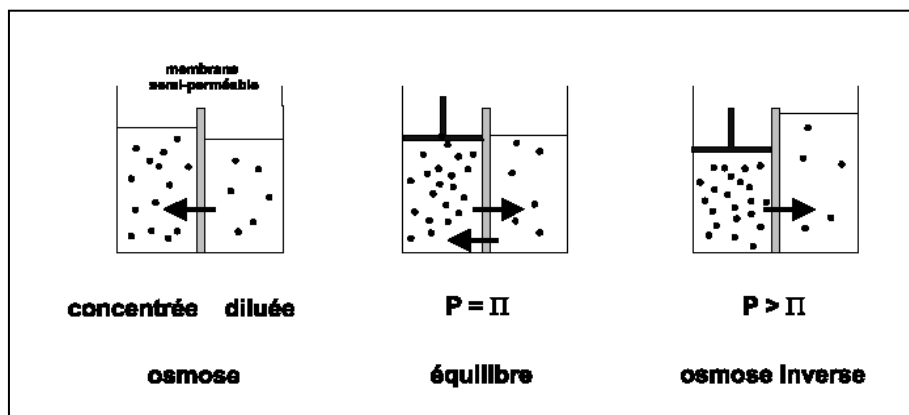


Figure I.1 : Principe de l'osmose inverse

I.7.2. Ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) repose sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm.

Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

L'UF fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 5 bars environ). L'écoulement de fluide à traiter est parallèle à la surface de la membrane et sous l'effet d'un gradient de pression hydraulique, le solvant et les éléments de faible masse moléculaire que contient la solution sont filtrés. Valérie J. V. 1999.

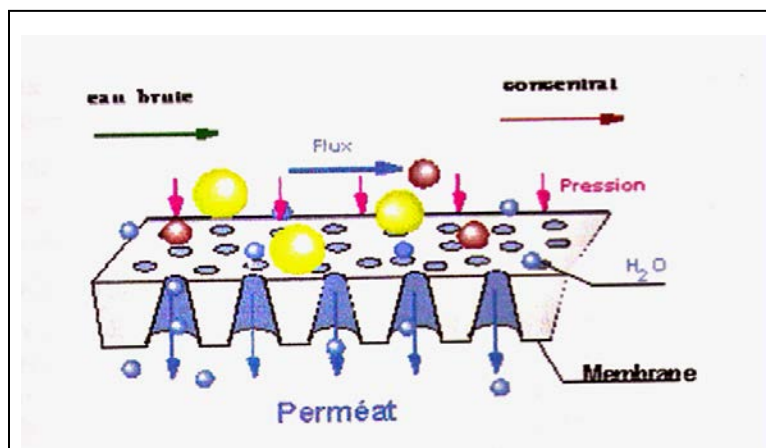


Figure I.2 : Principe général de l'ultrafiltration.

I.7.3. Techniques électromembranaires

Electrodialyse

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. L'électrodialyse (*Héctor, 2006*) est l'un de ces procédés. Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives, sous l'influence d'un champ électrique.

Ce procédé utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparants les membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Une cellule d'électrodialyse est constituée d'une membrane cationique délimitant deux compartiments entre deux membranes anioniques. Dans l'un des compartiments circule la solution à appauvrir, dans l'autre la solution à enrichir. Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique, et seuls les cations traversent une membrane cationique.

L'utilisation de techniques membranaires comme l'osmose inverse ou l'ultrafiltration permet d'obtenir une concentration en polluants très faible mais nécessitent un prétraitement de l'eau à traiter et pose des problèmes de régénération.

I.7.4. Adsorption

L'adsorption ou l'échange d'ions (*A.U. Bae et al, 2002*), est une méthode simple qui consiste à fixer à la surface d'un matériau une substance en suivant un processus physique ou chimique. Son adoption et son usage comme procédé de recyclage et de valorisation sont gouvernés par plusieurs facteurs. Cette méthode ne nécessite pas l'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution. L'adsorption ou l'échange ionique semble être le procédé le plus rentable sur les plans économique et technique.

I.8. Conclusion

A la lumière des informations récoltées et présentées précédemment, on constate que les chlorures sont présents naturellement dans l'environnement (air, eau et sol) à des concentrations relativement faibles. Malheureusement, l'homme est responsable de

l'augmentation de la quantité des chlorures dans la nature par ses actions (agriculture intensive,.....) jusqu'à atteindre des seuils de nuisances.

Dans un souci de préservation de la qualité des eaux naturelles, il convient de s'attacher dans un premier lieu à la réduction des apports des substances chlorées et à la diminuer l'impact des rejets d'eaux urbaines dans le milieu naturel en apportant des solutions de traitement efficaces et écologiques.

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre II : Adsorption

II. Adsorption

II.1. Introduction

La technologie de séparation par adsorption est devenue une véritable technologie de séparation, lors de la dernière décennie, dans le traitement des eaux. En effet, l'adsorption est un phénomène de surface universel, largement utilisé pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans les domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques aux applications environnementales et pharmaceutiques (*Sun et Meunier., 1998*). Son adoption et son usage comme procédé de recyclage et de valorisation est gouvernée par plusieurs facteurs :

- la possibilité d'obtenir des économies d'énergie importantes. La séparation peut être réalisée à température ambiante et par conséquent l'énergie de chauffe est économisée.
- cette méthode ne nécessite pas l'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution.

II.2. Définition

C'est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Le support solide qui est le siège de cette adsorption, est appelé adsorbant tandis que le composé fixé est appelé adsorbat.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique (*W.J.Masschelein, 1997*).

II.3. Différents types d'adsorption

La nature de liens entre l'adsorbant et l'adsorbat, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

II.3.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du

même ordre que les forces de Van der Waals (*Ruthven, 1984*). Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 kJ/mol. Cette énergie est de l'ordre de celle des processus pour lesquels domine la diffusion.

Aucune énergie d'activation n'intervient mais des forces électrostatiques peuvent s'immiscer (*W.J.Masschelein, 1997*).

Ce type d'adsorption se caractérise par (*E.Koller, 2002*) :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, de la concentration et de la pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Une réversibilité relativement facile (car l'énergie mise en jeu est faible) et une absence de spécificité.

II.3.2. Chimisorption

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalents, mais elles peuvent être légèrement polarisées. Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physisorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'aux températures encore plus élevées (*Chitour, 1992*).

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption est comparable aux chaleurs de réaction (40 à 100 kJ/mole), environ 10 fois supérieures celles de l'adsorption physique ;
- La non réversibilité ;

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

II.4. Domaines d'utilisation de l'adsorption

L'adsorption offre toutes les possibilités et les solutions prouvées pour résoudre les problèmes spécifiques de chaque type d'industrie. En pratique elle est utilisée dans les cas suivants :

- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industries textiles ;
- Raffinage des produits pétroliers ;
- Récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- Décoloration des liquides...etc.

II.5. Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption en solution, les plus importants sont :

- La nature de l'adsorbant (la surface spécifique et la polarité de l'adsorbant) ;
- La nature de l'adsorbat ;
- Paramètres physicochimiques.
- Présence de co-adsorbant.

II.6. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels (*Liberti (1987)*), en particuliers 5 phases peuvent être distinguées :

- Première étape : Transfert de l'adsorbat du sein de la solution vers le film entourant l'adsorbant, cette étape peut être négligée sous l'effet d'une bonne agitation ;
- Deuxième étape : Transfert diffusionnel de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant .cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse externe k_f ;
- Troisième étape : La diffusion de l'adsorbat dans l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :
 - Soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse D_p ;

- Soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Cette migration est caractérisée par le coefficient de diffusion superficielle D_s .
- Lorsque des liaisons chimiques existent entre les ions échangés et les groupements fonctionnels de l'adsorbant, les réactions de dissociation et de formation des complexes se produisent avec une vitesse finie qui peut limiter la vitesse globale de l'échange. Cette étape est caractérisée par une constante de vitesse K .

II.7. Equilibre d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbant/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbant fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption (*Chitour, 1992*). Nous développerons ci-après les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des chlorures. On distingue :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin Radushkevich) ;
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et Radke-Prausnitz).

II.7.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres

II.7.1.1. Isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (*Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909*) est le plus communément utilisé, qui contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites. L'isotherme est décrite par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^n \quad (\text{II.1})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{II.2})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_f + \left(\frac{n-1}{n}\right) (\log q_e) \quad (\text{II.3})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg/l et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$. En accord avec *Hasley (1952)*, la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est donnée par:

$$K_f = \frac{q_m}{C_o^n}$$

Avec :

K_f et n constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbé et déduites expérimentalement à une température donnée. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que :

- Lorsque $0,1 < n < 1$ l'adsorption est favorable.
- Lorsque $n \gg 1$ l'adsorption est plus importante (*Y. Vijava et al., 2008 ; KathiKcyam et al., 2005 ; Chabani et al., 2005*).
- Lorsque $n=1$, il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide (*Kaichouh et al, 2004*).
- Lorsque $n=0$ l'adsorption est irréversible (*Qin et al, 2006*).

II.7.1.2. Isotherme de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (*Langmuir, 1918*). Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
- q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g) ;
- C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L) ;

b : constante de Langmuir (L/g).

Des transformations de l'équation (II.4) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (ex : *Hamdaoui et Naffrechoux, 2007*), deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{b \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \text{« Langmuir I »} \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{b \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{« Langmuir II »} \quad (\text{II.6})$$

Les caractéristiques essentielles des isothermes qui obéissent au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_L (*W.T.Sai et al., 2003*) donnée par l'équation (II.7) :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II.7})$$

Où :

b : Constante de Langmuir (L/mg)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

Cette constante décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est :

- Défavorable pour $R_L > 1$.
- Linéaire pour $R_L = 1$.
- Favorable pour $0 < R_L < 1$.
- Irréversible pour $R_L = 0$.

II.7.1.3. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (cité par *Kennedy et al., 2007*) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta e^2) \quad (\text{II.8})$$

La forme linéaire de l'équation de D-R est :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \beta e^2 \quad (\text{II.9})$$

q_{mDR} , capacité maximum d'adsorption dans les micropores

$$\beta, \text{ constante reliée à l'énergie d'adsorption par : } E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}}$$

$$e, \text{ est le potentiel de Polanyi : } e = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

R : constante des gaz parfaits

T : température (K).

Le tracé de $\ln(q_e)$ vs $[\ln(1+1/C_e)]^2$ permet d'atteindre q_{mDR} et E. Sachant que :

- Une valeur de E inférieure à 8 kJ/mole indique une physisorption.
- Une valeur de E comprise entre 8 et 16 kJ/moles indique une chimisorption (*Saeed 2003*).

II.7.1.3. Isotherme de Tempkin

L'isotherme de Tempkin est basée sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de la saturation de la surface. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer par l'existence de quelques interactions indirectes entre les molécules adsorbées. L'équation la plus couramment utilisée est (*Temkin et Pyzhev, 1940*)

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T \cdot C_E) \quad (\text{II.10})$$

R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹ et T en K

ΔQ , variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹)

K_T , constante de Temkin (en L.mg⁻¹)

$B_T = q_m RT/\Delta Q$

Le tracé q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

II.7.1.4. Isotherme d'Elovich

Le modèle d'Elovich (*Elovich et Larinov, 1962*) est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multi-couches. Il est exprimé par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{II.11})$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{II.12})$$

K_E , constante d'*Elovich* (en L/mg)

Le tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e permet d'atteindre q_m et K_E .

II.7.2. Modèles mono-soluté à trois paramètres

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich, il a été choisi, dans ce travail bibliographique, de symboliser les trois paramètres par : « q_m », « K_L » et « n », d'une part, en raison de l'incapacité des modèles à deux paramètres à couvrir une large gamme de concentration, et d'une autre part pour simplifier la comparaison entre les différents modèles. Certaines revues de synthèse bibliographiques l'ont d'ailleurs également préconisé (*Hinz, 2001 ; Limousin et al., 2007*).

II.7.2.1. Isotherme de Redlich- Peterson (1959)

C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentrations (ex. : *Hinz, 2001 ; Choy et al., 2004 ; Ozkaya, 2006 ; Srivastava et al., 2006 ; Karadag, 2007 ; Limousin et al., 2007 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007b ; Ncibi, 2007 ; Kumar et al., 2007 ; Gimbert et al., 2008 ; Sing et al., 2008*). C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale (*Redlich et Peterson, 1959*), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est donnée par l'équation II.14 : (*Srivastava et al., 2006, Kumar et al., 2007, Ncibi, 2007 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007b*) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e}{1 + b(C_e)^n} \quad (\text{II.13})$$

Avec : b, q_m, n, constantes de Redlich-Peterson.

n, coefficient (de type “n” de Freundlich) compris entre 0 et 1.

Sachant que : lorsque n = 1 : l'équation (II.14) se réduit à l'isotherme de Langmuir et

lorsque n = 0 : l'équation (II.14) se réduit à l'isotherme de Freundlich.

II.7.2.2. Isotherme Radke-Prausnitz

D'après *Hamdaoui et Naffrechoux (2007b)*, ce modèle (*Radke et Prausnitz, 1972*) est de forme comparable à celle citée précédemment. Si on assimile les constantes de *Radke-Prausnitz* à q_m, b et n, afin de permettre une meilleure comparaison avec les autres modèles, l'isotherme de Radke-Prausnitz est exprimée par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e}{(1 + b C_e)^n} \quad (\text{II.14})$$

II.7.2.3. Isotherme Langmuir-Freundlich

Comme un autre modèle monosoluté à trois paramètres, l'expression dite de « Langmuir Freundlich », est également citée (ex. : *Hinz, 2000 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007b*). Elle est de la forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(b C_e)^n}{1 + (b C_e)^n} \quad (\text{II.15})$$

II.7.2.4. Isotherme de Sips

Le modèle de Sips (*Sips, 1948*) est quant à lui peu cité (ex. : *JIN et ROW, 2005 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007b*), parfois sous l'appellation « *Koble-Corrigan* » (ex. : *Karadag, 2007*). Il est de la forme suivante et est généralement mieux validé quand n > 1 :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b q_m C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (\text{II.16})$$

Le tableau (II.1) récapitule les différents modèles d'isotherme (monosoluté) et leurs expressions linéaires. Dans ce tableau, la symbolisation des modèles à trois paramètres a été uniformisée en désignant la constante d'équilibre et la capacité d'adsorption par « b » et « q_m » respectivement (comme dans l'isotherme de Langmuir) et l'exposant par « n » (comme dans l'isotherme de Freundlich).

Tableau VII.6 : Valeurs des paramètres d'isothermes d'adsorption (à 2 paramètres) de l'adsorption des chlorures.

Modèles	Freundlich (forme I)		Langmuir (forme II)		Temkin		Elovich		Dubinin- Radushkevich (DR)	
	Sites A*	Sites B**	sites A*	sites B**	sites A*	sites B**	sites A*	sites B**	sites A*	sites B**
K_F (en mg⁽¹⁻ⁿ⁾ Lⁿ/g) mode linéaire mode non linéaire	1,29.10 ⁻⁶ 2.10 ⁻⁵ ± 0,00002	58600,32 154,75 ± 60,70319								
n mode linéaire mode non linéaire	0,47 0,33 ± 0,1805	2,98 3,37 ± 0,05424								
b (L.mg/l) mode linéaire mode non linéaire			na 1,349.10 ⁻⁹ ±0,00205	0,002 2,3.10 ⁻⁴ ±3,8.10 ⁻⁴						
R_L			na	0,12≤R _L ≤ 0,35						
K_T (L.mg/l) mode linéaire mode non linéaire					0,0095	0,026				
K_E (L.mg/l) mode linéaire mode non linéaire							na	0,0118		
ΔQ (kJ/mol)					9,24	11,04				
E(kJ/mol) mode linéaire mode non linéaire									0,018 na	0,0081 0,0056±0,0009
q_m ou q_{mDR}(DR) (mg/g) mode linéaire mode non linéaire									442	1471

II.8. Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistances externe et interne opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externes et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale de l'adsorption (**Kannan et Sundaram**, 2001 ; **Mohan et coll.**, 2002 ; **Vasanth Kumar et coll.**, 2005). Cette vitesse globale est régie par :

- La concentration du soluté à adsorber ;
- L'agitation du système ;
- Le nombre de sites disponibles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbant (porosité, surface spécifique).

Il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique et de mettre en évidence le nombre d'étapes qui interviennent dans le processus d'adsorption.

II.8.1. Application des modèles « réaction de surface »

II.8.1.1. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption

La détermination de la vitesse d'adsorption avec laquelle se fixe un soluté pour un système donné est probablement le facteur le plus important à étudier et à modéliser, pour la mise en oeuvre d'un adsorbant **Ho (2006)**.

Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption, de nombreux modèles pour la cinétique chimique sont proposés dans la littérature. Certains de ces modèles décrivent l'ordre de la réaction en se basant sur la capacité de l'adsorbant, tels que : l'équation du premier ordre de **Lagergren (1898)**, le modèle du second ordre de **Ho (1998)**.

II.8.1.1.1. modèle pseudo premier ordre

L'expression de pseudo-premier ordre, toujours citée, est de la forme (**LAGERGREIN,1898**) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.18})$$

Après l'application des conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ at $t = t$,

l'équation (II.18) devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : quantité du soluté adsorbée au temps t (mg/g) ;

t : temps (min) ;

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).

II.8.1.1.2. modèle pseudo second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre (*Blanchard et al., 1984, Ho et Mc Kay, 1998, 1999 et 2000 ; Kumar, 2007 ; Rudzinski et Plazinski, 2007*) :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.20})$$

L'intégration de l'équation (II.20) mène à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.21})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse du pseudo second ordre (g/mg .min).

Les quantités fixées en fonction du temps, pour les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre peuvent être exprimées en utilisant les équations (II.19) et (I.21) respectivement, sous les formes non linéaires suivantes :

$$q_t = q_e \left(1 - \mathbf{10}^{\left(-\frac{k_1 t}{2.3} \right)} \right) \quad (\text{II.22})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{II.23})$$

II.8.1.1.3. modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface énergiquement hétérogène (*Chien et Clayton, 1980*), (*Zhang et Stanforth, 2005*). La présence des groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant implique l'existence d'interactions entre le soluté et l'adsorbant (*Tseng, R.L. et Tseng S.K., 2006*). Le phénomène est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = a_{el} \exp(-b_{el} \cdot q_t) \quad (\text{II.24})$$

Teng et Hsieh, 1999, ont déduit que les constantes (a_{el}) et (b_{el}) sont respectivement attribuées à la vitesse de chimisorption.

Avec :

(a_{el}) : vitesse initiale d'adsorption (mg/g min) ;

(b_{el}) : constante relative au nombre de sites disponible en (g/mg).

La forme intégrée de l'équation (II.24) par l'application des conditions aux limites ($q = 0$ à $t = 0$) et ($q = q_t$ à $t = t$), peut être écrite sous la forme :

$$q_t = \frac{\text{Ln}(a_{el} b_{el})}{b_{el}} + \frac{1}{b_{el}} \text{Ln} t \quad (\text{II.25})$$

La vitesse initiale d'adsorption est déterminée graphiquement en portant q_t en fonction de $\text{Ln}(t)$.

II.8.2. Application des modèles « de transfert de matière »

II.8.2.1. Application des modèles « diffusion externe »

Le transfert de matière par diffusion à travers une barrière a été quantifié par Fick dès 1855 (*Kiil et Dam-Johansen, 2003*). Sous l'effet de l'agitation, la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée. Le transfert de masse externe sera donc limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule. Cependant des hypothèses simplificatrices doivent être prises en considération telles que :

- La concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$;
- L'épaisseur de la couche limite est constante ;

- La diffusion intraparticulaire est négligeable ;
- Le gradient de la concentration est constant et, est proportionnel à l'écart entre les concentrations de la solution homogène et de la solution à l'interface liquide –solide. *Spahn et schlunder , 1975*, ont établi l'expression mathématique (II.26) décrivant le transfert de matière à travers le film liquide.

$$\frac{dC}{dt} = -K_f \frac{A}{V} (C - C_s) \quad (\text{II.26})$$

Avec :

C : Concentration du soluté dans la solution au temps t (mg/L) ;

C_s : Concentration du soluté à la surface de la particule (mg/L) ;

K_f : Coefficient de transfert de matière externe (m/s) ;

A : Surface spécifique de la particule (m^2).

La forme intégrée de l'équation est (II.26) :

$$\text{Ln} \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = K_f \left(\frac{A}{V} \right) t = K' t \quad (\text{II.27})$$

Un simple tracé de $\ln [(C_0 - C_e) / (C_t - C_e)]$ en fonction du temps de réaction permet de connaître le coefficient $K_f \frac{A}{V}$ et devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

Dans le cas des particules sphériques le rapport $\frac{A}{V}$ vaut $\frac{6m}{d_p v \rho_p}$.

Avec :

m : La masse du solide adsorbant (kg) ;

v : Volume de la solution (m^3) ;

d_p : Diamètre moyen des particules (m) ;

ρ_p : Masse volumique des grains de l'adsorbant (kg/m^3) ;

D'après *Furuzawa et Smith (1973)*, puis *McKay (1983)*, une expression similaire exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation suivante :

$$\ln \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right) - \left(\frac{A}{m_s K_L} \right) \right] = \frac{K_f S_s t}{A} + \ln A \quad (\text{II.28})$$

Avec :

$$A = \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L}$$

$m_s = m/V =$ concentration en adsorbant (mg/L).

K_L : constante de Langmuir (L/mg).

S_s : aire spécifique de l'adsorbant (en m^2/m^3).

K_f : coefficient de transfert externe (en m/min).

Cette étape est rarement déterminante, notamment quand le système expérimental est bien agité.

II.8.2.2. Application des modèles « diffusion intra- particulaire »

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur les travaux de *Weber et Morris (1963)* portant sur l'adsorption de composés organiques sur charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbant (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t_{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k).

Conformément aux travaux de WEBER et MORRIS (1963), l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement, y compris dans la bibliographie récente (ex. : *Srivastava et al. 2006* ; *Karadag, 2007* ; *Hameed, 2007*) par :

$$q = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{II.29})$$

Où

K_i : est le coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg/g.s}^{1/2}$).

C : la résistance au transfert.

II.8.2.3. Application du modèle Bangham

L'équation de Bangham peut être présentée sous sa forme linéaire suivante

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t C_s} \right) = \log \left(\frac{K_0 C_s}{2,303V} \right) + \alpha \log(t) \quad (\text{II.30})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/L).

V : volume de la solution (ml).

C_s : masse d'adsorbant par litre de solution (g/L).

q_t : quantité d'adsorbat adsorbée au temps t .

α (<1) et K_0 sont des constantes.

Cette équation est souvent utilisée pour mettre en évidence le nombre d'étapes intervenant lors de l'adsorption. La vérification de cette équation par un système donné implique que la cinétique est contrôlée par la diffusion interne (*Bilgili 2006*), dans le cas contraire, la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme prépondérant (*Yunus, 2006*).

II.9. Etude Thermodynamique de l'adsorption

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des paramètres thermodynamiques qu'on peut déterminer expérimentalement en s'appuyant sur des relations mathématiques tels que : l'énergie d'activation, l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° . Sachant que :

- La variation de l'énergie libre est le critère fondamental de spontanéité, la valeur négative de ΔG indique une réaction spontanée.
- La variation de l'entropie nous renseigne sur l'état du désordre à l'interface solide – liquide durant l'adsorption. Les valeurs positives de l'entropie ΔS° montrent l'irréversibilité du processus d'adsorption et révèlent l'augmentation du désordre à l'interface solide - liquide.
- La variation de l'enthalpie indique un processus d'adsorption exothermique si $\Delta H < 0$ et endothermique si $\Delta H > 0$.

II.9.1. Energie d'activation

Les constantes de vitesses sont employées pour déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation *d'Arrhenius* :

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.31})$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse de la réaction d'adsorption (2ème ordre) (g/min.mg).

E_a : Energie d'activation (kJ/mol).

R: Constante de gaz parfaits (8.314J/mol K).

T: Température de la solution (K).

La forme linéaire de l'équation d'Arrhenius est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{II.32})$$

Pour déterminer l'énergie d'activation, la méthode requiert donc d'obtenir une droite représentant la variation de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite est alors égale à la valeur de E_a .

II.9.2. Energie libre (ΔG^0), enthalpie (ΔH^0) et entropie (ΔS^0)

L'énergie libre d'activation (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie peuvent être calculées par l'équation suivante (*E.Oguz et al ., 2005*):

$$\ln k_D = \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \quad (\text{II.33})$$

Avec :

k_D : Coefficient de distribution (L/g) qui est exprimé par :

$$k_D = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m \cdot C_e} \quad (\text{II.34})$$

Où : C_0 : concentration initiale de polluant (mg/L).

C_e : concentration résiduelle de polluant à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (ml).

M : masse de l'adsorbant (g)

ΔS_{ads}^0 : entropie standard de l'adsorption (J/mol).

ΔH_{ads}° : enthalpie standard de l'adsorption (kJ/mol).

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

T : température de solution (K).

L'énergie d'activation de Gibbs, indiquant le degré de la spontanéité du processus d'adsorption, peut être écrite en terme d'entropie et d'enthalpie comme suit :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{II.35})$$

II.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un bref aperçu, sur l'adsorption qui constitue une alternative intéressante lorsqu'il s'agit de traiter des effluents aqueux ainsi que quelques éléments de théorie que nous avons jugé nécessaires pour aborder la partie expérimentale.

En effet, l'objectif de ce travail est l'étude de la faisabilité du traitement par adsorption des chlorures sur des tensioactifs, ces pourquoi, nous avons accordé une attention particulière à l'application de modèles classiques d'adsorption telles que les isothermes d'équilibre décrites par les équations (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich.....) et, les modèles cinétiques tels que : les transferts de masse externe et interne).

Ces modèles nous permettront d'expliquer d'une manière générale les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption des chlorures sur le tensioactif choisi dans cette étude.

Dans la suite de cette étude théorique, nous citerons un aperçu sur les tensioactifs et les principaux travaux antérieurs sur l'adsorption des chlorures.

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre III : Les Tensioactifs

III. Les Tensioactifs

III.1. Introduction

L'utilisation de l'ultrafiltration pour séparer les ions à partir des solutions est une voie très prometteuse pour le traitement des eaux. *Strathman (1980)*. Les ions présents en solution peuvent être liés par adsorption ou par complexation, sur des macromolécules, ou des micelles (Tensioactifs). Dans ce chapitre, nous abordons, d'après la littérature, une description générale des tensioactifs (classification, propriétés, structure, biodégradabilité), également la compréhension, d'un point de vue cinétique, les réactions d'échange entre les ions et les tensioactifs (*Ottewill R. H. 1984*).

III.2. Définition

Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est à dire ayant deux parties d'affinité différente. Une partie de la molécule, dite polaire, sera hydrophile, avec une affinité pour l'eau, et l'autre partie, dite apolaire, sera lipophile, ayant une affinité pour l'huile (au sens large). Cette dualité confère aux molécules tensioactives des propriétés uniques d'adsorption aux interfaces, ainsi que la capacité de former des agrégats en solutions, notamment dans l'eau. Grâce à ces propriétés les tensioactifs sont utilisés comme détergents, émulsifiants, lubrifiants dans divers domaines, comme le traitement des eaux, l'exploitation pétrolière et les formulations pharmaceutiques. (*Ottewill R. H. 1984*).

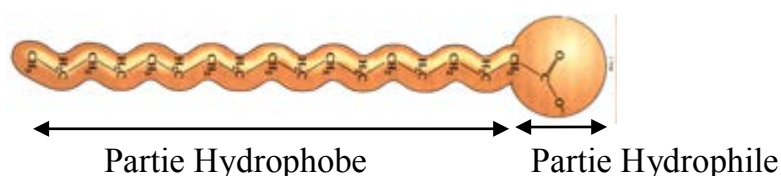


Figure III.1 : Schéma simplifié d'une molécule de tensioactive.

III.3. Classification

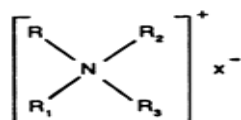
Les agents tensioactifs sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques.

III.3.1. Tensioactifs cationiques

Ces surfactifs possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire.

En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physicochimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement.

Les cationiques sont essentiellement des dérivés d'ammonium quaternaire ; ils peuvent être représentés par la forme générale :



Le cation est constitué par l'atome d'azote, portant la longue chaîne grasse R en C₁₂-C₁₈, et par ailleurs trois radicaux variables qui sont : ou l'hydrogène ou de s groupes alkylés ou cycliques, par exemple CH₃, C₂H₅, benzyle, pyridinium, etc. (*Savostianoff D. 1988*).

III.3.2. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin. Cette classe de surfactifs est la plus importante industriellement

III.3.3. Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylaminoacides et les bétaïnes. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides.

III.3.4. Tensioactifs non ioniques

Ces surfactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

III.4. Propriétés des tensioactifs

III.4.1. Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique (*Berthod 1983*). En effet, cette interface par définition sépare deux phases non miscibles ; les molécules sont attirées par cette surface ou elles peuvent minimiser leur énergie interne. La partie polaire de la molécule se place au contact de côté le plus polaire de l'interface et vice versa pour la partie apolaire du tensioactif. Ainsi à titre d'exemple, pour le mélange eau-solide, le tensioactif se disposera à l'interface de telle sorte que la tête hydrophile soit dans l'eau tandis que la tête hydrophobe fuit le contact avec la phase aqueuse en s'orientant vers le solide conformément à la figure 2.

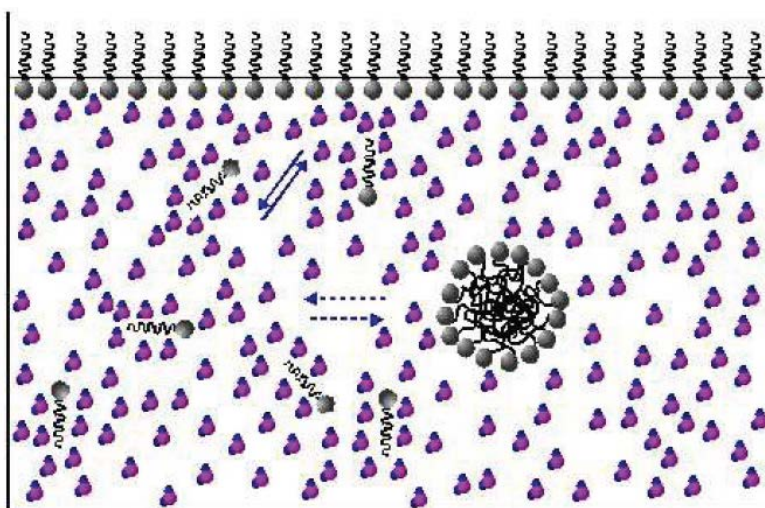


Figure III.2 : Orientation des molécules tensioactives à l'interface eau-solide.

Cette adsorption est responsable de la plupart des propriétés des tensioactifs :

- Stabilisation des émulsions et microémulsion (interface liquide –liquide) ;
- Utilisation comme agents mouillants et comme détergent (interface liquide –solide) ;
- Formation de bulles et de mousses (interface liquide-gaz).

III.4.2. Formation des micelles

En solution aqueuse, aux faibles concentrations et température, le tensioactif se comporte comme un électrolyte fort et se présente sous forme d'ions parfaitement dissociés. A une température et concentration suffisante, les ions tensioactifs (monomères) s'associent et forment des agrégats moléculaires organisés, fortement chargés positivement ou négativement. La concentration à laquelle le phénomène se produit est appelée « concentration micellaire critique » (CMC).

L'apparition des micelles au sein de solutions de tensioactifs, s'accompagne du changement de nombreuses propriétés physicochimiques de la solution comme la conductivité, la pression osmotique et la tension superficielle. Ces changements permettent de déterminer la valeur de la CMC du tensioactif (figure III .3)

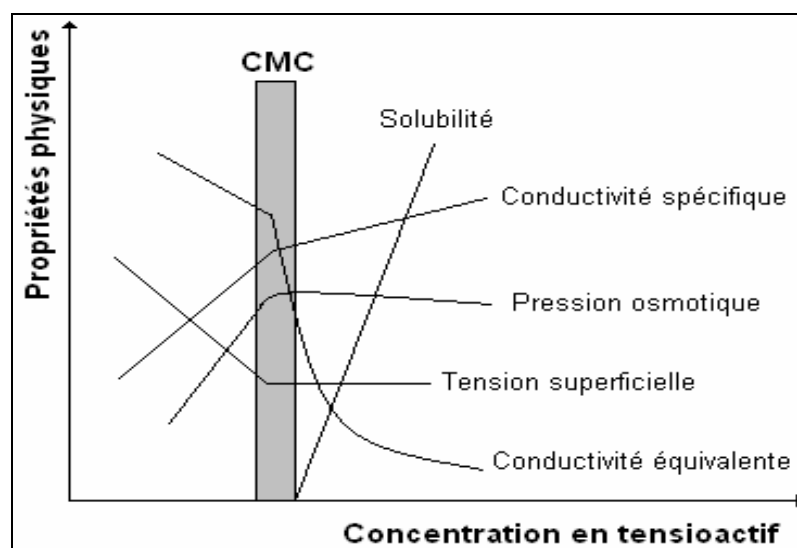


Figure III.3 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.

La cinétique de relaxation micellaire est associée à la fois à l'équilibre dynamique entre les monomères et les agrégats dans la solution (τ_1) (temps requis pour qu'un monomère soit attaché ou détaché d'une micelle) et au temps de vie micellaire (τ_2), comme le montre la Figure III-4. Ce dernier correspond au temps moyen que mettent les micelles à se couper et à se recombinaient continuellement pour maintenir un niveau constant de monomères en solution. En général, le temps de vie moyen d'un monomère dans une petite micelle est très court

(de 10^{-5} à 10^{-3} s) tandis que τ_2 varie typiquement entre 1ms et des dizaines de secondes selon le système (*Patist et coll., 2001*).

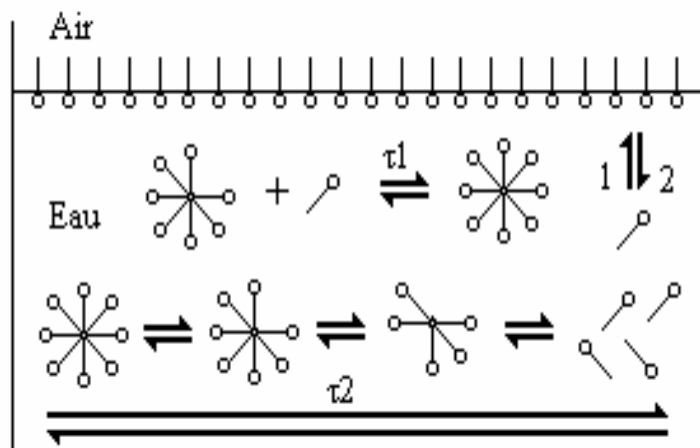


Figure III-4 : Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs.
(1) adsorption ; (2) désorption.

III.5. Structure de la micelle

III.5.1. Taille et forme des micelles

Une solution aqueuse micellaire est considérée comme un système à deux phases, la phase micellaire et la phase aqueuse. Lors de la formation des micelles, les parties lipophiles du surfactant s'associent entre elles, créent au cœur de celles-ci un milieu apolaire, permettant ainsi de dissoudre des composés organiques, insolubles ou peu solubles dans l'eau en milieu aqueux.

Au voisinage de la C.M.C, les techniques par diffusion de la lumière on montré que les micelles ont une forme sensiblement sphérique et que la dispersion est faible Le nombre d'agrégation moyen N (nombre de monomères par micelle) reste généralement compris entre 50 et 100 pour des températures voisines de 25°C . Différents facteurs peuvent influencer la taille des agrégats. Ainsi on observe une augmentation de N avec:

- la longueur de la partie hydrophobe pour les tensioactifs
- la taille et la polarisabilité du contre ion ;
- la force ionique du milieu.

Au contraire, N diminue lorsque la température augmente par suite de *l'agitation*. **Lindman B 1984**. Dans la représentation classique d'une micelle ionique, on distingue :

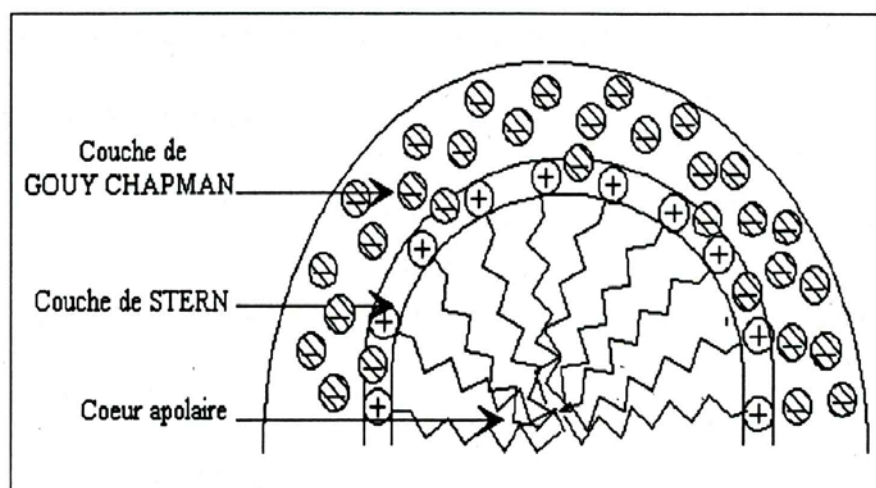


Figure III .5: Structure d'une micelle cationique.

- **Le cœur de la micelle** : est constitué des parties hydrophobes des molécules du tensioactif, sa nature non polaire lui permet de solubiliser des composés non polaires, le diamètre du cœur varie entre 2 à 6 nanomètres suivant le tensioactif, **Berthod 1983**.
- **la couche de Stern** : est constituée de têtes polaires anioniques ou cationiques et des contre-ions associés; cette couche a quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, mais elle est caractérisée par un champ électrique très intense dû au fait qu'il ya moins de contre ions que de têtes polaires. Cette couche détermine la charge électrique portée par la micelle.
- **La couche diffuse de Gouy-Chapman** : Son épaisseur, essentiellement fonction de la force ionique varie de quelques Angstrom à quelques dizaines de nanomètres. Elle est constituée par le volume de solution perturbée électriquement par la micelle, les ions de cette couche sont soumis aux interactions avec la surface de la micelle et à l'agitation. On a donc formation d'un nuage ionique entourant la micelle qui diminue au fur à mesure qu'on s'éloigne de la surface.

III.5.2. Morphologie des agrégats

Dépendant de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles, les tensioactifs s'auto-associent pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association). En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes

hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un co-tensioactif ajouté, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (bicouches), microémulsions (*Rosen et Dahanayake, 2000 ; Holmberg, 2002 ; Holmberg et coll., 2003*) (Figure III-6).

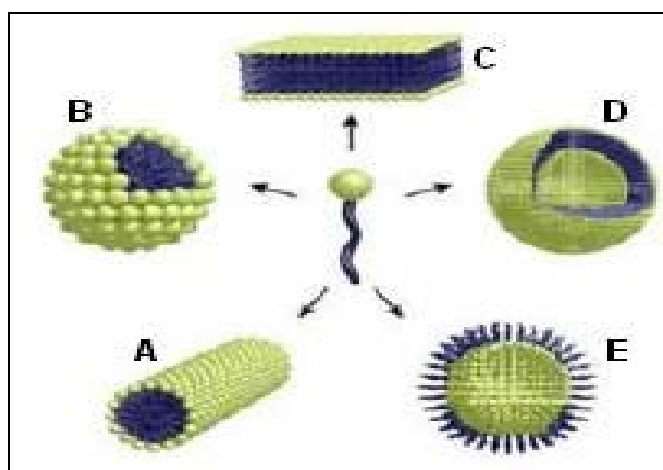


Figure III.6 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactifs. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse

III.6. Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases.

III.6.1. Point de Krafft

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs : il s'agit de la température en-dessous de laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la

solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température composition du binaire eau-tensioactif (Figure III.7). Dans de nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation.

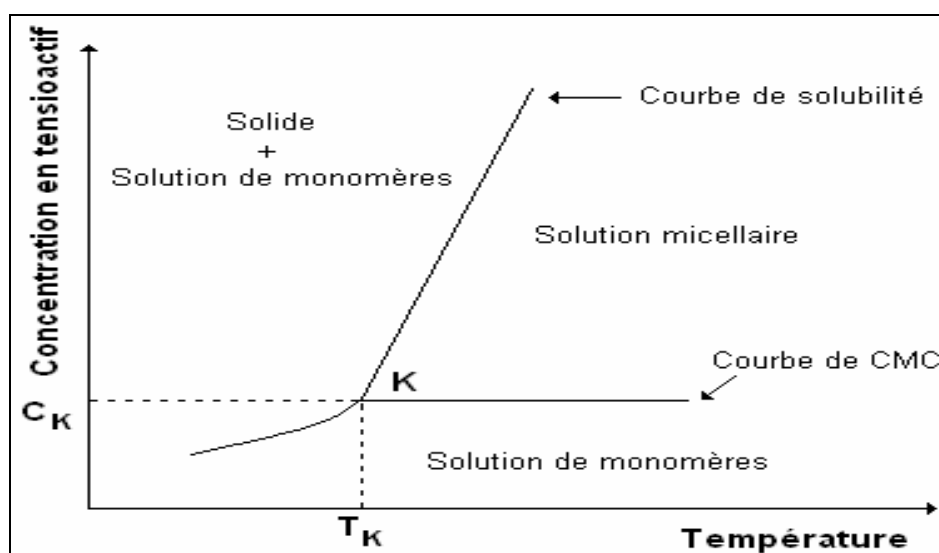


Figure III.7 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif.

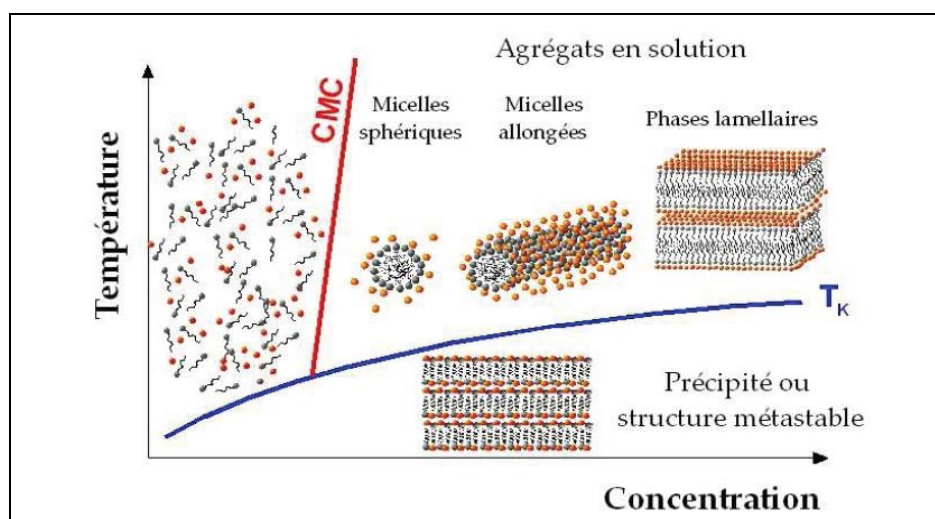


Figure III.8 : Etat d'agrégation d'un amphiphile en fonction de sa concentration et de la température.

III.7. Solubilisation

D'un point de vue analytique, l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes (*Mackay, 1987*). A l'échelle moléculaire, la solubilisation consiste en une dissolution spontanée d'une substance (solubilisé) grâce à des interactions réversibles (électrostatiques, hydrophobes et/ou liaisons hydrogène) avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope, thermodynamiquement stable, dans laquelle l'activité thermodynamique du solubilisé est réduite (*Rosen, 1989 ; Rosen et Dahanayake, 2000 ; Li et Chen, 2002*).

Les solutions micellaires permettent donc d'agir sur la distribution des solubilisés dans un système liquide car elles permettent, de plus, la concentration, la compartimentation et la localisation de ces substances. Des études ont été réalisées pour essayer de relier les sites de solubilisation dans la micelle à la nature et à la polarité de différents solubilisés (*Mackay, 1987 ; Bognolo, 1997 ; Rosen et Dahanayake, 2000 ; Maniasso, 2001*). Par la suite, *Li et Chen (2002)* ont mentionné que la cinétique de solubilisation est gouvernée habituellement soit par la diffusion soit par des propriétés interfaciales. La Figure III.7 illustre les différents sites de solubilisation :

- A) l'adsorption à la surface des micelles peut se produire avec des solubilisés (métalliques ou organiques) ;
- (B) les solubilisés, comme le phénol et l'o-nitroaniline, sont incorporés (généralement par des liaisons hydrogène) entre les chaînes d'oxyde d'éthylène des tensioactifs polyéthoxylés ;
- (C) certains solubilisés, sont incorporés dans la "palissade", entre les parties hydrophile et hydrophobe ;
- (D) enfin, les solubilisés non polaires sont incorporés dans le cœur des micelles.

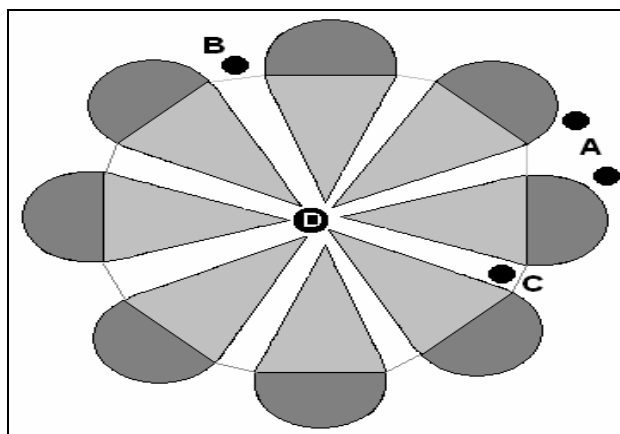


Figure III.9 : Localisation des solubilisés dans la micelle.

III.8. Biodégradabilité

Les tensioactifs sollicités dans des applications spécifiques doivent répondre aux normes de législation des produits chimiques et aux critères imposés par leur domaine d'application. Ils doivent également répondre aux impératifs de biodégradabilité et de toxicité. Face à une telle situation, des approches sont mises en oeuvre pour aboutir à une évaluation approfondie des risques encourus par l'utilisateur ou le consommateur ainsi que par l'environnement (*ASPA, 1990*).

Ces approches concernent les analyses physico-chimiques, avec notamment des tests toxicologiques (évaluant les divers effets du produit sur l'homme), écotoxicologiques (précisant le comportement et le devenir des produits dans l'environnement) et biologiques (déterminant l'efficacité et la sélectivité du produit vis-à-vis d'une culture microbienne). Il est indispensable de prendre en compte les contraintes techniques, mais aussi les normes législatives lorsqu'il s'agit de l'utilisation spécifique de tensioactifs.

En ce qui concerne, plus particulièrement, les possibilités de biodégradation des tensioactifs, on distingue deux stades :

- la biodégradation primaire, qui correspond à une biodégradation partielle de la structure moléculaire de la substance conduisant à la perte d'une ou de plusieurs propriétés caractéristiques ;

- la biodégradabilité ultime, qui correspond à une biodégradation complète de la structure moléculaire avec formation de dioxyde de carbone, d'eau, de dérivés minéraux, ou de constituants des micro-organismes.

Les agents tensioactifs, éventuellement présents dans des effluents industriels, ne doivent pas être tenus pour responsables de dégâts dans l'environnement. Les concentrations admises dans les rejets doivent respecter la législation en vigueur. Généralement, ces concentrations varient entre 0,01 et 0,1 mg/L (*ASPA, 1990*).

III.9. Conclusion

Les agents tensioactifs sont des produits d'utilisation croissante. C'est grâce aux nombreuses propriétés de ces substances (adsorption aux interfaces, micellisation, solubilisation.....) que leur emploi touche de nombreux procédés, cette mise au point bibliographique a montré une partie des connaissances acquises dans le domaine des tensioactifs. Nous avons pu déduire de cette recherche bibliographique, que les tensioactifs en plus de leurs propriétés d'adsorption et d'association (à l'origine, par exemple de la solubilisation micellaire sont aisément biodégradables et peu coûteux, c'est pourquoi leurs applications sont de plus en plus nombreuses pour des usages domestiques, collectifs et industriels variés (de la détergence aux opérations de Génie des Procédés) (*Bognolo, 1997*).

Partie I : Revue bibliographique

***Chapitre IV* : Travaux antérieurs sur l'adsorption
des chlorures**

IV. Travaux antérieurs sur l'adsorption des chlorures

IV.1. Introduction

L'adsorption ou électrosorption électrochimique des anions chlorures Cl^- sur des surfaces bien définies comme *électrode* a été longtemps utilisée et a donné de bons résultats. Cependant, il en demeure pas moins que ces électrodes présente des inconvénients du point de vue économique. Ceci a emmené divers chercheurs à trouver des matériaux adsorbants plus efficaces et plus économiques. Dans ce contexte, nous présentons la synthèses des principales études réalisées sur l'élimination des anions chlorures par adsorption :

IV.2. Électrosorption électrochimique

Les principaux travaux réalisés de *spectroscopie d'impédances électrochimique* qui permet d'obtenir des informations sur les mécanismes des réactions ayant lieu à l'interface électrochimique, ont été conduits par *B.M. Jovic et coll., (1995)* sur *l'Electrosorption* de Cl^- sur des surfaces en argent Ag de différentes orientations. Ces auteurs ont réalisé des essais sur trois faces différentes (*100*), (*111*), (*110*) d'électrode d'argent. Ils n'ont toutefois obtenus des résultats exploitables que sur la face (*111*). Ils sembleraient que l'adsorption des anions chlorures est rapide sur la face (*111*), cela provient fort probablement à des reconstructions qui se produisent sur $Ag(111)$ et qui conduisent à l'apparition de plusieurs sites cristallographique sur la surface d'électrode . L'étude cinétique a révélé que le *modèle de Langmuir* s'accorde bien avec les résultats expérimentaux, vu la formation d'une monocouche à la surface d'électrode d'argent.

Sur l'ensemble de ces observations sur l'adsorption des anions Cl^- sur une *électrode monocristalline d'or $Au(111)$* , *Zhichao shi et al., (1996)* ont montré à partir de mesures par chronocoulométrie et de considérations thermodynamiques qu'il était possible de déterminer les quantités de l'espèce adsorbée (Cl^-). L'analyse nécessitait la connaissances du point de charge nulle (PZC). Ces auteurs ont réalisé des mesures de courant lors de l'adsorption de Cl^- sur $Au(111)$ à différents potentiels. L'effet des différents paramètres a été étudié (*Energie de Gibbs, nombre d'électron, valence d'électrosorption*) et en particulier la capacité haute fréquence qui varie entre (*20 à 70 $\mu C cm^{-2}$*). Ils constatent que le *mécanisme* majeur d'adsorption *chlorures – surface* de l'électrode est de nature *chimisorption*.

D'après *A. Colics et al., (1997)*, l'Electrosorption des anions chlorures sur une *électrode monocristalline d'Aluminium* est significativement influencée par le pH de la solution. Ces chercheurs ont observé que ce paramètre est primordial à prendre en considération dans l'électrosorption. Ceci afin que la concentration superficielle des chlorures se réduit à la forme électrosorbée et que la charge de la capacité de haute fréquence au plan externe de Helmholtz soit presque exclusivement assuré par les ions du support. Soulignent que la valence d'électrosorption des ions chlorures (Cl^-) est très influencée.

L'étude *in-situ* et *ex-situ* de *L'Electrosorption* des anions Cl^- a été menée par *Bernd Wohlmann et al., (1998)* sur une *électrode monocristalline de cuivre d'orientation (111), Cu (111)*, en présence d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) par *Voltampérométrie*. Ces auteurs ont réalisé une série d'expériences, *in-situ* pour confirmer leurs résultats obtenus *ex-situ* (la spectroscopie infrarouge, la Microscopie à effet tunnel *STM*) et *ex-situ* pour fournir des quantifications des espèces adsorbées en surface (Spectroscopie *XPS*, la diffraction d'électrons lents). Ces chercheurs ont réalisé les premiers clichés de diffraction. A haut potentiel, avant tout dépôt, ils n'ont qu'une structure (1x1) caractéristique du substrat. Au potentiel de dépôt du premier pic, ils ont une structure ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) caractéristique du dépôt des anions Cl^- .

Nanhai Li et Jacek Lipkowski (2000) dans leur travail à partir des mesures chronocoulométrie et de considérations thermodynamiques sur *l'Electrosorption* ou *l'adsorption électrochimique* des anions Cl^- sur des surface *Pt d'orientation (111) (électrode monocristalline de platine d'orientation (111))*, qu'il était possible de déterminer les différentes quantités d'espèces adsorbées, directement au contact des atomes de l'électrode métallique, il y a généralement transfert partiel d'électrons, déplacement de l'espèce dans le champ électrique de la double couche, puis modification du nombre et/ou de l'orientation des molécules de solvant, nous pouvons définir pour une espèce donnée, un nombre équivalent d'électron intervenant lors de son électrosorption, ce nombre équivalent d'électron définit la valence d'électrosorption γ_1 (positive pour un cation et négative pour un anion), l'effet des différents paramètres a été étudié (*Energie de Gibbs, nombre d'électron, valence d'électrosorption*), les résultats obtenus lors des essais effectués ont révélé, que le chlorure forme un lien de sorption chimique avec le platine (*adsorption chimique*).

Une nouvelle approche a été faite par *Khalid R et coll., (2001)* dans leur travail sur l'adsorption électrochimique des anions Cl^- sur une électrode *Ag/AgCl*. Qui ont exploré la possibilité d'utilisation des *membranes échangeuses d'ions* pour ce qui est convenu d'appeler l'adsorption *électrochimique*, pour distinguer de l'adsorption *électrocinétique* ou des barrières passives étaient sollicitées. Ils ont montré que les résultats sont bien décrits par l'isotherme de Freundlich, l'équilibre est atteint au bout de **30 min**, que l'adsorption est dépendante du pH et favorisée par des pH acide (**pH=4**). Ils ajoutent que le mécanisme de sorption de Cl^- est régi par les réactions de surface des électrodes.

De leur part, *G. Beltramo et E. Santos (2003)* ont axé leurs travaux sur *l'électrosorption* de Cl^- sur une *électrode monocristalline de l'argent Ag(111)* par spectroscopie d'impédances électrochimique. La quantification des espèces adsorbées en surface a été déterminée par les méthodes in-situ et ex-situ (la Microscopie à effet tunnel *STM*, Spectroscopie *XPS*, la diffraction d'électrons lents). Les résultats obtenus montrent ils ont une structure (**1,38 X 1,38**) caractéristique du dépôt des anions Cl^- à la surface d'électrodes, la vitesse d'adsorption est contrôlée par le phénomène diffusiel avec prédominance du transfert de masse externe.

IV.3. Adsorption sur des matériaux synthétiques

Tomohito Kameda et al., (2003) se sont intéressés à l'élimination des anions chlorures par des *oxydes métalliques mixtes (oxydes polymétalliques)* à base de magnésium et d'aluminium (*magnesium-aluminum oxide*), ces oxydes ont été élaborés par calcination d'hydroxydes doubles lamellaires ou HDL (type hydrotalcite). Les résultats obtenus lors des essais effectués en batch ont révélé que l'adsorption des anions chlorures augmente avec la *concentration initiale* des chlorures, *la masse* de l'adsorbant et la *température*. De même, ils constatent, que l'optimum d'adsorption est obtenu à une température de **60°C** avec un rendement d'élimination de **98,2 %** et un temps de contact égale à **30 min**.

L'adsorption des anions chlorures a été menée par *N.I. Chubar et coll., (2005)* par l'utilisation d'une matrice inorganique : *des hydroxydes doubles lamellaires bimétalliques (LDH)* à base du fer et d'aluminium ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Les résultats obtenus ont montré

que le modèle de *Langmuir* ainsi que le modèle *cinétique* de *pseudo second ordre* s'accordent convenablement avec les résultats expérimentaux, que l'adsorption des anions chlorures est très dépendante du pH et que le taux d'élimination maximal est observé à **pH 4**.

Liang et al., (2009) ont étudié l'adsorption des anions chlorures sur des matériaux synthétiques par voie électrochimiques, *des hydroxydes doubles lamellaires bimétalliques (LDH)* avec l'anion intercalé NO_3 (*ZnAl-NO₃ LDH*) par la méthode d'échange anionique, qui ont montré que ces (*LDH*) sont de bons adsorbants pour la fixation des ions chlorures. En effet, l'étude de l'influence des divers paramètres (le temps de contact, la concentration en adsorbant et le pH) a permis de conclure que l'anion chlorures est extrait par les *LDH*, après un temps d'équilibre de **4 heures**, le rendement d'élimination atteint **64,2%**, pour un pH varie entre **5-8**, à une concentration initiale **100mg/L** en chlorures et une concentration en adsorbant de **1g/L**. Les données d'équilibres sont en bon accord avec *l'isotherme* linéaire de *Langmuir* avec une capacité maximale d'adsorption de **64,14 mg/g**. L'étude cinétique a révélé que le modèle de *pseudo second ordre* s'applique convenablement aux résultats et l'étude thermodynamique a montré que le processus est endothermique et spontané, trouvent aussi que l'énergie d'activation et de l'ordre **10.27 kJ/mol < 20 kJ/mol** prouve ainsi que *l'échange d'ion* est l'étape *déterminante* du procédé.

Les travaux réalisés par *Liang et coll., (2006)* ont porté sur l'adsorption des anions chlorures sur *des hydroxydes doubles lamellaires (CLDH) calcinés à 500°C*, avec l'anion intercalé CO_3 (*MgAl-CO₃ CLDH*) ou les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger les chlorures par l'intermédiaire de réaction d'échange. Ces auteurs affirment que ces *CLDH calcinés* étaient très efficaces dans l'élimination des *Cl*, l'effet des différents paramètres a été étudié, que les résultats sont bien décrits par l'isotherme de *Langmuir* et *Freundlich* et le modèle de *Langmuir* s'accorde le mieux avec les valeurs expérimentales, avec des capacités maximales d'adsorption de l'ordre de **149,5** et **168 mg/g** respectivement à une température de **30°C**, une concentration initiale **100mg/L** en chlorures, une dose d'adsorbant de **2g/L** et un temps de contact de 24 heures. Ils constatent également que la capacité d'adsorption diminue quand la température varie de **30 à 70°C**. Leurs résultats montrent que la cinétique d'élimination suit l'ordre deux. Par ailleurs, l'étude thermodynamique a révélé que le processus est de nature exothermique, indiquent que

l'énergie d'activation est de l'ordre **56.8 kJ/mol** et concluent que l'interaction entre les ions chlorures et CLDH est régit par **réaction de surface** et **la diffusion intraparticulaire**.

IV.4. Conclusion

Il ressort de cette revue bibliographique qu'il existe très peu de travaux relatifs à l'élimination des anions chlorures. Le plus souvent l'anion **Cl** est éliminé soit par des techniques membranaires soit par des procédés électrochimiques. D'autre part, récemment, les chercheurs ont montré que des résultats prometteurs ont été obtenus avec les hydroxydes doubles lamellaires (**LDH**) (des minéraux constitués des cations divalents et trivalents, et d'anions).

Dans ce présent travail nous avons choisi d'éliminer **l'anion Cl** par un tensioactif cationique **Cétrimide (CTABr)** car il présente des propriétés intéressantes d'échange anionique.

Dans ce qui suit, nous présentons la partie expérimentale ou seront abordés le matériel et méthodes utilisés ainsi que les résultats obtenus.

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

Chapitre V : Méthodes et matériel

V.1. Introduction

Différentes méthodes ont été appliquées dans l'élimination des chlorures contenus dans les eaux. Celles-ci incluent l'osmose inverse (*Bruno, 1997*), L'ultrafiltration (*Valérie J. V. 1999*), l'électrodialyse (*Hector, 2006*), l'échange d'ions et l'adsorption (*A.U. Bae et al, 2002*).

De nombreuses études effectuées sur différents adsorbants synthétiques ont confirmé le pouvoir de rétention des ions chlorures (*Liang et al., 2009 ; Liang et al., 2006 ; N.I.Chubar et al., 2005 ; Tomohito Kameda et al., 2004.....*). Les recherches répertoriées sont portées en grande partie sur l'adsorption des ions chlorures par voie électrochimique et électromembranaires (*V.A.Marichev, 2008 ; Khalid R. Temsamani, 2001 ; Nanhai Li et al., 2000.....*).

Dans le but de contribuer à l'élimination des chlorures contenus dans les eaux, nous avons réalisé deux études principales :

1. Adsorption des anions Cl⁻ sur des matériaux de nature végétale en procédant comme suit :
 - Choix de l'adsorbant : sélection du meilleur adsorbant des chlorures parmi les différents matériaux végétaux testés.
 - Examen de l'influence du lavage à l'eau distillée des adsorbants sur le rendement d'élimination des chlorures.
 - Etude de l'influence de l'activation chimique des adsorbants sur le rendement d'élimination
 - Etude de l'influence de la carbonisation des adsorbants sur le rendement d'élimination des chlorures.

2. Adsorption des anions Cl⁻ sur une macromolécule soluble : un tensioactif cationique, en examinant l'effet des conditions opératoires sur le pouvoir de complexation de ces ions.

V.2. Adsorption sur des matériaux végétaux

V.2.1. Choix de l'adsorbant

Au cours de cette étude, nous avons testé au départ la possibilité de certains adsorbants de nature végétale à savoir : les tiges de dattes, les écorces d'oranges, le marc de café à fixer les chlorures sur leurs surfaces, sachant que ces adsorbants ont été choisis pour leur disponibilité en Algérie et pour leur propriété de fixer les ions et les molécules en solution.

V.2.2. Essai d'adsorption

Avant de procéder aux essais d'adsorption en batch, les trois matériaux cités ci-dessus sont préalablement séchés à l'air libre puis dans l'étuve à 60°C. Par la suite ils sont broyés et tamisés.

Les expériences ont été réalisées en suspension agitée, dans un bécher de capacité d'un litre à l'intérieur duquel on introduit une masse appropriée de NaCl pour avoir une concentration donnée en chlorure et une quantité fixée de l'adsorbant. Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (figure V.1) à une température et pH constants pendant 120 min. Des prélèvements de la solution ont été effectués à des intervalles de temps réguliers. Les solutions prélevées ont été filtrées pour être analysées. Les concentrations résiduelles des chlorures sont déterminées par volumétrie en utilisant la méthode argentimétrique (Annexe I).



Figure V.1: Dispositif expérimental.

Le rendement d'élimination est calculé par la formule suivante

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Avec :

C_t : Concentration résiduelle de l'anion chlorures à l'instant t (mg/L)

C_0 : Concentration initiale de l'anion chlorures (mg/L).

Toutes les expériences ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

➤	Masse de l'adsorbant	3 g
➤	Concentration initiale de Cl^-	100 mg/L
➤	pH du milieu	6,8
➤	Volume de la solution	1L
➤	Vitesse d'agitation	250 tr/min
➤	Température	25 °C

V.2.3. Effet du lavage à l'eau du matériau sur l'adsorption des chlorures

Dans cette partie de l'étude, nous avons pensé à examiner, l'effet du lavage des matériaux adsorbants cités ci-dessus sur le rendement d'élimination. Le lavage des matériaux est effectué avec une eau distillée sous une agitation magnétique pendant 24h. L'ensemble est filtré puis séché dans une étuve à une température de 60°C pendant 24h. Les expériences sont effectuées dans les conditions opératoires citées précédemment.

V.2.4. Activation chimique des adsorbants

Elle consiste en l'imprégnation des adsorbants d'un agent chimique activant : l'acide phosphorique H_3PO_4 pendant un temps t.

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

➤	Masse de l'adsorbant	10 g
➤	Concentration initiale en agent activant	2mmol/L
➤	Température	100 °C
➤	Temps d'activation	1 heure

V.2.4.1. Mode opératoire

Dans un réacteur de 500 cm³, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, on introduit l'adsorbant séché, puis la solution de l'agent activant. Le mélange est alors chauffé jusqu'à 100 °C, la température est maintenue constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain marie. L'activation est en outre maintenue sous agitation constante. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C. L'adsorbant par la suite est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition totale des traces de l'agent activant et atteindre le pH de la solution de lavage. L'adsorbant est ensuite séché dans l'étuve à 105 °C, puis broyé et tamisé.

IV.2.5. Activation thermique des adsorbants

C'est une opération qui consiste en une dégradation thermique de l'adsorbant conduite sous atmosphère inerte. Lors de cette étape, l'adsorbant est introduit dans le four Carbolite afin qu'il puisse être carbonisé en absence d'oxygène à une température de 450 °C pendant 1 heure. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau bouillante jusqu'à un pH neutre, séché à l'étuve et conservé à l'abri de l'humidité afin de faciliter sa manipulation.

IV.2.6. Résultats et discussions

L'ensemble des résultats obtenus à la suite des différentes expérimentations pour les différents adsorbants testés, montre que l'adsorption des anions chlorures est insignifiante. Les diverses méthodes d'activation des adsorbants effectuées, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée des adsorbants utilisés, n'ont eu aucune influence sur les résultats déjà obtenus.

C'est ainsi que nous avons pensé à complexer les ions par des macromolécules solubles ayant des groupements fonctionnels appropriés. Ces macromolécules qui sont fortement chargées, vont alors se comporter comme des échangeurs d'ions hydrosolubles qui pourront être concentrés par ultrafiltration. Ces échangeurs sont susceptibles de complexer sélectivement certains ions seuls, ceux-ci seront concentrés et une purification de la solution pourra alors être réalisée. C'est ainsi que la méthode de complexation par un tensioactif a été entreprise pour la suite de ce travail de recherche. Le principe de ce procédé repose en fait sur le couplage d'une complexation d'ions chlorures par une macromolécule et une séparation du complexe formé par une membrane d'ultrafiltration.

V.3. Adsorption sur un tensioactif cationique

V.3.1. Introduction

Dans ce qui va suivre, nous allons décrire brièvement, le tensioactif utilisé comme adsorbant ainsi que les autres produits utilisés au cours de nos expérimentations : le sel, le solvant.... La méthode de préparation des solutions avant leur ultrafiltration, la méthode d'analyse ainsi que l'entretien de membrane utilisée seront également évoqués.

V.3.2. Produits utilisés

- **Tensioactif**

- **Choix de l'adsorbant**

La mise en œuvre du procédé de complexation des chlorures par un tensioactif exige le choix d'un tensioactif adéquat pour piéger les anions Cl^- , c'est pour cette raison qu'un tensioactif cationique a été choisi, en particulier le « *Cétrimide* ». C'est une molécule stable qui n'évolue pas dans le temps, non toxique. Elle possède des groupements fortement hydrophiles, chargés positivement. A la concentration micellaire critique, il se forme des agrégats de taille suffisante pour être retenus par une membrane d'ultrafiltration, susceptibles d'échanger leur contre ions par ceux présents en solution.

- **Caractéristiques physico-chimiques du Cétrimide**

L'agent tensioactif que nous avons utilisé est un surfactif fabriqué par la société **FLUKA** pur à 98%. Ce produit est plus connu sous le nom de **CTABr** (Cétrimide), Le CTABr est un surfactif cationique, il appartient à la famille des amines, c'est un ammonium quaternaire. Il est caractérisé par sa longue chaîne carbonée hydrophobe en C_{14} et par son groupement hydrophile : $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, il est très utilisé dans les formulations cosmétiques et pharmaceutiques à une concentration massique de 50% selon (**Row, 2009**).

Certaines propriétés de ce tensioactif sont regroupées dans le tableau (V.1) :

Tableau V.1 : quelques caractéristiques physico-chimiques du Cétrimide (**Row, 2009**).

<i>Structure du Cétrimide</i>	
<i>Désignation chimique</i>	Tetradecyltrimethylammonium bromide
<i>Poids moléculaire</i>	336,40 g/mol
<i>Formule chimique</i>	C ₁₇ H ₃₈ BrN
<i>Aspect</i>	Poudre blanche à blanc crème, avec une odeur faible mais caractéristique et un goût amer savonneux
<i>Tension superficielle</i>	35mN/m à une concentration de 0,3 µg/ml à 25 °C
<i>Concentration micellaire critique</i> <i>CMC (mmol/L)</i>	3,08 mmol/L
<i>Température du kraft (°C)</i>	20 °C

- **Polluant** : Nous avons utilisé comme source de pollution de l'anion chlorure, le chlorure de sodium NaCl (BIOCHEM Chemopharma pur à 99,5%).
- **Solvant** : La mise en solutions des produits précédents a été réalisée dans de l'eau distillée de conductivité 5µs/cm à 25 °C.

V.3.3. Membrane utilisée

La membrane utilisée pour la séparation des agrégats micellaires est une membrane d'ultrafiltration de nature organique, en cellulose régénérée, plane ayant un seuil de coupure de 10 kDaltons.

V.3.4. Entretien des membranes

Un lavage à l'eau distillée de la membrane est réalisé pour éliminer les impuretés retenues. La membrane est lavée à contre courant après chaque essai d'ultrafiltration pour éviter la dégradation de la membrane.

V.3.5. Technique d'analyse des échantillons

En solutions aqueuses, les ions chlorures sont dosés suivant la méthode argentimétrique, ils se précipitent sous forme de AgCl en présence de AgNO₃. Pour rendre visible la fin de la précipitation, on ajoute à la solution du NaCl, du chromate de potassium, ce dernier se transforme en chromate d'argent rouge dès que tous les ions Cl⁻ ont précipité.

La méthode d'analyse utilisée est reportée dans le tableau (V.2) :

Tableau V.2 : Méthode et norme d'analyse utilisée.

Elément	Réactifs	Méthode d'analyse	Norme
Chlorure	Solution de nitrate d'argent (AgNO ₃) Solution de chlorures (NaCl) Indicateur coloré K ₂ CrO ₄	Volumétrique	T 90- 014

V.3.6. Tests d'adsorption des chlorures en discontinu

Les expériences ont été réalisées en suspension agitée, dans un réacteur (batch) contenant une concentration donnée de l'adsorbant et de l'adsorbat. Les erlenmeyers sont placés sur un agitateur orbital (WisShake) pour homogénéiser et maintenir les mélanges en agitation continue.

Pour l'étude cinétique, des prélèvements de la solution ont été effectués à des intervalles de temps réguliers. Les solutions prélevées ont été filtrées sur une membrane de 10 kDa pour être analysées. Les concentrations résiduelles des chlorures sont déterminées par la méthode volumétrique (Voir l'annexe I).



Figure V.2 : Dispositif expérimental en batch.

La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sont calculés par ces deux formules :

$$q = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (\text{V.1})$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (\text{V.2})$$

Avec :

q : La capacité de fixation à l'instant t (mg/g) ;

R : Rendement d'élimination des chlorure à l'instant t (%) ;

V : Le volume de la solution (L) ;

m : La masse de l'adsorbant (g) ;

C_t : Concentration résiduelle de l'anion chlorure à l'instant t (mg/L)

C₀ : Concentration initiale de l'anion chlorure (mg/L).

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

Chapitre VI : Etude paramétrique de l'adsorption

VI. Etude paramétrique de l'adsorption

VI.1. Introduction

L'étude paramétrique de l'adsorption des chlorures sur le tensioactif a été réalisée dans le but de déterminer les conditions opératoires favorables à la meilleure rétention pour une fixation maximale de l'adsorbat. Les différents paramètres envisagés sont:

- Temps de contact ;
- Concentration initiale de l'adsorbat ;
- Concentration de l'adsorbant ;
- Température ;
- pH du milieu.

VI. 2. Effet du temps de contact

Dans un premier temps et afin de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique, une étude cinétique a été réalisée en considérant les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de l'adsorbant 2mmol/L (0,6728 g/L) ;
- Concentration des anions chlorures (300 mg/L) ;
- pH =5 ;
- T = 25 °C.
- Vitesse d'agitation (250 tr/min)

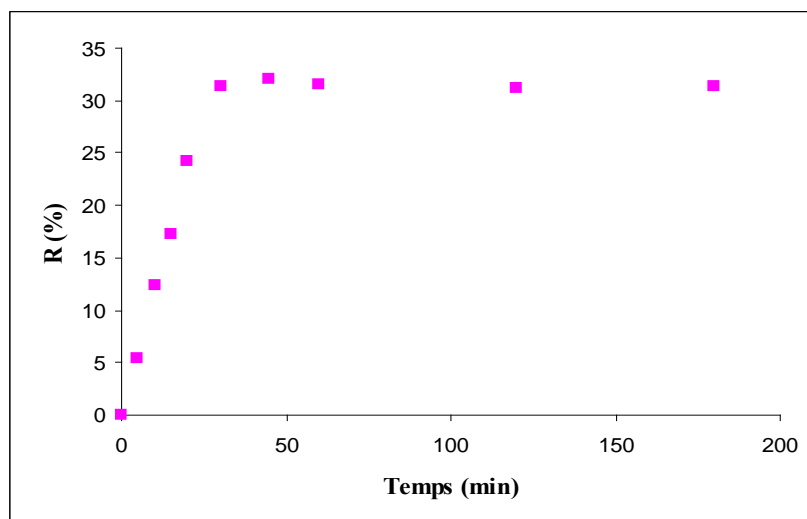


Figure VI.1: Effet du temps de contact sur l'adsorption des chlorures par le tensioactif.

Dans les conditions expérimentales choisies, un temps de contact de 30 min est nécessaire pour obtenir la fixation complète des chlorures sur le tensioactif. L'allure de la courbe, représentant la cinétique d'adsorption des chlorures sur le tensioactif, permet de mettre en évidence deux zones :

La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec un taux d'adsorption de l'ordre de **31%** au bout de **30 min**. La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption des chlorures est maximale. A ce niveau, il y a un équilibre entre la vitesse d'adsorption et la désorption. La cinétique d'adsorption rapide, constatée pendant la première heure du processus d'adsorption, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du tensioactif, est beaucoup plus important que celui des sites vacants après un certain temps de contact.

VI. 3. Effet de la concentration initiale en chlorures

Afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur la qualité de la séparation par adsorption sur le tensioactif, nous avons réalisé une série d'expériences pour des concentrations initiales allant de **100 à 3500** mg/L. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes :

- la concentration de l'adsorbant 0,6728 g/L ;
- Volume de la solution 1L ;
- Vitesse d'agitation 90 tr/min ;
- Température 25 °C ;
- pH de milieu 5.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (VI.2, VI.3).

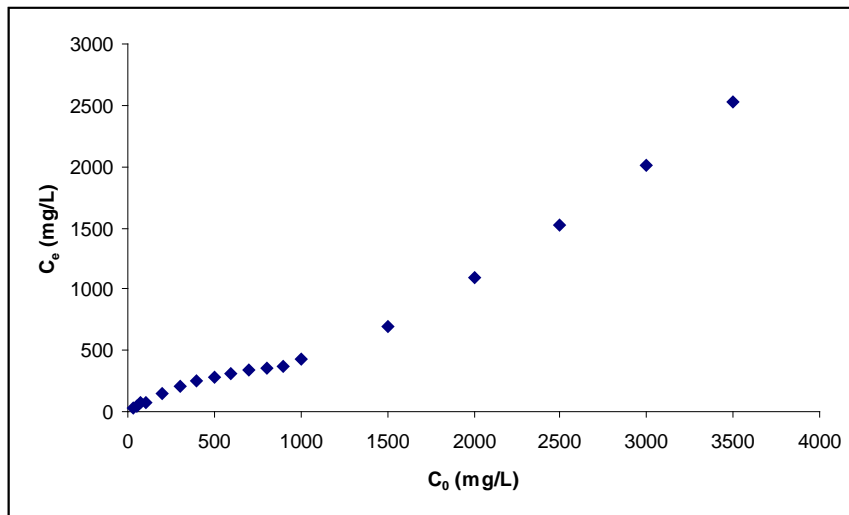


Figure VI.2 : Evolution de la concentration résiduelle des chlorures en fonction de la concentration initiale. Concentration de l'adsorbant = 0,6728 g/L; pH = 5 ; T = 25°C.

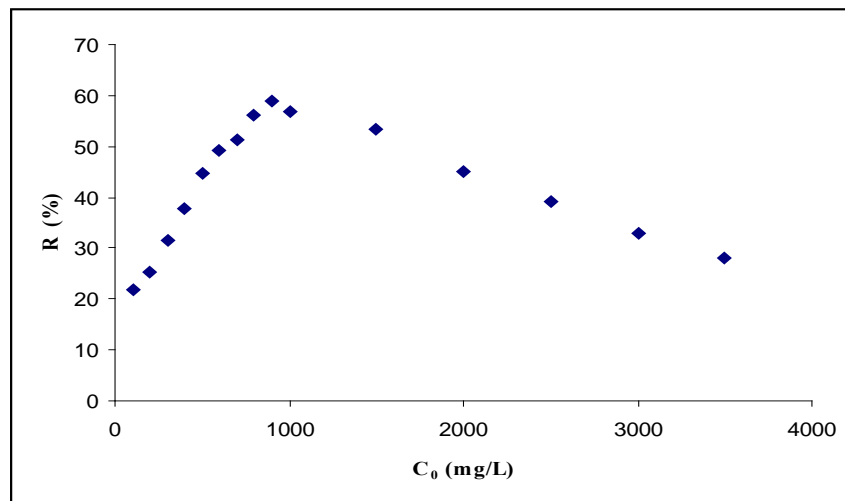


Figure VI.3: Evolution du rendement d'élimination des chlorures en fonction de la concentration initiale. Concentration de l'adsorbant = 0,6728 g/L ; pH = 5 ; T=25 °C.

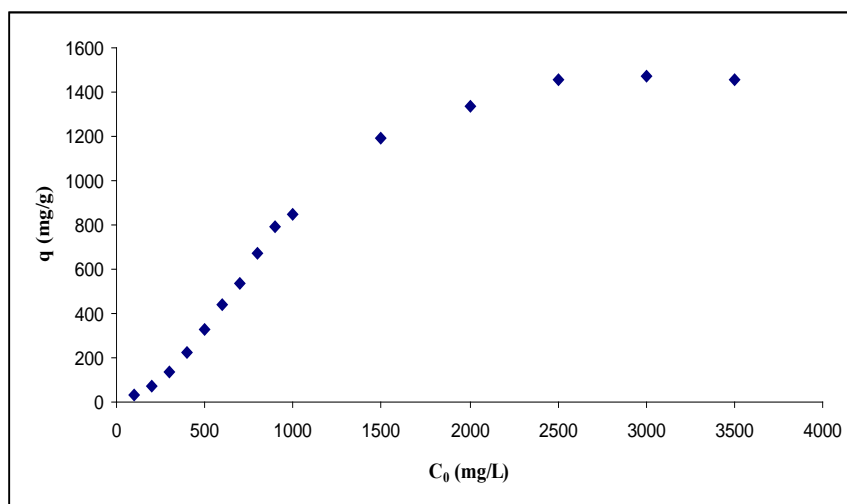


Figure VI.4: Evolution de la capacité d'adsorption des chlorures en fonction de la concentration initiale. Concentration de l'adsorbant = 0,6728 g/L ; pH = 5 ; T=25 °C.

D'après la figure (VI.2), nous observons une augmentation, avec une allure logarithmique, de la concentration résiduelle des chlorures lorsque la concentration initiale croît. Ce qui se traduit par une augmentation du rendement jusqu'aux environ de **59%**, pour des concentrations variant de **100 à 900mg/L** et qui diminue par la suite avec une pente relativement importante (**28%**) pour des concentrations en chlorures trop élevées **>900mg/L** figure (V.3). Pour des concentrations **< 100 mg/L**, l'élimination des ions chlorures est nulle ce qui nous laisse penser que l'adsorption est fortement dépendante de la concentration initiale des ions en solution. En effet, la mobilité des ions dans ce cas est très faible, par contre pour des concentrations variant de **100 à 900mg/L**, **on observe une bonne élimination** vu que la mobilité du milieu réactionnel s'intensifie ce qui favorise l'adsorption. De plus, une concentration initiale trop élevée augmente la force d'entraînement des ions qui vaincra toute la résistance de transfert de masse établie entre la solution aqueuse et les tensioactifs entraînant ainsi une grande probabilité de collisions entre les ions Cl^- et l'adsorbant. Au delà de **>900mg/L la diminution du rendement d'élimination** peut être expliqué par la diminution de la surface de contact avec les micelles dont les formes varient avec la concentration de tensioactif (sphériques, cylindriques et lamellaires).

Cependant, nous constatons d'après la figure (VI.4) que la capacité d'adsorption des chlorures, pour une concentration donnée de l'adsorbant, augmente avec la concentration initiale, ce qui s'explique parfaitement par l'abondance des ions chlorures susceptibles de se fixer sur les sites actifs de l'adsorbant lorsque la saturation totale de celui-ci n'est pas atteinte. Au-delà d'une certaine concentration (2.5g/L), on observe un palier traduisant la saturation de l'adsorbant.

A la lumière de ces résultats, nous déduisons quant à l'effet de la concentration en chlorures sur leur complexation avec le tensioactif, que leur interaction avec le CTA⁺ (groupement polaire du Cétrimide) dépend fortement de leur concentration en solution. Dans ce cas le tensioactif ne forme des complexes (micelle) avec les chlorures qu'à partir d'une concentration bien précise des chlorures c'est-à-dire la rétention est favorisée à des concentrations importantes des anions chlorures. Ce fait, s'explique par une bonne proportionnalité des concentrations des tensioactifs avec la concentration en chlorures. Autrement dit, plus la concentration en chlorures augmente, et donc la quantité en sites cationiques, plus la quantité de surfactant nécessaire à la formation des agrégats est élevée.

VI.4. Effet de la concentration du tensioactif

La concentration de l'adsorbant est un paramètre opératoire important qui influe sur le processus d'adsorption. Pour cela, les essais de l'adsorption ont été réalisés en considérant les concentrations suivantes : **0,5 ; 1 ; 2 ; 3,08 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20 ; 30 mmol/L** et en maintenant les autres paramètres opératoires constants :

- | | |
|---|-----------|
| ➤ Concentration initiale de Cl ⁻ | 900 mg/L |
| ➤ pH de milieu | 5 |
| ➤ Volume de la solution | 1L |
| ➤ Vitesse d'agitation | 90 tr/min |
| ➤ Température | 25 °C |

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (VI.5, VI.6).

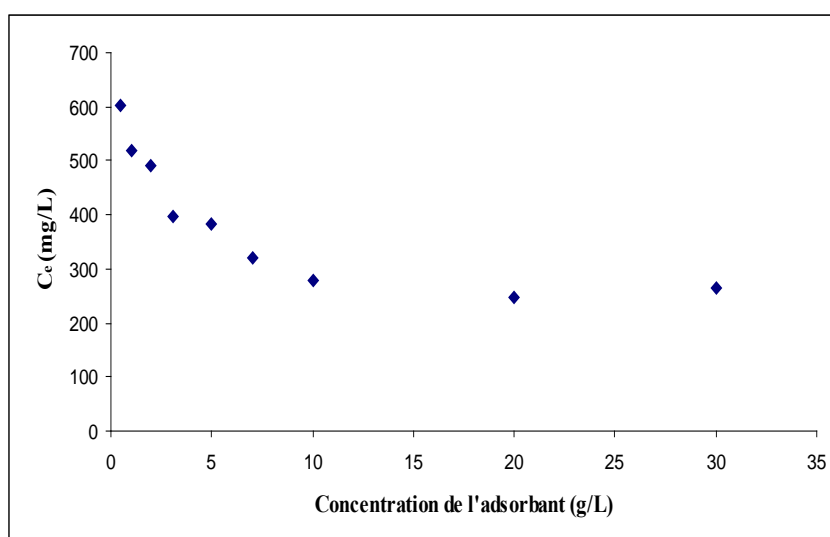


Figure VI.5 : Evolution de la concentration d'équilibre en fonction de la concentration de l'adsorbant. $C_0 = 900 \text{ mg/L}$; $pH = 5$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

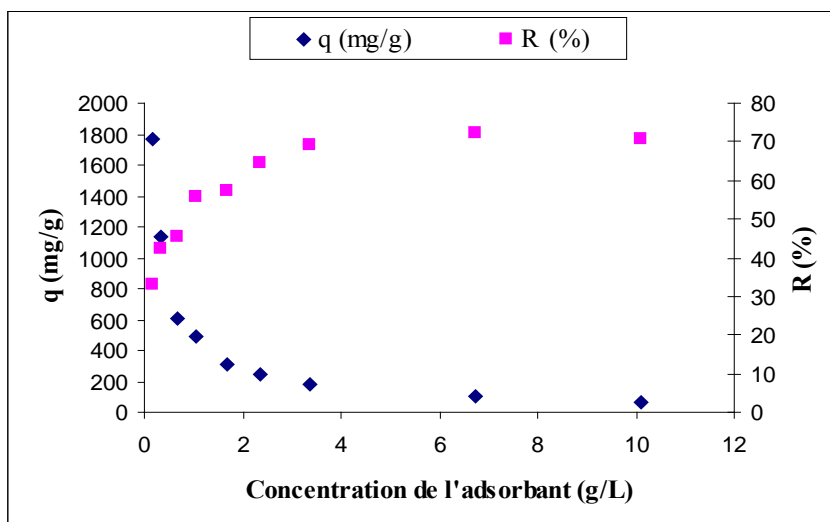


Figure VI.6 : Evolution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des chlorures en fonction de la concentration de l'adsorbant.

$C_0 = 900 \text{ mg/L}$; $pH = 5$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après la figure (VI.5), on remarque qu'une augmentation de la concentration du tensioactif entraîne une réduction de la concentration résiduelle des chlorures en solution. Ce qui conduit à un accroissement du rendement d'élimination des chlorures avec réduction de la quantité d'adsorption figure (VI.6). Ce résultat s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption capables de fixer les chlorures. Autrement dit, pour de s concentrations très importantes en tensioactif, la taille des agrégats formés augmente et

donc la surface d'échange micellaire croît, ce qui contribue davantage à l'élimination des ions chlorures en solution.

Un palier horizontal apparaît à partir de la concentration de l'adsorbant de **20 mmol/L (6,728 g/L)**. Au-delà de celle-ci, l'augmentation de la concentration de l'adsorbant n'a aucune incidence sur le rendement d'élimination des chlorures. Par conséquent, il n'est pas utile d'augmenter la quantité de l'adsorbant au-delà de **6,728 g/L**.

De plus nous observons une élimination des ions chlorures à des concentrations de tensioactif inférieures à la CMC, ce qui pourrait être attribué d'une part, à une rétention par des effets électrostatiques entre la membrane d'ultrafiltration et les ions chlorures, d'autre part, la CMC est également influencée par divers facteurs notamment la présence du sel de chlorures de sodium (NaCl). En effet, ce soluté conduit à une augmentation de la force ionique de la solution, ce qui a pour conséquence, la réduction de l'intensité des forces de répulsions entre les têtes polaires et donc permet la formation de micelles à une concentration très faible, provoquant un changement des interactions d'hydratation du tensioactif dans le milieu aqueux, ce qui favorise le processus de micellisation en diminuant la CMC.

Les valeurs de la concentration résiduelle des chlorures à l'équilibre, de la capacité et du rendement d'adsorption pour les différentes quantités de l'adsorbant sont regroupées dans le tableau (VI.1).

Tableau VI.1: Evolution de la concentration des chlorures à l'équilibre, de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination avec la masse de l'adsorbant.

Concentration de l'adsorbant (g/L)	Concentration à l'équilibre (mg/L)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
0,17	603,5	1762,78	32,94
0,34	518,3	1134,66	42,41
0,67	489,9	609,54	45,57
1,04	397,5	484,99	55,83
1,68	383,4	307,13	57,40
2,35	319,5	246,52	64,50
3,36	276,9	185,23	69,23
6,73	248,5	96,83	72,39
10,09	265,2	62,90	70,53

VI.5. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur capacité d'adsorption et sur le rendement d'élimination des chlorures sur le tensioactif a été réalisée pour différentes températures : **15, 25, 40 et 55 °C**. Les autres paramètres sont maintenus constants comme suit:

➤	Concentration initiale de Cl^-	900 mg/L
➤	la concentration de l'adsorbant	6,728 g/L
➤	Volume de la solution	1L
➤	Vitesse d'agitation	90 tr/min
➤	pH	5

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (VI.7).

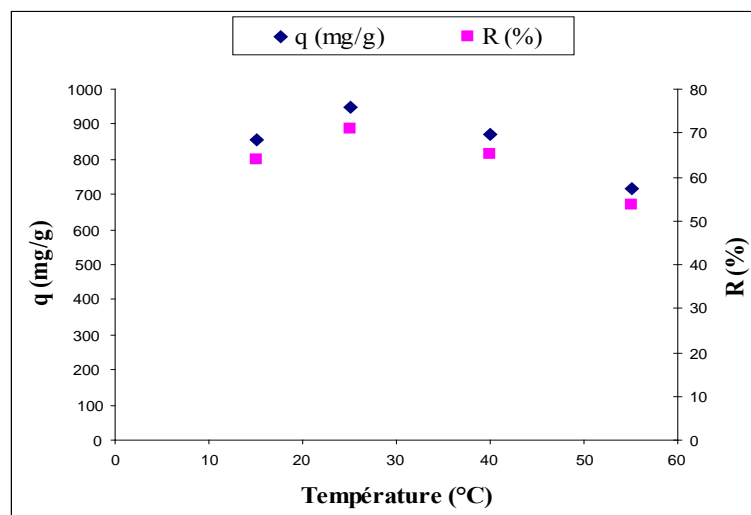


Figure VI.7 : Evolution de la capacité et du rendement d'adsorption des chlorures pour différentes températures. Concentration de l'adsorbant 6,728 g/L (20mmol/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, pH=5.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (VI.2)

Tableau VI.2 : Capacité d'adsorption et rendement d'élimination des chlorures pour les différentes températures.

Température (°C)	Concentration à l'équilibre (mg/L)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
15	325	854,64	63,89
25	262,2	947,98	70,87
40	315	869,50	65,00
55	418	716,41	53,56

D'après les allures des courbes obtenues, on remarque une augmentation de la capacité et du rendement d'adsorption des anions Cl^- , lorsque la température passe de 15°C à 25°C . Ce qui signifie que le processus d'adsorption est endothermique et cette augmentation peut être due à l'accroissement de l'énergie cinétique des particules adsorbantes, à l'augmentation de la fréquence de collision entre l'adsorbat et l'adsorbant et à la rupture des groupes fonctionnels entraînant une augmentation du nombre de sites actifs. Cependant, lorsque la température croît de 25°C à 55°C , on note une diminution significative de la capacité et du rendement d'adsorption des anions Cl^- . Ce qui indique que la réaction d'adsorption est de nature exothermique et s'accompagne donc d'une libération de la chaleur comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption où les hautes températures provoquent un déplacement inverse de l'équilibre d'adsorption et facilite la désorption (*Chitour, 1992*). Le meilleur rendement d'élimination a été obtenu à une température de 25°C , pour des températures élevées, les forces d'interactions entre les chlorures et les groupements polaires du tensioactif s'affaiblissent ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption.

En d'autres termes, on peut attribuer l'effet défavorable à la formation de micelles à des températures élevées aux interactions de type électrostatique répulsif entre les parties hydrophiles des molécules de surfactifs associés dans les micelles. Si les forces de répulsion sont trop grandes, les molécules ne peuvent pas s'approcher suffisamment pour que se produise l'interaction hydrophobe entre les groupes lipophiles. Ceci explique pourquoi y'a eu diminution de rendement d'élimination, alors ces surfactifs forment des micelles beaucoup plus difficilement quand la température augmente.

La diminution de la qualité de la séparation pour des températures élevées peut être également liée à la variation des propriétés du tensioactif avec la température. En effet, une

légère augmentation de la CMC causée par la diminution de l'hydratation des têtes polaires qui favorisent la micellisation (*Crook et col ., 1964 ; Rosen, 1989 ; Chen et col., 1998*) peut être constatée. L'augmentation de la température provoque une transformation progressive des morphologies des auto-assemblages en solution, les agrégats formés (agrégats prémicellaires) qui deviennent assez nombreux pour s'entasser (*R.Gaboriaud et al., 1984*). Il est important de savoir que la température est un paramètre très important pour les solutions micellaires, et que certains facteurs modifient le point de Kraft des tensioactifs (*S. Kaneshina et al., 1981*).

VI.6. Effet du pH

Le pH est un facteur qui joue un rôle très important dans le mécanisme d'adsorption. Il agit sur le comportement chimique de la surface de l'adsorbant, donc sur la nature et le nombre des groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des ions.

Nous avons étudié l'effet du pH sur la capacité d'adsorption et sur le rendement d'élimination des chlorures en considérant les valeurs du pH suivantes : 4, 5, 7 et 9. Les autres paramètres sont maintenus constants comme suit:

➤	Concentration initiale de Cl^-	900 mg/L
➤	la concentration de l'adsorbant	6,728 g/L
➤	Volume de la solution	1L
➤	Vitesse d'agitation	90 tr/min
➤	Température	25 °C

Le pH des solutions est ajusté au cours de l'expérience avec de l'acide nitrique (HNO_3) 0.1M et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 0.1M. Les résultats sont portés sur les figures (VI.7 et VI.8).

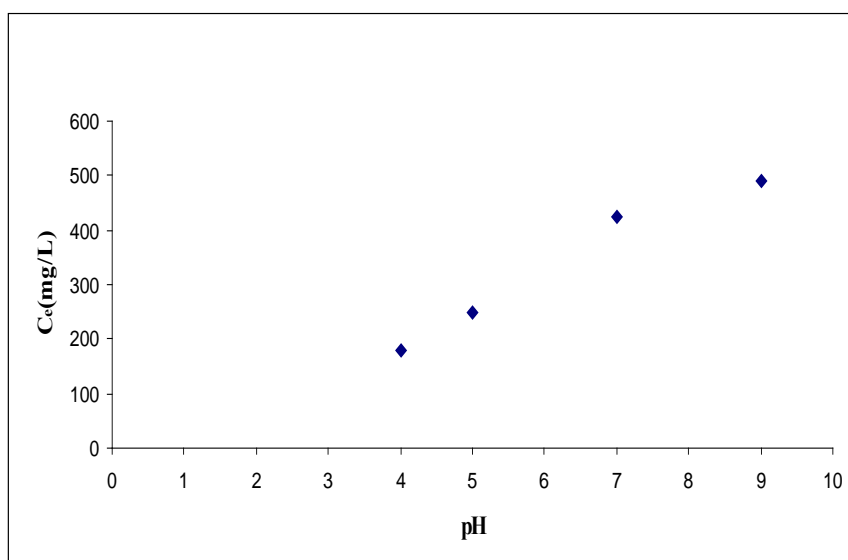


Figure VI.8: Evolution de la concentration des chlorures à l'équilibre en fonction du pH. Concentration de l'adsorbant (6,728 g/L), $C_0 = 900$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$.

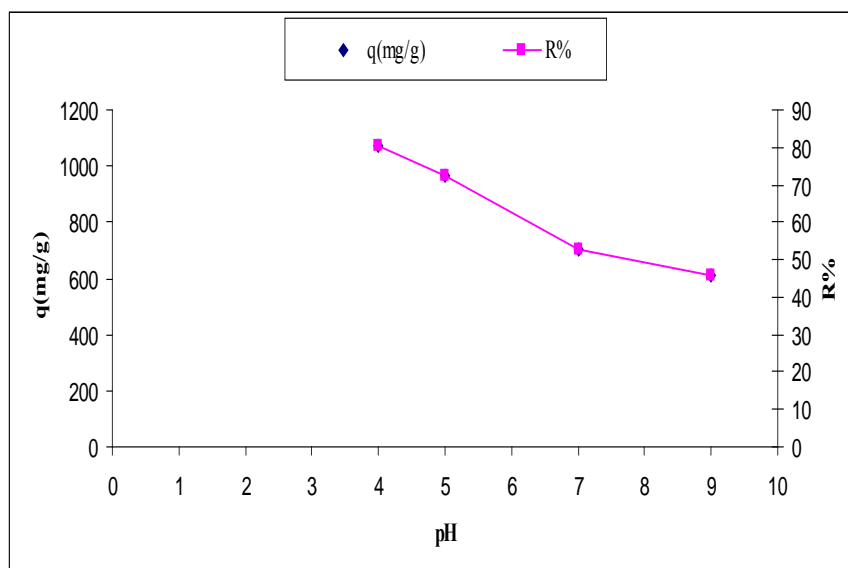


Figure VI.9 : Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des chlorures en fonction du pH. Concentration de l'adsorbant (6,728 g/L), $C_0 = 900$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$.

Les résultats observés dans la figure (VI.8) montrent que la concentration résiduelle des chlorures en solution augmente lorsque le pH de la solution croît de 4 à 9. Ceci se traduit par la diminution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des chlorures comme il est illustré dans la figure (VI.9). En effet, les valeurs de ces deux paramètres passent respectivement de **1073,87 mg/g** à **609,54 mg/g** et **80,28%** à **45,57%** lorsque le pH prend des valeurs de 3 à 9. On constate surtout que pour des pH acides (entre 4 et 5), la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des chlorures sont plus importants relativement aux pH basique. Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les chlorures est dépendante du pH. En effet aux pH acide, le nombre des sites actifs s'intensifie, ceci entraîne des forces d'attraction électrostatique entre les ions chlorures chargés négativement et les groupements fonctionnels cationiques occupants les sites de la surface de tensioactif, c'est une région de forte affinité entre les chlorures et le tensioactif, aussi à des pH acides, les chlorures se trouve majoritairement sous forme d'ions Cl^- libres dans le milieu. Pour des pH basiques (7 et 9) les ions hydroxydes sont très importants par rapport aux ions H^+ , ceci engendre une forte compétition ionique entre les ions OH^- et les ions chlorures sur la surface de tensioactif, ce qui se traduit par une baisse de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des chlorures. Pour des pH basiques, l'ion chlorure est sous forme combinée ClO^- (ion hypochlorite), ce qui peut rendre sa fixation sur la micelle plus difficile que lorsqu'il est sous forme libre.

Par ailleurs, on peut expliquer aussi la diminution du rendement d'élimination à des pH basique par la modification chimique de la surface micellaire du tensioactif qui permet une meilleure accessibilité aux sites réactifs, spécifiques permettant de créer des interactions entre le substrat (chlorures) et les groupements surfaciques du tensioactif. En outre, la taille des micelles peut être également influencée par la variation du pH.

Enfin, pour terminer sur ce point, il s'avère utile de savoir que, la spécificité des tensioactifs cationiques est de posséder des *sites hydrophiles* - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ et des *sites hydrophobes* (chaînes alkyl greffées) sur la chaîne macromoléculaire (tensioactif) et que, le pH aura une influence sur *la balance hydrophile – hydrophobe* proprement dit, ceci étant dû à l'aptitude des fonctions - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ d'être ionisées dans des conditions acides et non pas dans des conditions basiques.

Ainsi, nous pouvons en déduire que le pH influence les propriétés interfaciales du tensioactif et par la suite son comportement vis-à-vis des anions chlorures.

VI.7. Conclusion

L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires examinés sur la capacité de fixation des anions chlorures. En effet, les conclusions suivantes ont été relevées :

- L'adsorption des chlorures est rapide, l'équilibre est atteint au bout de **30 min**.
- La cinétique de fixation des chlorures par le tensioactif est favorisée dans les conditions opératoires suivantes : les concentrations élevées en tensioactif et en chlorures, des pH acides et des températures faibles.
- L'adsorption des chlorures est favorisée en milieu acide (pH = 4) avec un rendement d'élimination de **80,28%**.
- Une adsorption maximale des chlorures a été observée à température ambiante (T = 25°C).
- Une bonne élimination des chlorures a été observée à partir d'une concentration optimale en tensioactif égale à **6,728 g/L (20 mmol/l)**.
- L'adsorption des chlorures convient plus aux solutions fortement chargées et à des faibles températures.

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

***Chapitre VII : Etude des isothermes d'équilibre de
sorption des chlorures***

VII. Isotherme de sorption des chlorures

VII.1. Introduction

Les essais expérimentaux relatifs à l'effet de la concentration en chlorures ont été exploités pour déterminer le type de l'isotherme d'adsorption des anions chlorures sur le tensioactif. Comme il est indiqué dans la partie bibliographique, les résultats ont été exploités sous la forme $q_e = f(C_e)$ suivante :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_o - C_e) \quad (\text{VII.1})$$

q_e (en mg/g), capacité d'adsorption des chlorures en solution à l'équilibre, V (en L), volume de la solution, m (en g), masse du tensioactif, C_o (en mg/L), concentration initiale en chlorures dans la solution et C_e (en mg/L), concentration en chlorures dans la solution à l'équilibre.

VII.2. Modélisation par les modèles mono-soluté à deux paramètres

L'ensemble des modèles à deux paramètres exposés dans la partie bibliographique a été testé. Les paragraphes ci-dessous exposent les résultats obtenus pour les différents modèles en utilisant les différentes équations déjà présentées dans la partie bibliographique.

1) Modèle de Freundlich

La Figure (VII.1) présente deux formes de linéarisation de l'isotherme de Freundlich, la forme I traditionnelle (équations 1, Fig. VII.2) et la forme II décrite par **Hinz (2001)** (équation 2, Fig. VII.3).

$$\text{Forme I : } \log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{VII.2})$$

$$\text{Forme II : } \log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_f + \left(\frac{n-1}{n}\right) (\log q_e) \quad (\text{VII.3})$$

D'après les figures (IV-1), (IV-2) et (IV-3), on constate que le modèle de l'isotherme de Freundlich, quelle que soit la forme utilisée, n'est pas adapté si l'on considère toute la gamme des concentrations en chlorures examinées. Une observation similaire a été rapportée par

d'autres chercheurs, tel que les travaux effectués par *Fadi Al Mardini et al.*, (2008) lors de l'adsorption du pesticide Bromacil sur un charbon actif en milieu aqueux. Toutefois, on distingue sur les courbes des figures IV-2 et IV-3, deux gammes de concentrations où les allures des courbes sont linéaires :

- fortes concentrations : $369,2 \text{ (mg/L)} \leq C_e \leq 2520 \text{ (mg/L)}$.
- faibles concentrations : $78 \text{ (mg/L)} \leq C_e \leq 369,2 \text{ (mg/L)}$.

Les valeurs de K_F et de n obtenues sont mentionnées dans le tableau (VII.I).

L'analyse des résultats en appliquant la régression non linéaire a été également effectuée en considérant d'une part l'ensemble des concentrations examinées et d'autres part les deux gammes de concentrations citées ci-dessus. Les résultats consignés dans le tableau (VII.I), montrent que le modèle de *Freundlich* représente parfaitement les résultats expérimentaux pour la gamme des concentrations $78 \leq C_e \leq 369,2 \text{ (mg/L)}$ avec des valeurs du coefficient de régression linéaires respectivement de 0,96 et 0,97 pour les forme I et II et une valeur de régression non linéaire de 0,98.

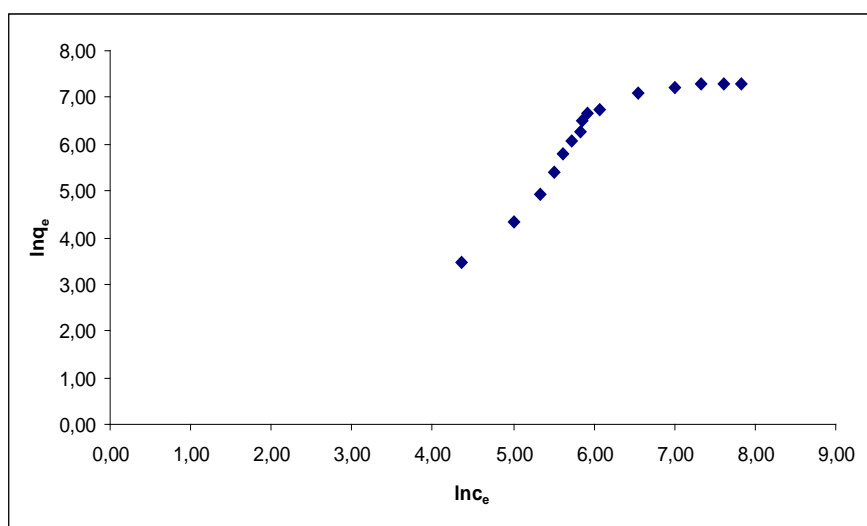


Figure VII.1 : Modèle de Freundlich pour l'ensemble des données.

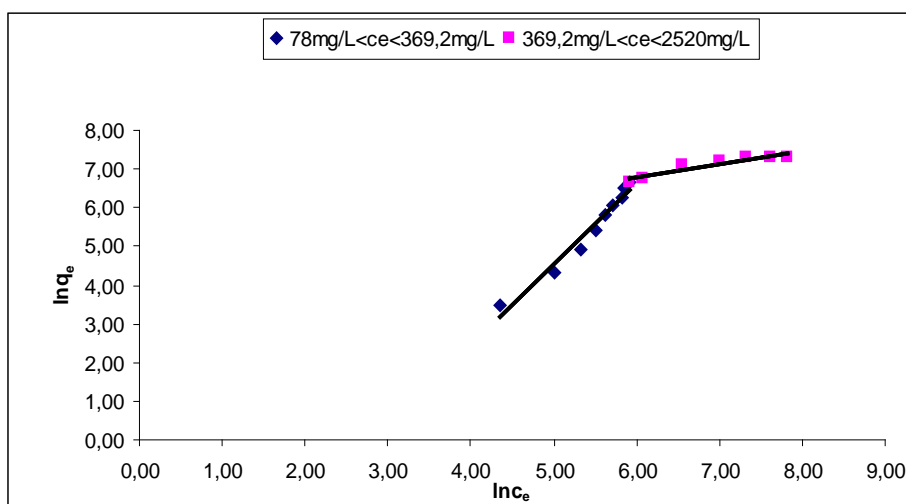


Figure VII.2: Freundlich forme I (II.2)

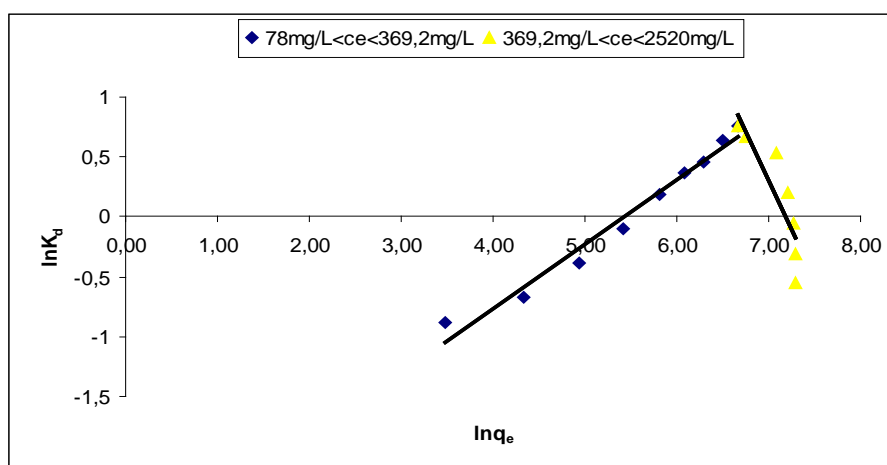


Figure VII.3: Freundlich forme II

Tableau VII. 1: Paramètres de **Freundlich** de l'adsorption des chlorures dans l'eau distillée (pH= 5) sur le tensioactif, pour trois gammes de concentrations à l'équilibre.

Formes linéaires de l'isotherme de Freundlich	Gamme de C_e (mg/L)	K_f ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n$)/g	n (sans unité)	R^2
Forme I	$78 \leq C_e \leq 369,2$	0,0027	2,0852	0,96
Forme I	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	117,67	0,334	0,88
Forme II	$78 \leq C_e \leq 369,2$	$4,84397 \cdot 10^{-07}$	2,16	0,97
Forme II	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na
Formes non linéaires de l'isotherme de Freundlich	Gamme de C_e (mg/L)	$K_F \pm \text{erreur standard}$ ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n$)/g)	n \pm erreur standard (sans unité)	R^2
	$78 \leq C_e \leq 2520$	$19,97 \pm 11,773$	$0,57 \pm 0,08174$	0,83
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	$2 \cdot 10^{-5} \pm 0,00002$	$2,98 \pm 0,1805$	0,98
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	$154,75 \pm 60,70319$	$0,29 \pm 0,05424$	0,87

2) Modèle de Langmuir

L'application de la simple loi d'action de masse (en concentrations) conduit à la modélisation de Langmuir, ce qui suppose que l'adsorption est en monocouche, qu'un seul site ne peut complexer qu'une molécule de chlorures et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

$$b = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{b \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \text{« Langmuir I »} \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{b \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{« Langmuir II »} \quad (\text{II.6})$$

Cinq formes linéaires de l'équation de Langmuir existent dans la littérature (*HAMDAOUI et NAFFRECHOUX., 2007*), bien que certaines soient identiques. Seules les formes I et II, qui sont fréquemment utilisées, sont illustrées sur les Figures (VII.4).

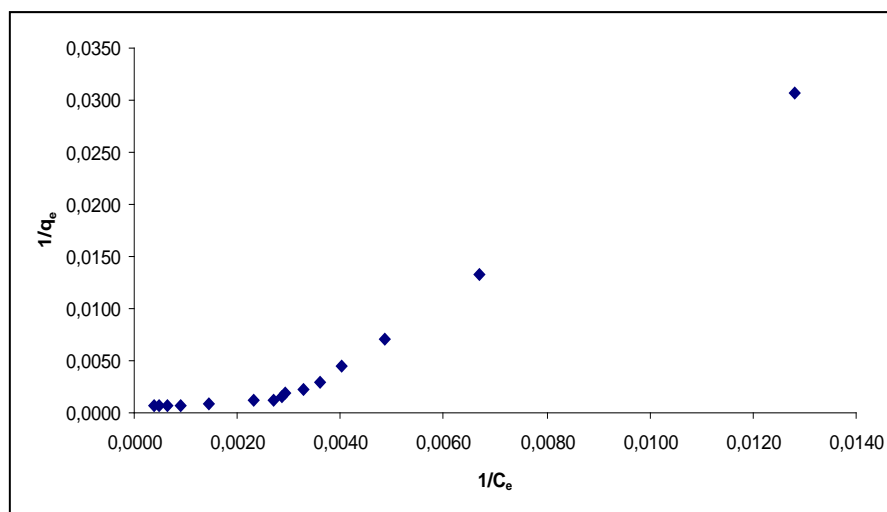


Figure VII.4 : Langmuir forme I (II.5) ensemble des données

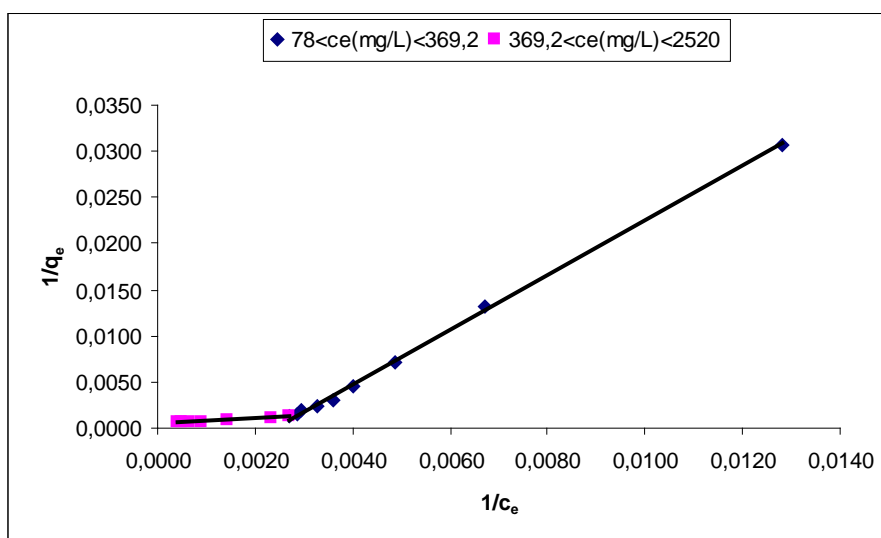


Figure VII.5 : Application de l'isotherme de *Langmuir (forme I)* à l'adsorption de l'anion chlorure sur le tensioactif

La Figure (VII.6) montre que l'expression de *Langmuir I* ne s'applique pas sur toute la gamme des concentrations étudiées. De la même manière que précédemment, on relève deux gammes de concentrations dont les courbes présentent des allures linéaires :

- faibles concentrations : $78 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 369,2 \text{ mg/L}$.
- fortes concentrations : $369,2 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 2520 \text{ mg/L}$.

Le tracé de deux portions de droites (comme avec Freundlich) peut être vérifié par application de la forme II de Langmuir.

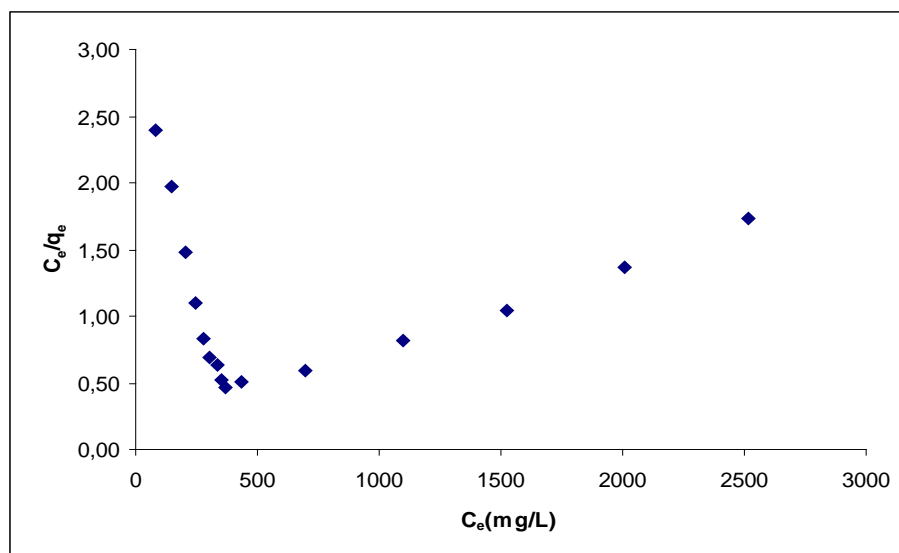


Figure VII.6: Langmuir forme II (II.6) ensemble des données

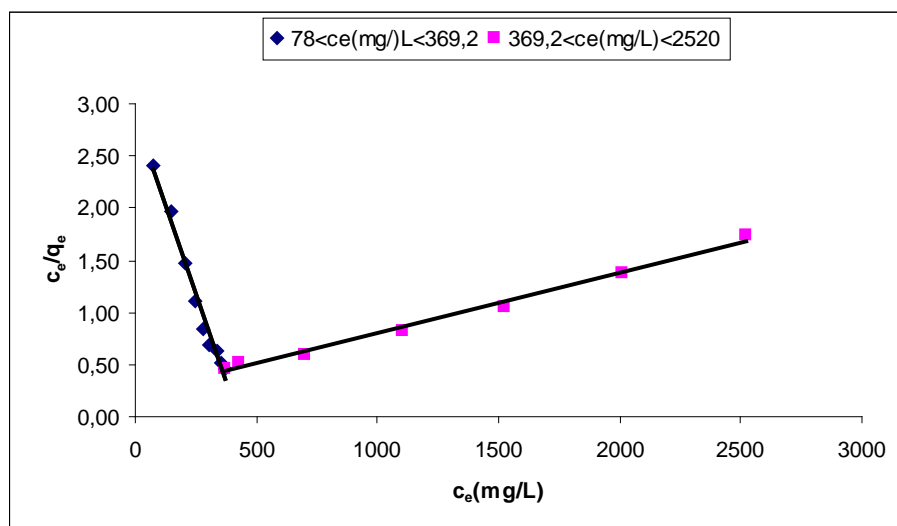


Figure VII.7 : Langmuir forme II

Figure VII. 8 : Isotherme de **Langmuir II** (II.6) de l'adsorption du chlorure dans l'eau

Les valeurs des paramètres de Langmuir sont données dans le Tableau (VII.1) pour les formes I et II. Compte tenu de notre approche expérimentale (C_0 variable), seule une valeur approximative du rapport R_L peut être calculée en introduisant une concentration initiale moyenne du chlorure et en appliquant la relation suivante (*HALL et al., 1966*) :

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_0)} \quad (\text{II.7})$$

Comme précédemment, une interprétation par régression non linéaire a été également effectuée. Les résultats (Tableau VII.2) montrent que la régression non linéaire n'a pas amélioré le lissage des points expérimentaux. Les coefficients de régression les plus élevés sont obtenus avec la forme linéaire II. Ce résultat montre que le mode de la linéarisation influe sur l'estimation des paramètres. Les valeurs calculées de q_{\max} et b sont fonction du mode de la linéarisation et leur valeurs sont très proches les une aux autres.

On constate que le modèle de *Langmuir* donne une description parfaite des résultats expérimentaux, pour la gamme $369,2 \leq C_e \leq 2520$ mg/L vu la valeur de q_{\max} Calculée par ce modèle.

Tableau VII.2 : Paramètres de *Langmuir* de l'adsorption du chlorure, pour deux gammes de concentrations à l'équilibre.

(na : non applicable).

Formes linéaires de l'isotherme de Langmuir	Gamme de C_e (mg/L)	b (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	R_1
Forme I	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na
Forme I	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	0,0018	2000	0,97	$0,13 \leq R_1 \leq 0,38$
Forme II	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na
Forme II	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	0,0027	1666	0,99	$0,12 \leq R_1 \leq 0,35$
Formes non linéaires de l'isotherme de Langmuir	Gamme de C_e (mg/L)	$b \pm$ erreur Standard (L/mg)	$q_m \pm$ erreur Standard (mg/g)	R^2	R_1
	$78 \leq C_e \leq 2520$	$0,001 \pm 0,00029$	$2275 \pm 326,15$	0,89	$0,22 \leq R_1 \leq 0,9$
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	$1,349.10^9 \pm 0,00205$	$1128453418,96 \pm 1,717.10^{15}$	0,7	$7,4.10^{-12} \leq R_1 \leq 8,2.10^{-11}$
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	$0,0023 \pm 0,00038$	$1787 \pm 83,49047$	0,95	$0,11 \leq R_1 \leq 0,32$

3). Modèle de Dubinin-Radeshkevich

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta e^2) \quad (\text{II.8})$$

La forme linéaire de l'équation de D-R est :

$$\ln q = \ln q_{mDR} - \beta e^2 \quad (\text{II.9})$$

q_{mDR} , capacité maximum d'adsorption dans les micropores

$$\beta, \text{ constante reliée à l'énergie d'adsorption par : } E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}}$$

$$e, \text{ est le potentiel de Polanyi : } e = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

R : constante des gaz parfaits

T : température (K)

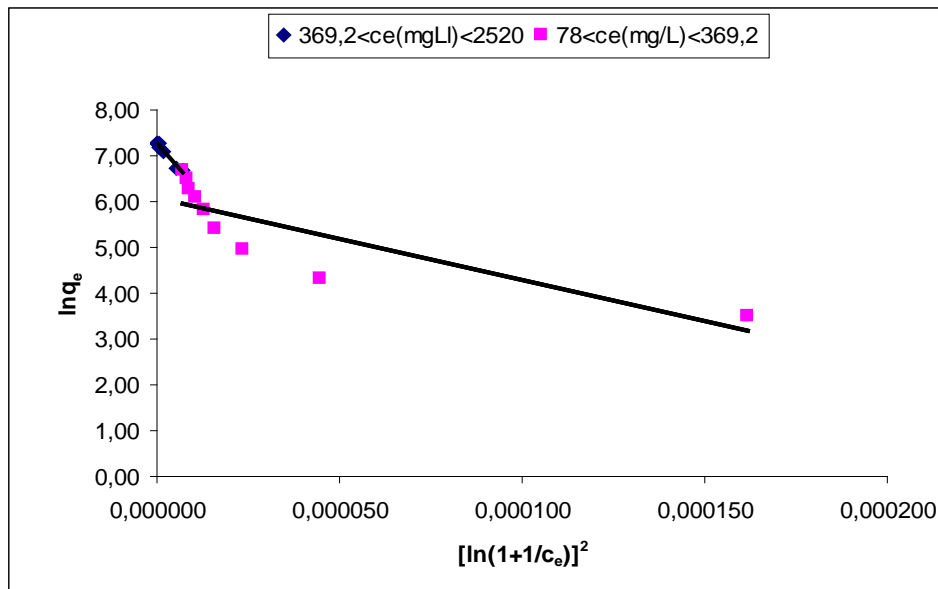


Figure VII.9 : Isotherme de **Dubinin-Radshkevich** de l'adsorption du chlorure

Le tracé de $\ln(q_e)$ vs $[\ln(1+1/C_e)]^2$ (Figure VII.9) montre une nouvelle fois que les modèles à deux paramètres ne peuvent pas s'appliquer sur une gamme de concentration aussi large dans notre cas. On obtient à nouveau deux portions de droite pour les concentrations à l'équilibre de part et d'autre. Les valeurs des paramètres de **Dubinin-Radshkevich** sont données dans le Tableau (VII.3).

Tableau VII.3 : Paramètres de *Dubinin-Radeshkevich* de l'adsorption du chlorure, pour deux gammes de concentrations à l'équilibre.

Formes linéaires de l'isotherme Dubinin-Radeshkevich	Gamme de C_e (mg/L)	$(RT/E)^2$	$\text{Ln}(q_{\text{mDR}})$	R^2	q_{mDR} (mg/g)	E (kJ/mol)
Forme I	$78 \leq C_e \leq 369,2$	18107	6,0925	0,70	442,52	0,018
Forme I	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	91994	7,2939	0,98	1471	0,0081
Formes non linéaires de l'isotherme Dubinin-Radeshkevich	Gamme de C_e (mg/L)	$(RT/E)^2$	$\text{Ln}(q_{\text{mDR}})$	R^2	$q_{\text{mDR}} \pm \text{erreur standard}$ (mg/g)	$E \pm \text{erreur standard}$ (kJ/mol)
	$78 \leq C_e \leq 2520$	-	-	0,99	$1497 \pm 24,0715$	$0,0053 \pm 0,0006$
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	-	-	0,98	$1480 \pm 21,14802$	$0,0056 \pm 0,0009$

D'après le tableau (VII.3), la bonne applicabilité de l'isotherme de *Dubinin-Radeshkevich* apparaît clairement avec des valeurs des coefficients de régression les plus élevés sont obtenus avec les deux formes linéaire et non linéaire, la régression non linéaire a amélioré largement le lissage des points expérimentaux. On peut conclure que c'est le seul modèle à deux paramètres qui peut être appliqué sur toute la gamme de concentrations étudiées $78 \leq C_e \leq 2520 \text{ mg/L}$ avec un bon coefficient de régression (0,99).

4) Modèle de TEMKIN

Plusieurs auteurs (ex. : *Hinz*, 2001 ; *Hamdaoui*, 2006 ; *Srivastava et al.*, 2006 ; *Limousin et al.*, 2007 ; *Hameed*, 2007 ; *Hamdaoui et Naffrechoux*, 2007 ; *Gimbert et al.*, 2008) proposent d'utiliser le modèle de Temkin en traçant q_e ou q en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_{\text{max}}} = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{II.10})$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T en K

ΔQ , variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1})

K_T , constante de Temkin (en L.mg^{-1})

$B_T = q_m RT/\Delta Q$

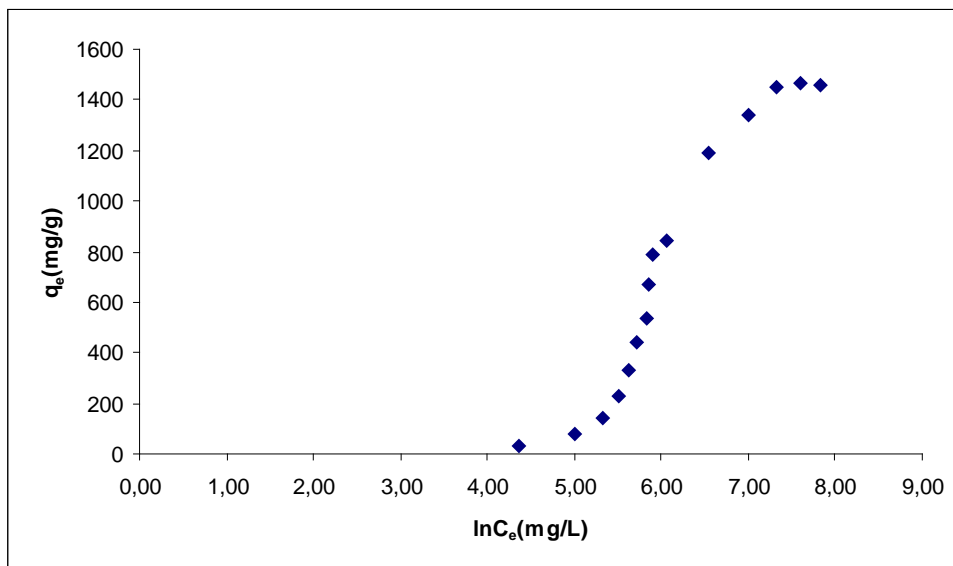


Figure VII.10 : TEMKIN pour l'ensemble des données.

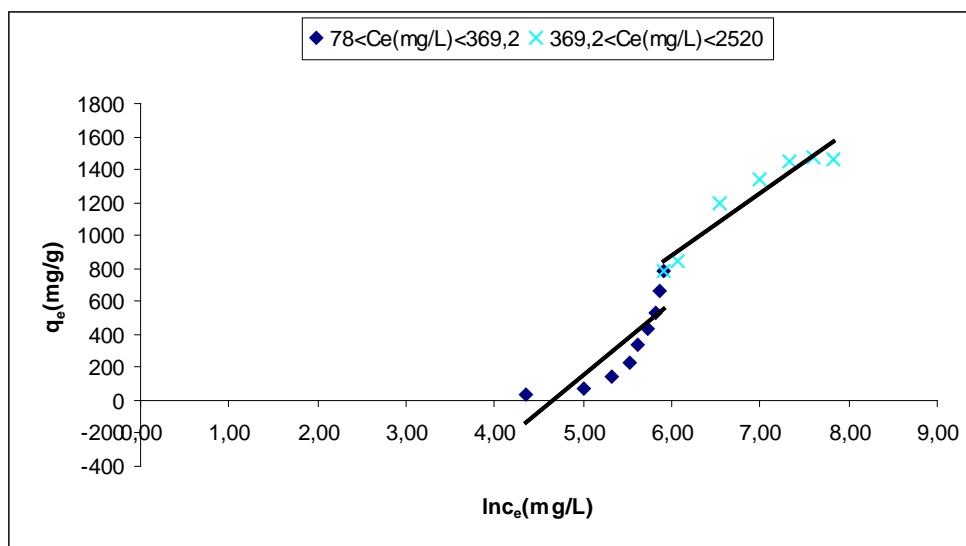


Figure VII.11: Isotherme de TEMKIN de l'adsorption du chlorure dans l'eau pour les deux gammes de concentrations.

L'application de ce modèle conduit, comme précédemment à deux portions de droites (Figure VII.11) avec un changement très net des pentes.

Les valeurs des paramètres de TEMKIN pour ces portions de droite sont données dans le Tableau (VII.4).

Pour obtenir la variation d'énergie d'adsorption, ΔQ , il est nécessaire d'introduire q_m . Les valeurs de ΔQ indiquées dans le Tableau (VII.6) ont été calculées à partir des valeurs de q_m extraites de l'application de l'isotherme de Langmuir sous sa forme linéaire II (Tableau VII.2).

Comme dans les cas précédents, une interprétation par régression non linéaire a été également effectuée.

Tableau VII.4 : Paramètres de *Temkin* de l'adsorption des chlorures pour des gammes de concentrations à l'équilibre. (na: non applicable).

Formes linéaires de l'isotherme de Temkin	Gamme de C_e (mg/L)	B_T	R^2	K_T (L/mg)	ΔQ (kJ/mol)
Forme I	$78 \leq C_e \leq 369,2$	2077,9	0,71	0,0095	9,24
Forme I	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	233199,7	0,91	0,026	11,04
Formes non linéaires de l'isotherme de Temkin	Gamme de C_e (mg/L)	B_T	R^2	K_T (L/mg)	ΔQ (kJ/mol)
	$78 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na	na
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na	na

D'après le tableau (VII.4), la non applicabilité de l'isotherme de *Temkin* apparaît clairement avec des valeurs des coefficients de régression les plus faibles obtenus avec la forme linéaire.

5) Modèle d'Elovich

Les formes non linéaires et linéaires de ce modèle sont généralement :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{II.11})$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{II.12})$$

K_E , constante d'*Elovich* (en L /mg)

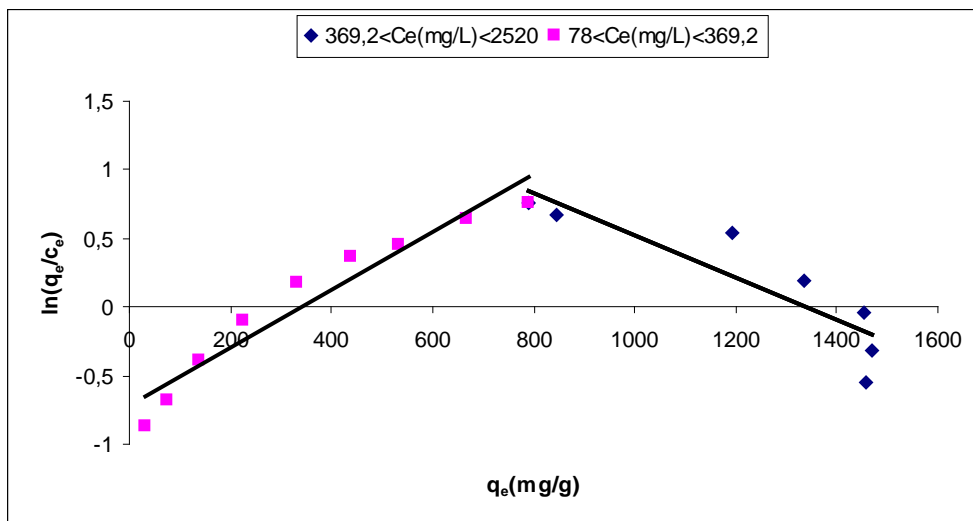


Figure VII.12: Isotherme d' *Elovich* de l'adsorption du chlorure dans l'eau.

Le tracé de $\ln(q_e/C_e)$ vs q_e (Figure VII.12) montre que ce modèle, comme les autres modèles à deux paramètres, ne s'applique pas sur toute la gamme de concentrations étudiées. Ce tracé conduit à une droite, seulement pour les « fortes » concentrations. Les valeurs des paramètres d'*Elovich* obtenues sont mentionnées dans le Tableau (VII.5).

Tableau VII.5 : Paramètres d' *Elovich* de l'adsorption des chlorures.

Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich	Gamme de C_e (mg/L)	q_m (mg/g)	R^2	$\ln(K_E \cdot q_m)$	K_E (L/mg)
Forme I	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na
Forme I	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	666	0,79	2,064	0,0118
Forme non linéaire de l'isotherme d'Elovich	Gamme de C_e (mg/L)	q_m (mg/g)	R^2	$\ln(K_E \cdot q_m)$	K_E (L/mg)
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na	na

Le modèle d'*Elovich* donne une description non acceptable, vu la valeur du coefficient de régression qui est trop faible. Cependant, la valeur de la capacité maximale d'adsorption q_{max} est trop faible devant la valeur retrouvée expérimentalement.

6. Discussion sur l'applicabilité des modèles (mono-soluté) à 2 paramètres

Les formes linéaires des isothermes à deux paramètres ne s'appliquent pas sur toute l'échelle de concentrations initiales de chlorure et de masses de tensioactif utilisées dans cette étude. Toutefois, pour toutes les expressions linéaires des isothermes étudiées (*Freundlich*, *Langmuir*, *Temkin*, *Elovich*, *Dubinin-Radushkevich*), il est possible d'obtenir :

- une portion de droite pour les « fortes » concentrations des chlorures à l'équilibre (*l'isotherme de Langmuir, Dubinin-Radushkevich*) ($369,2 < C_e \text{ (mg/L)} < 2520$), avec de bonnes régressions linéaires ;
- une seconde portion de droite (*l'isotherme de Freundlich*) pour les faibles concentrations des chlorures à l'équilibre ($78 < C_e \text{ (mg/L)} < 369,2$), avec toutefois de moins bonnes régressions linéaires pour les autres modèles.

L'étude par régression non linéaire de quatre isothermes (*Freundlich*, *Langmuir*, *Dubinin-Radushkevich*) permet d'obtenir des résultats corrects (évalués par R^2 , erreurs standard). Comme le système est supposé (à juste titre) être dans les conditions d'une adsorption mono-soluté, une interprétation possible de l'ensemble des exploitations par les isothermes à deux paramètres est que le tensioactif étudié présente deux groupes (ou types) de sites actifs pour le chlorure, (des résultats analogues ont été observés par *F. Al Mardini et al., 2008*, lors de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en milieu aqueux):

- Des sites très actifs, que nous appellerons « sites A », qui sont faiblement présents à la surface du tensioactif et qui réagissent dans une première étape. Ces sites A sont les seuls à complexer le chlorure quand sa concentration est très faible.
- Des sites moins actifs, appelés « sites B », fortement présents à la surface du tensioactif, qui réagissent dans une deuxième étape quand les sites A sont saturés. En présence de concentrations élevées en chlorure, la réaction de ces sites B est majoritaire et masque la réaction des sites A (et par suite leurs paramètres d'équilibre).

Le phénomène de sorption n'est pas lié seulement à une notion de réactivité de sites mais également à celle d'une diffusion (transfert de masse externe). Une autre interprétation

peut s'appuyer sur le fait, qu'à très faibles concentrations de soluté, l'adsorption est limitée aux sites les plus accessibles. Pour des « fortes » concentrations à l'équilibre, seul l'accès aux autres sites, moins facilement accessibles mais beaucoup plus nombreux permet d'atteindre des capacités d'adsorption élevées qui masquent le premier type d'adsorption. Tous les paramètres des modèles (résumés Tableau VI.6) concordent avec ces deux hypothèses.

a) Paramètres adimensionnels n et R_L

D'après l'étude bibliographique, quand « n » de Freundlich ($n \gg 1$) l'adsorption est plus importante (*KathiKcyam et al., 2005 ; Chabani et al., 2005 ; Y. Vijava et al., 2008*) (ce qui est le cas pour les sites A), alors qu'elle est favorable pour une valeur de « n » entre 0,1 et 1 (cas des sites B).

Par ailleurs quand « R_L » tend vers zéro l'adsorption est favorable. Les valeurs approximatives de R_L calculées (à partir des concentrations initiales moyennes) sont comprises entre 0 et 1.

b) Constantes d'équilibre et énergie d'adsorption

Les constantes à considérer sont ici R_L de Langmuir (constante d'équilibre de la loi d'action de masse), K_T de *Temkin* et K_E d'*Elovich*, qui présentent toutes la même unité, alors que K_F de Freundlich est plutôt une « capacité » d'adsorption.

Pour les sites B, les valeurs obtenues des constantes d'équilibre sont toujours nettement plus élevées que pour les sites A. Il en est de même pour l'énergie d'adsorption selon Elovich ou pour la chaleur d'adsorption selon Temkin.

c) Capacités d'adsorption

Les valeurs de q_m de Langmuir, q_{mDR} de Dubinin-Radushkevich révèlent une présence (ou concentration) beaucoup plus élevée de sites B à la surface de l'adsorbant (environ 10 à 15 fois plus que les sites A).

Tableau VII.6 : Valeurs des paramètres d'isothermes d'adsorption (à 2 paramètres) de l'adsorption des chlorures.

Modèles	Freundlich (forme I)		Langmuir (forme II)		Temkin		Elovich		Dubinin- Radushkevich (DR)	
	Sites A*	Sites B**	sites A*	sites B**	sites A*	sites B**	sites A*	sites B**	sites A*	sites B**
K_F (en mg⁽¹⁻ⁿ⁾ Lⁿ/g) mode linéaire mode non linéaire	1,29.10 ⁻⁶ 2.10 ⁻⁵ ± 0,00002	58600,32 154,75 ± 60,70319								
n mode linéaire mode non linéaire	0,47 0,33 ± 0,1805	2,98 3,37 ± 0,05424								
b (L.mg/l) mode linéaire mode non linéaire			na 1,349.10 ⁻⁹ ±0,00205	0,002 2,3.10 ⁻⁴ ±3,8.10 ⁻⁴						
R_L			na	0,12≤R _L ≤ 0,35						
K_T (L.mg/l) mode linéaire mode non linéaire					0,0095	0,026				
K_E (L.mg/l) mode linéaire mode non linéaire							na	0,0118		
ΔQ (kJ/mol)					9,24	11,04				
E(kJ/mol) mode linéaire mode non linéaire									0,018 na	0,0081 0,0056±0,0009
q_m ou q_{mDR}(DR) (mg/g) mode linéaire mode non linéaire									442	1471

VII.3. Modélisation par les modèles mono-soluté à trois paramètres

L'objectif est ici d'essayer de trouver un modèle pouvant prendre en compte l'ensemble des résultats obtenus, quelles que soient la concentration initiale en chlorure et la concentration de tensioactif.

Il a donc été choisi de tester les modèles à trois paramètres les plus couramment cités dans la littérature, à l'aide de logiciel ORIGINE.

VII.3.1. Résultats des régressions non linéaires

Les modèles suivants ont été testés :

- 1) Redlich-Peterson.
- 2) Sips ou Koble-Corrigan.
- 3) Radke-Prausnitz.
- 4) Langmuir-Freundlich.

Tous les modèles permettent d'obtenir une courbe calculée qui se superpose convenablement aux résultats de l'isotherme expérimentale. Toutefois chacune des simulations a été étudiée en détails :

1) Modèle de Redlich-Peterson

L'isotherme de **Redlich-Peterson** est exprimée par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e}{1 + b(C_e)^n} \quad (\text{II.14})$$

Les paramètres de l'isotherme de **Redlich -Peterson** déterminés par le biais de la régression non linéaire sont récapitulés dans le tableau (VII.7) et illustrées par la figure (VII.9).

Tableau VII.7 : Paramètres de l'isotherme de **Redlich-Peterson**.

Formes non linéaires de l'isotherme de Redlich-Peterson	Gamme de C_e (mg/L)	$b \pm$ erreur Standard (L/mg)	$q_m \pm$ erreur Standard (mg/g)	n	R^2	R_1
	$78 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na	na	na
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	$0,00007 \pm 0,00006$	$37623,15 \pm 27311,154$	1,38	0,99	$0,80 \leq R_1 \leq 0,94$

On constate d'après le tableau que le modèle de (**R.P**) s'applique que pour les fortes concentration, la représentation graphique du modèle (R.P) sur la (figures VI.14), permet d'obtenir une courbe calculée qui se superpose convenablement ($R^2 = 0,99$) aux résultats de l'isotherme expérimentale. Malgré ça, les paramètres déterminés par ce modèle à savoir q_m constituent une Aberration, le modèle semble marquer une tendance à la sous-estimation de la quantité adsorbée. Ces résultats conduisent à dire que le coefficient de régression ne joue pas un rôle important pour démontrer l'applicabilité des modèles d'isothermes.

2) Radke-Prausnitz

L'isotherme de Radke-Prausnitz est exprimée par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e}{(1 + b C_e)^n} \quad (\text{II.15})$$

Les paramètres de l'isotherme de Radke-Prausnitz sont identifiés par la régression non linéaire. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (VII):

Tableau VII.8 : Paramètres de l'isotherme de **Radke-Prausnitz**.

Formes non linéaires de l'isotherme de Radke-Prausnitz	Gamme de C_e (mg/L)	$q_m \pm$ erreur Standard (mg/g)	$b \pm$ erreur Standard (L/mg)	n	R^2	R_1
	$78 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na	na	na
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	$5821,27 \pm 1820,22$	$0,00052 \pm 0,00019$	1,98	0,99	$0,35 \leq R_1 \leq 0,68$

On constate que le modèle de **Radke-Prausnitz** ne représente pas parfaitement les résultats expérimentaux, vu la valeur de q_{\max} . Calculée par ce modèle. Malgré que le coefficient de régression est important.

3) Langmuir-Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich est exprimée par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(bC_e)^n}{1+(bC_e)^n} \quad (\text{II.16})$$

L'ajustement des données expérimentales au modèle de Langmuir- Freundlich conduit aux résultats regroupés dans le tableau VII.9 :

Tableau VII.9 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir- Freundlich.

Formes non linéaires de l'isotherme de Radke-Prausnitz	Gamme de C_e (mg/L)	$q_m \pm$ erreur Standard (mg/g)	$b \pm$ erreur Standard (L/mg)	n	R^2	R_1
	$78 \leq C_e \leq 2520$	na	na	na	na	na
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	$1512,27 \pm 33,27855$	$0,00274 \pm 0,0009$	1,95	0,99	$0,094 \leq R_1 \leq 0,28$

Il ressort de ces résultats et parmi les quatre modèles à trois paramètres testés, le modèle **Langmuir- Freundlich** peut, à priori, simuler parfaitement d'une manière satisfaisante l'isotherme expérimental, de plus La représentation graphique du modèle se caractérise par une grande adéquation entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques du modèle.

10) Discussion sur l'applicabilité des modèles non linéaires à trois paramètres

Tous les modèles à trois paramètres testés s'appliquent bien. Ils sont donc tous capables de retracer la courbe expérimentale globale, comme le montrent les exemples de la Figure

(VII.14). Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater :

- Les formes non linéaires des isothermes à trois paramètres ne s'appliquent pas sur toute l'échelle de concentrations initiales de chlorure et de concentrations de tensioactif utilisées dans cette étude.
- que le modèle de Langmuir- Freundlich semble être le meilleur pour décrire l'isotherme expérimentale, un décalage important existe entre les valeurs prédites et les valeurs réelles des autres paramètres testés.
- que les modèles s'appliquent mal dans la gamme des faibles concentrations.

VII.4. Analyse statistique

Pour tirer le modèle le plus approprié qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales Une analyse statistique, en calculant la fonctions d'erreur, complétée par une analyse graphique est plus représentative et donne une bonne indication sur la représentation correcte des points expérimentaux. La fonction d'erreur la plus utilisée dans la littérature est citée dans le tableau (VII.7):

Tableau VII.10: Analyse statistique.

MODELES	$ERE_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2$	
	Gamme de C_e (mg/L)	
	$78 \leq C_e \leq 369,2$	$369,2 \leq C_e \leq 2520$
Langmuir	na	0,026
Freundlich	0,821	7,09
Temkin	671,32	2738199,15
Dubin-Radushkevich	15,07	0,0095
Redlich-Peterson	na	0,0038
Langmuir-Freundlich	na	0,0036
Radke-Prausnitz	na	4,159

D'après le tableau (VII.10), la non applicabilité de l'isotherme de *Temkin* pour les faibles et les fortes concentrations apparaît clairement avec des valeurs élevées de l'erreur calculée (**ERE**).

Les modèles à trois paramètres donnent une description des isothermes expérimentales, meilleure que celle du modèle à deux paramètres (*Langmuir* et *Dubin-Radushkevich* et *Freundlich*) pour les fortes concentrations avec des valeurs presque similaires de l'ERE mais inférieures à celles obtenues avec les isothermes à deux paramètres, ceci rend la discrimination entre les modèles difficiles. Pour discriminer entre les modèles à deux paramètres et les modèles à trois paramètres et dégager le plus approprié à décrire les Isothermes expérimentales, on a comparé les capacités maximales lues et celles calculées à partir des modèles en utilisant une autre fonction d'erreur.

Tableau (VII.11) : écarts entre les capacités maximales lues et prédites.

MODELES	Gamme de C_e (mg/l)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$ERE = \left \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})}{q_{e,exp}} \right * 100 (\%)$
Langmuir	$78 \leq C_e \leq 369,2$	na	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	1457	1452,51	0,28
Freundlich	$78 \leq C_e \leq 369,2$	789	894,27	13,35
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	1457	1560,01	7,099
Dubin-Radushkevich	$78 \leq C_e \leq 369,2$	789	412,91	47,66
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	1457	1457,39	0,054
	$78 \leq C_e \leq 2520$	1457	1471,49	1,022
Redlich-Peterson	$78 \leq C_e \leq 369,2$	789	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	1457	1488,17	2,16
Radke-Prausnitz	$78 \leq C_e \leq 369,2$	789	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	1457	2817,02	93,39
Langmuir-Freundlich	$78 \leq C_e \leq 369,2$	789	na	na
	$369,2 \leq C_e \leq 2520$	1457	1477,15	1,41

D'après les résultats obtenus, on remarque que les capacités maximales estimées selon les modèles cités varient. Une compatibilité entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par les modèles est également observée. L'écart le plus faible entre les capacités maximales lues et prédites est celui obtenu avec l'isotherme de **Freundlich** pour les faibles concentrations ($78 \leq C_e \leq 369,2$) et l'isotherme de **Dubinin-Radushkevich** et **Langmuir** pour les fortes concentrations ($369,2 \leq C_e \leq 2520$) Une autre technique peut être appliquée pour valider un modèle, il s'agit de l'analyse graphique qui peut être plus représentative.

VII.5. Analyse graphique

L'analyse graphique qui consiste à présenter les isothermes calculées selon Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich, Radke-Prausnitz est illustrée par les figures (VII.14 ; VII.15 ; VII.16).

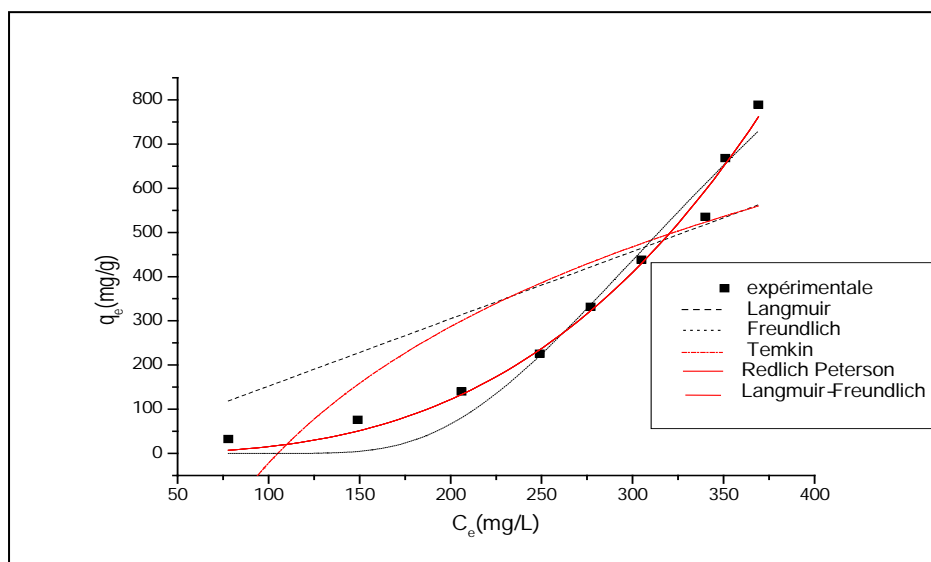


Figure VII.13 : Isothermes expérimentales et simulées pour les faibles concentrations ($78 \leq C_e \leq 369,2$)

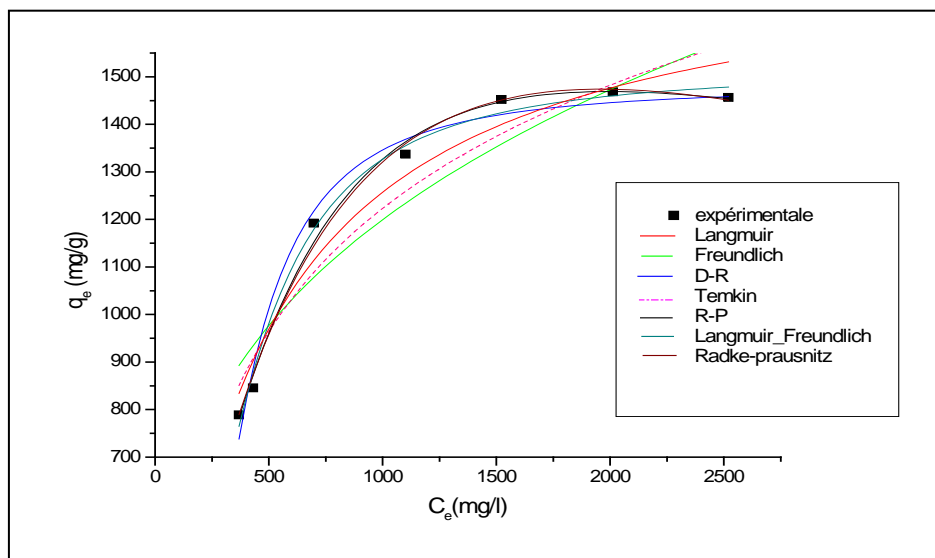


Figure VII.14 : Isothermes expérimentales et simulées pour les fortes concentrations ($369,2 \leq C_e \leq 2520$).

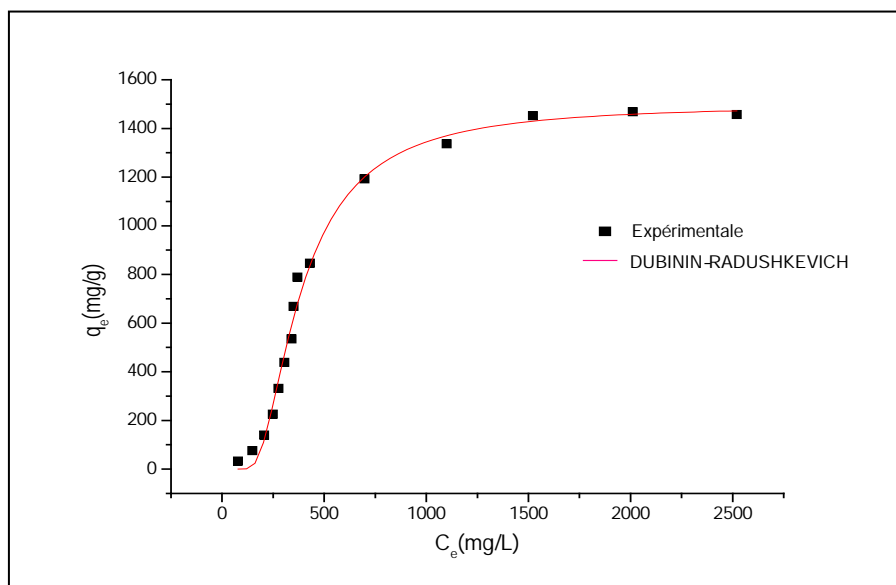


Figure VII.15 : Isothermes expérimentales et simulées pour les concentrations : ($78 \leq C_e \leq 2520$).

Les résultats montrent que les points expérimentaux se mettent sur les courbes théoriques de *Freundlich* pour les faibles concentrations. Et sur les courbes théoriques de *Langmuir* et *Dubinin-Radushkevich* pour les fortes concentrations.

Tableau VII.12 : Quelques capacités maximales d'adsorption des anions chlorures sur d'autres adsorbants.

<i>Adsorbants</i>	<i>q_{max} (mg.g⁻¹)</i>	<i>Références</i>
<i>Hydroxydes doubles lamellaires (Fe₂O₃.Al₂O₃.xH₂O)</i>	70	Chubar et al. , (2005)
<i>Résine échangeuse d'ions faiblement acide et faiblement basique</i>	85,2	Koul et gupta, (2004)
<i>Oxydes métalliques mixte magnesium–aluminum oxide</i>	109,3	Kameda et al., (2002)
<i>Oxydes métalliques mixte magnesium -aluminum oxide</i>	102,6	Kameda et al., (2002)
<i>Hydroxydes doubles lamellaires calcinés (MgAl-CO₃ CLDH)</i>	149,5	Liang et coll., (2006)
<i>Hydroxydes doubles lamellaires (ZnAl-NO₃ LDH)</i>	64,14	Liang et al., (2009)
<i>Hydroxydes doubles lamellaires (MgAl-NO₃ LDH)</i>	21,02	
<i>Hydroxydes doubles lamellaires (NiAl-NO₃ LDH)</i>	53 ,97	
<i>Tensioactif cationique Tetradecyltrimethylammonium bromide C₁₇H₃₈BrN</i>	1457	Notre étude

VII.6. Conclusion

L'étude des isothermes d'équilibre a permis de dégager les conclusions suivantes :

- Les isothermes obtenues expérimentalement sont caractérisées par une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration, et un palier horizontal où la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration traduisant la saturation du tensioactif.
- Les formes linéaires de l'isotherme ainsi que la régression –non linéaire ne donnent pas les mêmes résultats. La régression non linéaire peut améliorer la qualité du lissage des points expérimentaux pour certains modèles.
- Le facteur de séparation R_L compris entre 0 et 1 pour les conditions étudiées indique une adsorption favorable.
- La capacité maximale est de **1457mg/g**.

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

Chapitre VIII : Etude de la cinétique d'adsorption

VIII. Etude de la cinétique d'adsorption

VIII.1. Introduction

L'objectif de cette partie de notre travail est d'appliquer aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption des chlorures sur un tensioactif.

VIII.2. Etude cinétique

Afin de décrire la cinétique d'adsorption des chlorures sur un tensioactif, des essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique, la capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps en faisant varier la température initiale.

Les modèles cinétiques appliqués aux données cinétiques expérimentales sont :

- Application des modèles de « réaction de surface » :
 - Modèle du pseudo- premier ordre ;
 - Modèle du pseudo -second ordre ;
 - Le modèle d'Elovich ;
- Application des modèles de « diffusion externe » ;
- Application des modèles de « diffusion intra- particulaire » ;
- Le modèle de Bangham.

VIII.2.1. Application des modèles « réaction de surface »

1) Détermination de la Constante de vitesse de l'adsorption

Afin de déterminer la vitesse de la réaction nous avons appliqué les équations de Lagergren (pseudo- premier ordre) et de Ho (pseudo- second ordre) à nos essais pour modéliser la cinétique de rétention des chlorures par le tensioactif.

a) Modèle pseudo premier ordre

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre (s^{-1})

La constante de vitesse d'adsorption est déterminée graphiquement en portant $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

b) Modèle pseudo second ordre

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.21})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse du pseudo second ordre ($g/mg \cdot \text{min}$).

Les quantités fixées peuvent être exprimées en fonction du temps, pour les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre respectivement sous les formes non linéaires suivantes :

$$q_t = q_e \left(1 - 10^{\left(\frac{-k_1 t}{2.3} \right)} \right) \quad (\text{II.22})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{II.23})$$

Les résultats obtenus sont représentés par les figures (VIII.1, VIII.2) respectivement :

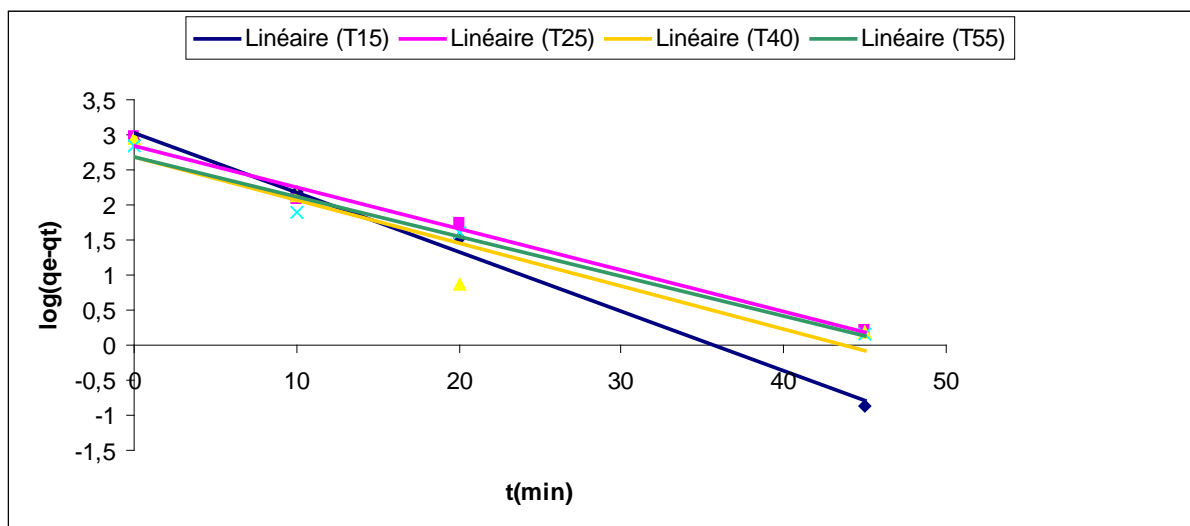


Figure VIII.1 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo premier ordre pour différentes températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25^\circ\text{C}$.

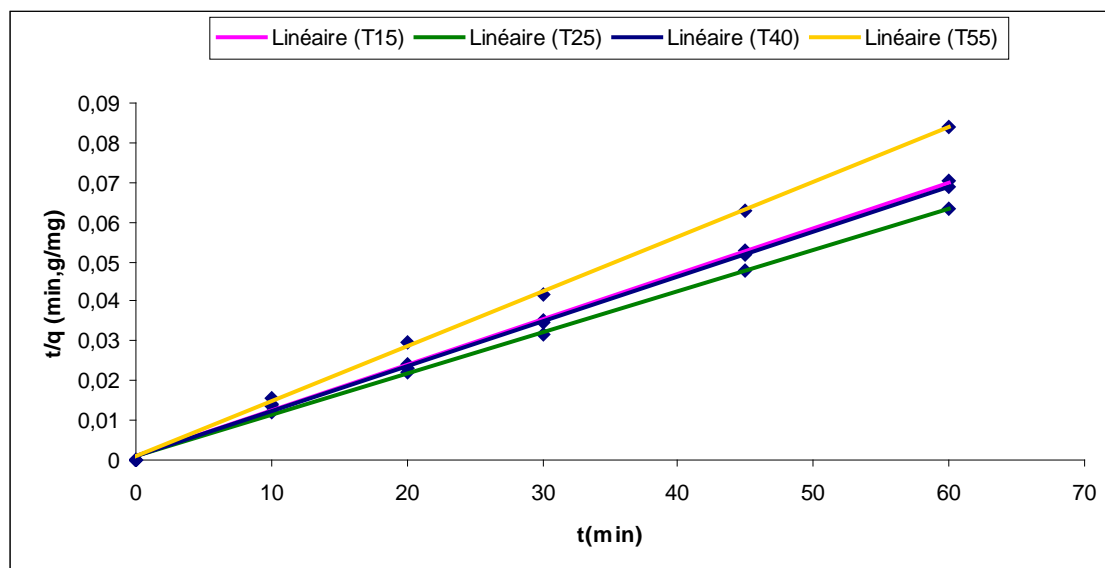


Figure VIII.2 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo second ordre pour différentes températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Les valeurs des constantes de vitesses k_1 et k_2 obtenues sont regroupées dans le tableau (VIII.1).

Tableau VIII.1 : Valeurs des constantes de vitesse (k_1 et k_2) pour les différentes températures.

Température (K)	Cinétique du pseudo de 1 ^{er} ordre			Cinétique du pseudo 2 ^{eme} ordre		
	k_1 (min^{-1})	q_{e1} (mg/g)	R^2	k_2 (g/min.mg)	q_{e2} (mg/g)	R^2
288	0,19481	1072,5	0,9933	0,0011	909,09	0,9988
298	0,13593	716,14	0,9857	0,00125	1000	0,9993
313	0,1403	530,88	0,8892	0,00151	909,09	0,999
328	0,13087	495,45	0,9911	0,00196	714,28	0,9994

D'après les coefficients de régression linéaire R^2 répertoriés sur le tableau (VIII.1), nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption des chlorures sur un tensioactif est

d'ordre 2, cette conclusion est argumentée par la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle du second ordre avec celle déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

Les résultats sont donnés par le tableau (VIII.2). L'écart entre l'expérimentation et les modèles est quantifié en calculant la déviation standard Δq (%) donnée par l'expression suivante :

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{ecal} - q_{eexp}}{q_{eexp}} \right)^2} \quad (\text{VIII.1})$$

Les plus faibles valeurs de la déviation standard Δq (%) correspondent aux paramètres cinétiques du modèle le plus adéquat pour nos conditions opératoires.

Tableau VIII.2 : Validation du modèle pseudo 2^{ème} ordre.

Température (K)	Cinétique pseudo 1 ^{er} ordre					Cinétique pseudo 2 ^{ème} ordre				
	q_e théo (mg/g)	q_e exp (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	Δq (%)	q_e théo (mg/g)	q_e exp (mg/g)	k_2 (g/min.mg)	R^2	Δq (%)
288	1073,97	854,64	0,19481	0,9932	27,14	894,18	854,64	0,0011	0,9988	8,57
298	715,93	947,98	0,13593	0,9857	27,52	986,84	947,98	0,00125	0,9993	6,71
313	530,76	869,50	0,1403	0,8976	41,11	899,94	869,50	0,00151	0,999	7,52
328	495,25	716,41	0,13087	0,9769	34,22	705,88	716,41	0,00196	0,9994	2,61

D'après le tableau, les plus faibles valeurs de la déviation standard Δq (%) correspondent aux paramètres cinétiques du modèle d'ordre 2. Les valeurs de q_e calculées à partir du modèle du pseudo second ordre sont presque similaires à celles obtenues expérimentalement.

De plus l'examen de l'influence de la température sur l'adsorption des chlorures montre une diminution de la capacité d'adsorption pour une augmentation de la température de 25°C à 55°C ceci peut être expliqué par l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les

sites actifs et les ion chlorures. En effet, les coefficients de régression sont élevés (0,999-0,9988) pour toute la gamme des température étudiées.

Pour tirer les modèles cinétiques les plus représentatifs des expériences, on a réalisé une analyse graphique, on port ant dans un m ême graphe, les cinétiques simulées et l'expérimentation. Les figures (VIII.3) montrent que les points expérimentaux sont très proches du modèle du pseudo second ordre. On peut dire donc que la cinétique de rétention des chlorures suit l'ordre deux.

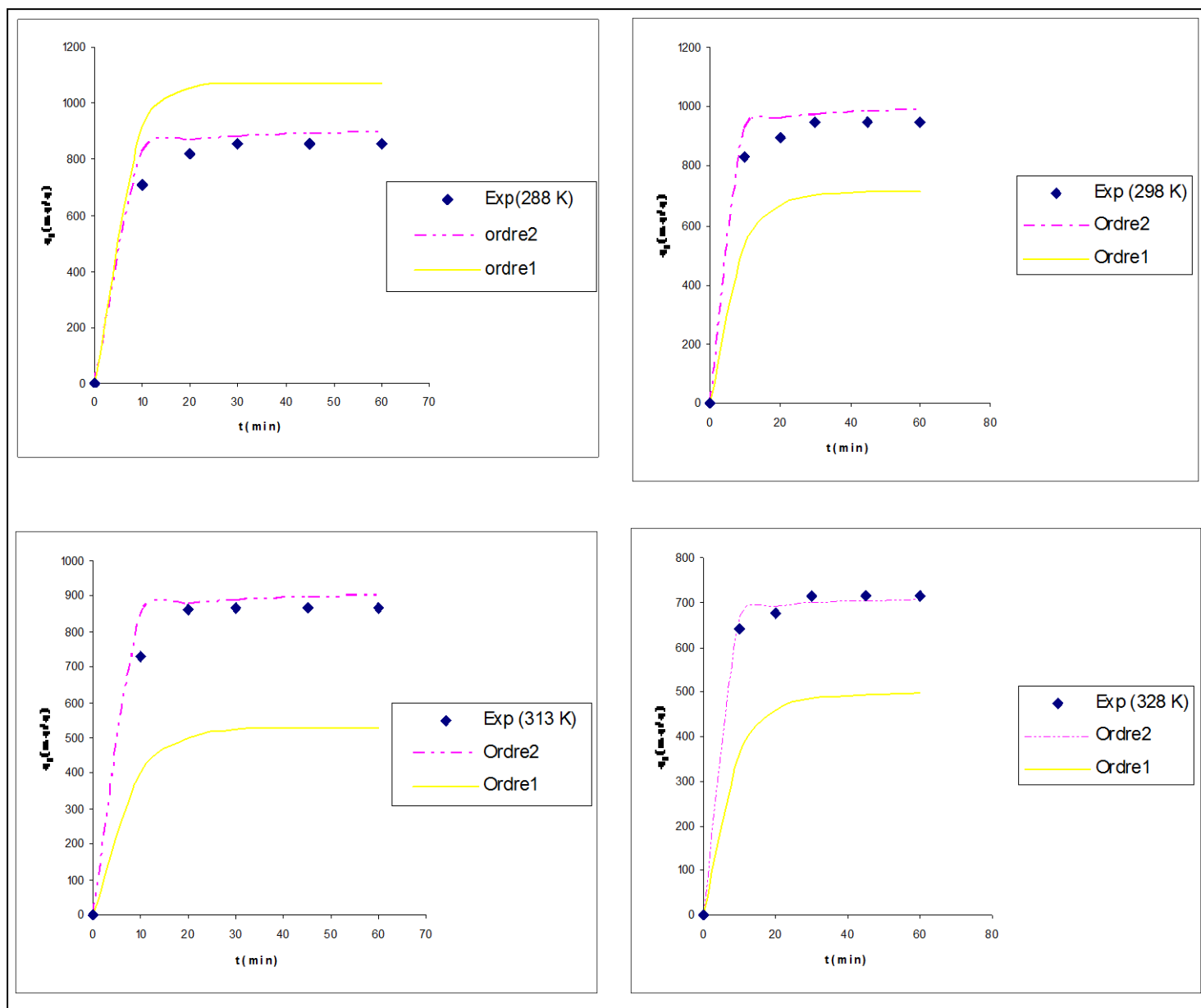


Figure VIII.3 : Confrontation des résultats expérimentaux à ceux des résultats obtenues par le modèle Lagergren et le modèle de Ho : Effet de la température.

c) Application du modèle d'Elovich

L'existence des groupements chimiques variés sur les adsorbants, nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. En effet, les ions chlorures peuvent réagir sur la surface de l'adsorbant (*Tseng, R.L., et Tseng S.K., 2006*). Ceci donne une possibilité à la réaction chimique de contrôler le mécanisme d'adsorption.

Nous avons appliqué le modèle cinétique d'Elovich donné par l'équation ci-dessous :

$$q_t = \frac{\ln(a_{el} b_{el})}{b_{el}} + \frac{1}{b_{el}} Lnt \quad (II.25)$$

Où

a_{el} : est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min) et b_{el} constante relative au nombre de sites disponibles (g/mg) est une constante de désorption.

La vitesse initiale d'adsorption est déterminée graphiquement en portant q_t en fonction de $\ln(t)$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableaux (VIII.3) et illustrés par la figure (VIII.4).

Tableau VIII.3 : Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption des chlorures sur un tensioactif pour les différentes températures.

Températures (K)	b_{el} (g/mg)	a_{el} (mg/g min)	R^2
288	0,00122	1596,66	0,8
298	0,00146	1867,11	0,87
313	0,01408	353695,03	0,71
328	0,021809	6022518,89	0,85

Nous observons d'après le tableau que les vitesses initiales calculées selon le modèle d'Elovich sont beaucoup plus supérieures à celles trouvées par le modèle de Ho (pseudo second ordre) obtenus précédemment (*Tableau VIII.2*). Ceci suppose donc le modèle d'Elovich n'est pas adapté pour nos conditions opératoires. Ceci suppose la présence d'un

autre phénomène autre que la réaction chimique. Il s'ensuit que cette dernière n'est pas l'étape déterminante de l'adsorption des chlorures.

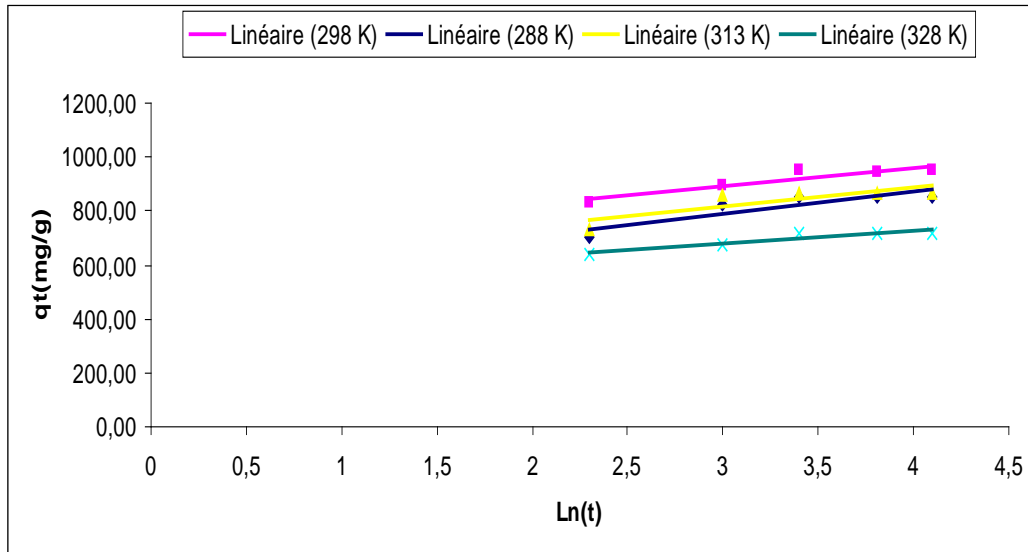


Figure VIII.4 : Détermination des vitesses initiales de l'adsorption par le modèle d'Elovich pour les différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$.

VIII.2.2. Application des modèles «de transfert de matière »

1) Application des modèles « diffusion externe »

Dans le but d'évaluer l'importance de l'étape de diffusion externe, le modèle classique de transfert de matière entre deux phases, ainsi que le modèle de **FURUSAWA et SMITH** (1973), exposés dans la partie bibliographique, ont été testés.

$$\text{Ln} \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = K \left(\frac{a}{V} \right) t = k' t \quad (\text{II.27})$$

Avec :

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

a : Surface spécifique de la particule en (m^2).

V : volume de solution en (L).

k : Coefficient de transfert de matière externe en (m/s).

Un simple tracé de $\ln [(C_0 - C_e) / (C_t - C_e)]$ en fonction du temps de réaction devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe intervient dans le processus d'adsorption.

La représentation graphique des résultats obtenus est donnée par la figure (VIII.5) suivante :

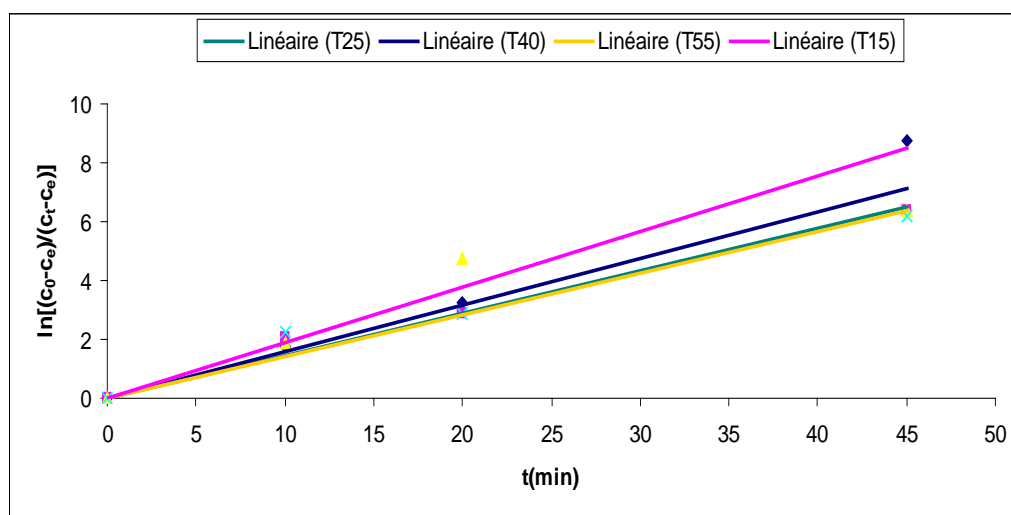


Figure VIII.5 : Détermination du coefficient de transfert de matière externe K de la diffusion externe pour différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900$ mg/L, $pH = 4$.

Le tracé donne des profils linéaires avec des coefficients de régression acceptables R^2 (0,99 ; 0,97 ; 0,87 ; 0,96), ceci suppose que le modèle s'applique aux résultats expérimentaux, or d'après l'équation caractéristique du modèle la molécule doit posséder une surface spécifique chose qui n'existe pas pour les molécules solubles (non particulaire), Pour accéder à la valeur du coefficient de transfert de masse externe, on doit estimer au préalable la valeur de l'aire spécifique de la micelle du tensioactif.

D'après *Furzawa et Smith* (1973), puis *McKay* (1983), une expression similaire exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation suivante :

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right) - \left(\frac{A}{m_s K_L} \right) \right] = \frac{K_f S_s t}{A} + \text{Ln } A \quad (\text{II.28})$$

Avec :

$$A = \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L}$$

$m_s = m/V$ = concentration en adsorbant (mg/L).

K_L : constante de Langmuir (L/mg).

S_s : aire spécifique de l'adsorbant (en m^2/m^3).

K_f : coefficient de transfert externe (en m/s).

Cependant, ce modèle ne peut être appliqué dans notre cas, ce qui est prévisible puisque d'après les travaux mentionnés dans la littérature, il n'est pratiquement jamais applicable

2) Application des modèles « diffusion intra- particulaire »

Afin de tester la validité de l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire très souvent citée (ex. : *Weber et Morris*, 1963 ; *Sarkar et al* ; 2003 ; *Hamdaoui*, 2006 ; *Srivastava et al.* 2006 ; *Karadag*, 2007 ; *Hameed*, 2007; *EL Qada et al* ; 2007), il a été tracé l'évolution de q_t en fonction de la racine carrée du temps.

Pour mieux comprendre le phénomène diffusionnel on a testé le modèle Weber et Morris selon l'équation suivante :

$$q = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{II.29})$$

Où

K_i : est le coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg/g.s}^{1/2}$).

C : la résistance au transfert.

La variation linéaire de ce tracé permet d'évaluer la constante de diffusion intra-particulaire (K_i) et de montrer l'importance de la diffusion interne dans le processus global.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (VIII.6) et résumés dans le tableau (VIII.4):

Tableau VIII.4 : Valeurs des coefficients de régression linéaire R^2 pour les différentes températures.

Températures (K)	R^2
288	0,77
298	0,75
313	0,75
328	0,74

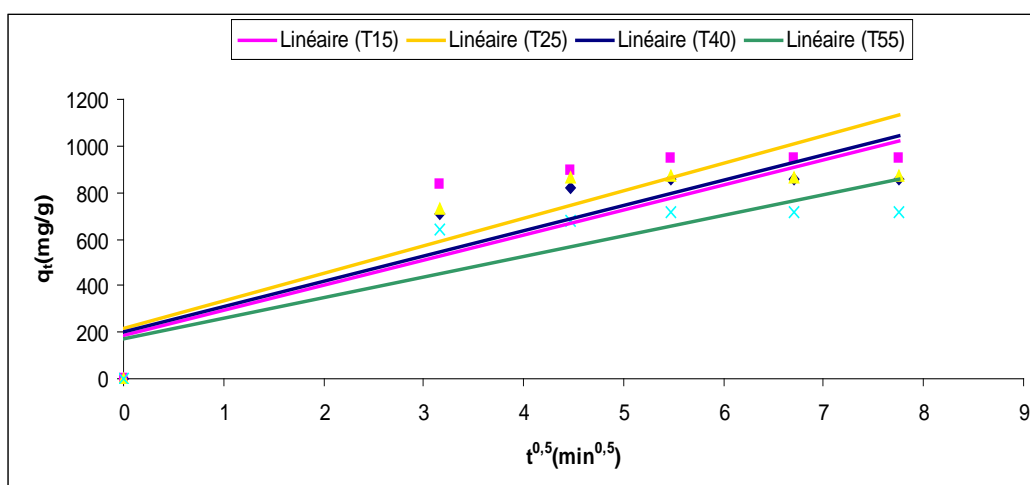


Figure VIII.6 : Détermination de coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire k_d pour les différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$.

L'application du modèle décrit ci dessus conduit à des représentations graphiques non linéaires vu les faibles valeurs des coefficients de régression linéaire obtenus (figures VIII.6). Par conséquent, le modèle de diffusion intraparticulaire n'est pas approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption.

3) Application du modèle Bangham

Les données cinétiques peuvent être aussi analysées par l'équation de Bangham (*Mall et coll., 2006*) donnée par l'équation (VIII.11) pour déterminer l'étape lente qui se produit dans le système d'adsorption selon l'expression suivante :

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t C_s} \right) = \log \left(\frac{K_0 C_s}{2,303V} \right) + \alpha \log(t) \quad (\text{II.30})$$

Avec

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution (mg/L).

V : volume de la solution (mL).

C_s : Masse d'adsorbant par litre de solution (g/L).

q_t : quantité d'adsorbant adsorbée au temps t .

α (<1) et K_0 sont des constantes.

La constante K_0 est déterminée graphiquement en portant $\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t C_s} \right)$ en fonction de $\log(t)$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (VIII.5) et illustrés par la figure (VIII.7).

Tableau VIII.5 : Paramètres du modèle de bangham pour l'adsorption des chlorures sur un tensioactif pour les différentes températures.

Températures (K)	α	K_0 (L/ (g/L))	R^2
288	0,168	0,804	0,799
298	0,140	1,074	0,872
313	0,145	0,908	0,688
328	0,098	0,782	0,876

D'après les résultats rassemblés dans le tableau (VIII.5), on constate un faible ajustement des résultats expérimentaux à ce modèle qui signifie que le processus se fait en plusieurs étapes, cela apparaît clairement par l'application du modèle qui conduit à des représentations graphiques linéaires avec des coefficients de régression linéaire trop faibles

variant entre (0,688-0,876). Ce qui se traduit et confirme que la diffusion intraparticulaire n'existe pas (**Figure VIII.7**).

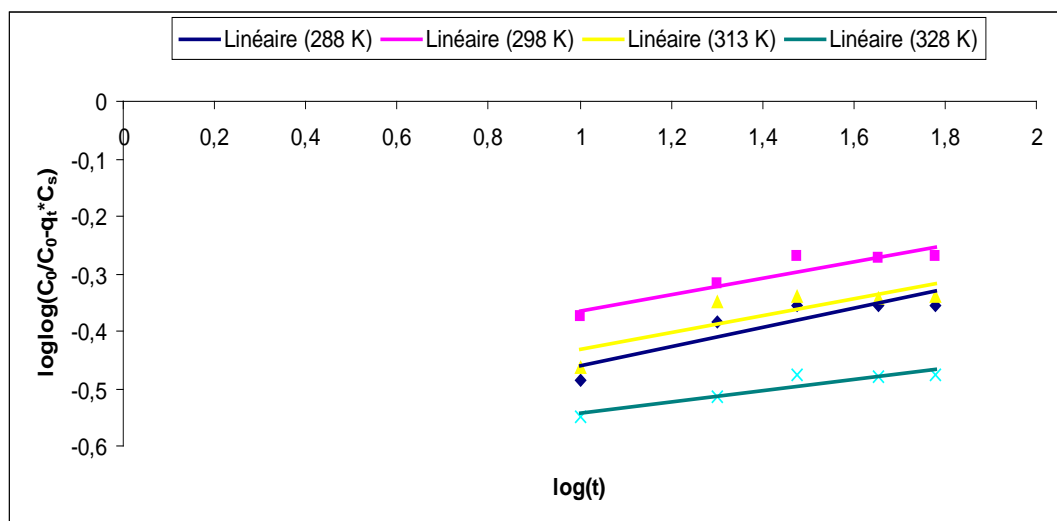


Figure VIII.7 : Modèle de Bangham pour l'adsorption des chlorures par à différentes Températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L, $C_0 = 900$ mg/L, $pH = 4$).

VIII.3. Grandeurs thermodynamiques

Dans le but de déterminer la nature du processus d'adsorption, des paramètres thermodynamique telles que : l'énergie d'activation, l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° ont été évaluées.

1) Energie d'activation

Les constantes de vitesses sont employées pour déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation *d'Arrhenius* :

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.31})$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse de la réaction d'adsorption (2eme ordre) (g/min.mg).

E : Energie d'activation (kJ/mol).

R: Constante de gaz (8.314J/mol K).

T: Température de la solution (K).

La forme linéaire de l'équation d'Arrhenius est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{II.32})$$

Les valeurs de k_2 sont obtenues à partir du tracé t/q en fonction du temps pour chaque température. Par la suite les valeurs de E sont obtenues, en traçant la droite $\ln(k_2)$ en fonction de $(1/T)$. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupé dans le tableau (VIII.6) et illustrés par les figures (VIII.7 ; VIII.8) et:

Tableau VIII.6 : Valeurs des constantes de vitesse k_2 pour les différentes températures.

Température (K)	k_2 (g/min.mg)	R^2
288	0,0011	0,9988
298	0,00125	0,9993
313	0,00151	0,999
328	0,00196	0,9994

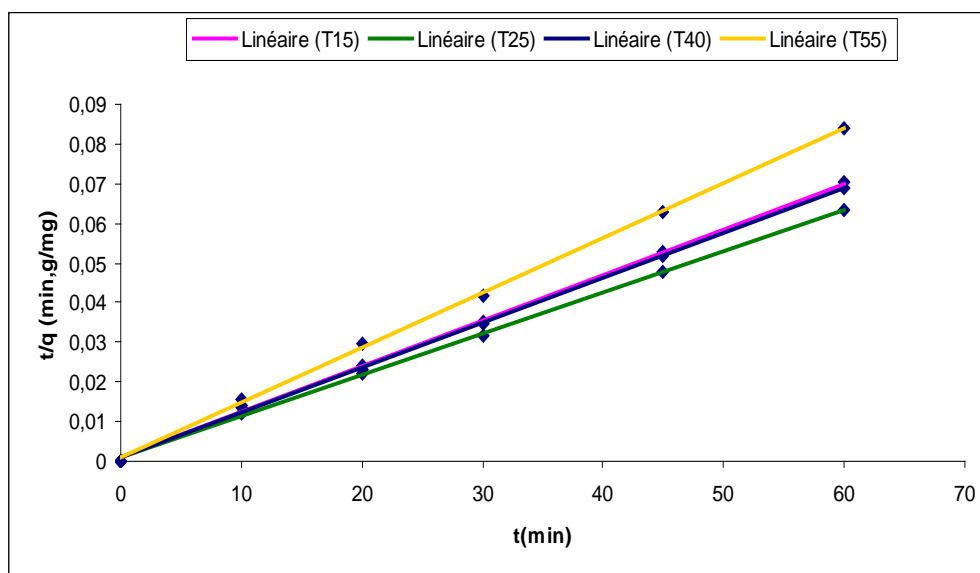


Figure VIII.8 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo second ordre pour les différentes températures. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900$ mg/L, $pH=4$, $T = 25$ °C.

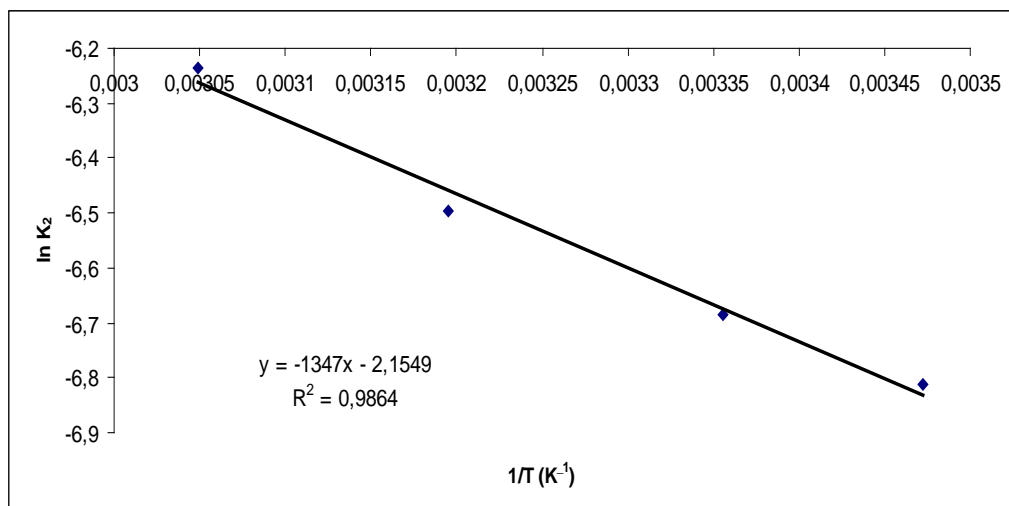


Figure VIII.9 : Représentation de $\ln(k_2)$ en fonction de $1/T$. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900\text{mg/L}$, $pH=4$, $T = 25^\circ\text{C}$.

A la lumière des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, nous remarquons que la constante de vitesse d'adsorption augmente avec la température. Nous pouvons attribuer ces résultats à la dilatation thermique de la solution qui entraîne une grande mobilité des ions chlorure qui s'adsorbent plus facilement à la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, la figure (VIII.8), montre que l'évolution de $\ln k_2$ en fonction de $(1/T)$ est une droite avec un coefficient de régression de 0.9864. La valeur de l'énergie d'activation « E » est calculée à partir de la pente de la droite, elle est égale à 11,19 kJ/mol. Ainsi, nous pouvons conclure qu'il s'agit bien d'une adsorption physique contrôlée par un mécanisme de transfert de masse de type diffusionnel. En général pour des valeurs d'énergie d'activation comprises entre (5 et 40 kJ/mole), le procédé d'adsorption est contrôlé par la diffusion [(Ofama et Ho, 2007), (Chu et Chen, 2002)].

Toute fois ces constatations pourraient être confirmées par l'évaluation des paramètres thermodynamiques.

2) Energie libre (ΔG^0), enthalpie (ΔH^0) et entropie (ΔS^0)

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par l'équation suivante (E.Oguz et al., 2005):

$$\ln k_D = \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (\text{II.33})$$

Avec :

k_D : Coefficient de distribution (L/g) qui est exprimé par :

$$k_D = \frac{(C_0 - C_e).V}{m.C_e} \quad (\text{II.34})$$

Les valeurs de k_D pour chaque température sont portées dans le tableau (VII.7) :

Tableau VIII.7 : Valeurs de k_D en fonction de la température.

Température (K)	k_D (L/g)
288	2,62
298	3,61
313	2,76
328	1,71

La figure (VIII.10) représente l'évolution de $\ln k_D$ en fonction du $1/T$.

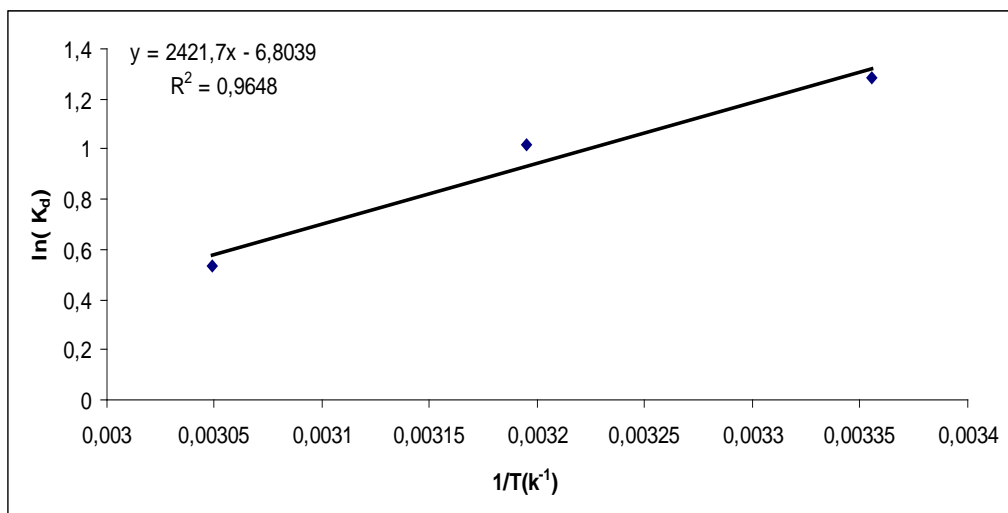


Figure VIII.10 : Représentation $\ln k_D$ en fonction du $1/T$. Concentration du tensioactif (6,728g/L), $C_0 = 900 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue, nous déterminons respectivement les valeurs de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°). Ainsi, l'énergie de Gibbs standard (ΔG°) sera calculée à l'aide de l'équation :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{II.35})$$

Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau VII.7:

Tableau VIII.7: Paramètres thermodynamiques.

ΔS_{ads}° (J/mol.K)	ΔH_{ads}° (kJ/mol)	ΔG_{ads}° (kJ/mol)			
		288 (K)	298 (K)	313 (K)	328 (K)
-56,56	-20,13	-3,34	-3,27	-2,42	-1,57

Les résultats mentionnés dans le tableau (VIII.7) indiquent que la valeur de l'enthalpie ΔH est négative montrant ainsi que le processus est exothermique, ce qui pourrait expliquer la diminution de la capacité d'adsorption pour les différentes températures. D'autre part, Les valeurs négatives de la variation de l'énergie de Gibbs ΔG confirment la faisabilité du processus d'adsorption et montrent une adsorption de nature spontanée (*M.Salem et al., 1992 ; V.K.Gupta et al., 1998*). Nous notons également que la valeur de l'enthalpie obtenue est de **20,13 kJ/mol** traduit une adsorption de nature physique sachant que, pour des valeurs comprises entre **(-4 et -40 kJ/mol)** le processus d'adsorption est physique et il est de nature chimique pour la gamme comprise **(-40 et -800 kJ/mol)** (*Crini et Badot, 2008*). En outre la valeur négative de l'entropie ΔS montre la réversibilité du processus d'adsorption et révèle une diminution du désordre à l'interface solide /solution durant l'adsorption par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées. Cette valeur donne aussi une indication sur la nature de la faisabilité de la désorption car l'augmentation de la température facilite la régénération.

Nous retenons alors, Le fait que les valeurs de ΔG soient négatives nous prouve que la formation d'agrégats $\text{CTA}^+ / \text{Cl}^-$ est un processus thermodynamiquement favorable. Il ressort également que l'énergie libre d'adsorption diminue quand la température s'élève ; en effet, aux températures élevées, l'agent tensioactif est moins hydraté, c'est pourquoi le système exige moins d'énergie pour que le processus d'adsorption ait lieu (*Al Sabagh, 1998 ; Al Sabagh et coll., 2000 ; Carnero-Ruiz et coll., 2001*).


VIII.4. Conclusion

Sur la base des résultats obtenus, il s'avère que l'ordre deux est bien adapté à nos résultats expérimentaux, La rétention des chlorures elle n'est ni un phénomène purement chimique, ni purement diffusionnel. Il est probable que nous avons affaire à un couplage entre cinétique chimique et cinétique physique. Les modèles à un seul paramètre, comme c'est le cas d'une réaction du premier ou du second ordre, ou du modèle de diffusion interne ne permettent pas la description réelle du mécanisme d'adsorption, Cette observation souligne l'incapacité des modèles à prévoir le comportement du tensioactif.

L'ensemble des paramètres étudiés et les modèles appliqués, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- les phénomènes surfaciques sont importants, la cinétique de fixation des chlorures suit une cinétique de 2^{ème} ordre.
- Les étapes qui interviennent dans le processus global de la rétention des chlorures sur le tensioactif fait intervenir deux mécanismes d'adsorption : le transfert de masse externe et les réactions de surfaces. Il n'est donc pas possible de préciser à priori si la diffusion ou la réaction de surface est cinétiquement déterminante.
- La réaction de rétention des chlorures est exothermique.

CONCLUSION
GENERALE



Conclusion Générale

L'objectif de la présente étude consistait en l'élimination des anions chlorures en milieu aqueux en utilisant un procédé d'adsorption. Les résultats de la première étude, relatifs à l'adsorption des anions chlorures sur des matériaux de nature végétale à l'état brut, activés physiquement, chimiquement et thermiquement, ont révélé un rendement d'adsorption pratiquement négligeable.

En effet Pour des études ultérieures sur *les traitements des eaux polluées par les chlorures*, *l'accent doit être mis* sur l'adsorption de ce polluant *sur une matrice inorganique* (surface des adsorbants est minérale) *comportant le contre ion* qui va s'échanger avec l'anion chlorure (l'adsorption par échange d'ions). Sachant que, *la présence de la matière organique sous forme particulière* à un *effet négatif* sur l'adsorption des chlorures, ce qui signifie que la matière organique doit *impérativement* être *soluble* dans l'eau pour la rétention de ce polluant.

Ainsi, nous avons essayé d'examiner la possibilité de substituer ces adsorbants, bien qu'ils soient économiques, par une macromolécule susceptible de complexer les anions chlorure et par conséquent permettra leur élimination par l'intermédiaire d'une membrane d'ultrafiltration.

Une étude en batch a été réalisée, afin de déterminer les conditions opératoires optimales du processus d'adsorption des chlorures par un tensioactif cationique : le tétradécyltriméthylammonium bromide ($C_{17}H_{38}BrN$). Les résultats expérimentaux ont conduit à des rendements d'adsorption très prometteurs : un rendement d'élimination d'environ de **80,28 %** a été obtenu dans les conditions opératoires suivantes : une concentration en tensioactif de **20 mmol/L**, **pH de 4**, **T de 25 °C** et une concentration initiale en chlorures de **900 mg/L**. L'étude cinétique a également révélé que le processus d'adsorption est rapide, un temps d'équilibre de **30 min** a été relevé.

L'exploitation des résultats a consisté en premier lieu, en la détermination du type d'isothermes de l'équilibre d'adsorption. Différents modèles ont été testés. Les résultats obtenus ont montré que le modèle de *Freundlich* décrit parfaitement les résultats expérimentaux pour

les faibles concentrations en chlorures ($78 \text{ mg/l} \leq C_e \leq 369,2 \text{ mg/L}$) avec un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,98$. Pour les fortes concentrations en anions chlorures ($369,2 \leq C_e \leq 2520 \text{ mg/L}$), les modèles de *Langmuir* ($R^2 = 0,99$) et *Dubinini-Radeshkevich* ($R^2 = 0,99$) s'avèrent les plus adaptés avec des capacités maximales d'adsorption équivalentes respectivement $q_m = 1666 \text{ mg/g}$ et $q_m = 1480 \text{ mg/g}$. On note également que le modèle de *DR* est le seul modèle à deux paramètres qui peut être appliqué sur toute la gamme des concentrations étudiées ($78 \leq C_e \leq 2520 \text{ mg/L}$) avec un bon coefficient de régression non linéaire ($0,98$) et une capacité maximale d'adsorption $q_m = 1497 \text{ mg/g}$ proche de la valeur expérimentale $q_m = 1457 \text{ mg/g}$.

Les résultats obtenus relatifs à l'étude de la cinétique d'adsorption indiquent que le processus d'adsorption des chlorures sur le tensioactif fait intervenir deux mécanismes d'adsorption : *le transfert de masse externe* et *les réactions en surfaces pseudo second ordre*. Il n'est donc pas possible de préciser a priori si la diffusion ou la réaction de surface est cinétiquement déterminante.

Par ailleurs, nous notons que les essais portant sur l'influence de la température nous ont permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$). Ces dernières montrent que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). La valeur de l'énergie d'activation obtenue ($11,19 \text{ kJ/mol}$) indique que le processus d'adsorption est de nature physique.

A la lumière des résultats obtenus, on peut conclure que les tensioactifs sont très performants dans la dépollution des eaux contaminées par les chlorures.

Cependant, le travail de recherche entamé n'est pas complètement achevé, nous pouvons émettre quelques suggestions :

- Il serait intéressant de travailler sur l'adsorption des anions chlorures avec d'autres tensioactifs en particulier en testant le plus commun des tensioactifs cationiques : *le cetyltriméthylammonium bromure (CTABr)* ou avec un *autre polluant* sur le *même tensioactif*, afin de *vérifier* la présence de *deux type de sites*, la faible présence de sites « *hautement réactifs* » et la teneur élevée en site « *faiblement réactif* » qui pourraient être corrélées à la structure physicochimique du tensioactif.

➤ *La connaissance* de différentes valeurs des *paramètres des isothermes d'équilibre*, notamment sur *les deux gammes de concentrations*, ainsi que la connaissance *des paramètres cinétiques* divers, devraient *permettre de prédire le fonctionnement d'un*

système mettant en œuvre de faibles ou de fortes doses de tensioactif en amont d'une membrane.


➤ *L'extrapolation* du procédé à une *échelle industrielle* s'avère indispensable vu les débits d'eau à traiter. Ainsi une étude de ce procédé en *système dynamique* s'avère nécessaire

➤ Appliquer l'étude à un système plus complexe, renfermant plusieurs molécules, qui se rapproche du cas d'un effluent réel.

➤ Il reste cependant, à s'intéresser au *devenir du complexe formé* (CTA^+ , CI), issue du procédé d'ultrafiltration, par l'étude de l'adsorption de ce complexe sur des déchets végétaux.

➤ Enfin l'étude technico-économique du procédé de dépollution devra être réalisée.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



Bibliographie

* A

A.U.Baes, T. Okuda, T. Nishijima, E. Shoto et M. Okada, (1997). Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminant in an amine modified coconut coir, *Water Sci. Technol.* N°35, 7, 89-95.

ASPA, (1990) Fascicule, Paris.

* B

Blanchard G., Maunaye M., Martin G. (1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, 18, 1501-1507.

Bilgili M.S., (2006) Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1, 157-164

Bruno, (1997). « Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux. » *Thèse de Doctorat (Lyon)*

Bangham D.H., Burt F.P. (1924). The behaviour of gases in contact with glass surfaces.

Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 105, 481-488.

Berthod A. 1983. Mise au point - Structures physico-chimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsion *Journal de chimie physique*, 80, (1983) ,407-424.

Bond, R.G. et Straub, C.P. (1973). Handbook of environmental control. Vol. 3. Chemical Rubber Co., Cleveland, OH (1973).

* C

Chitour, C E., (1992). Physico-chimie des surfaces. Volume II Ed.OPU, Alger.

Choy K.H.H., Porter J.F., McKay G., (2004), Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents, *Langmuir*, 20, 9646-9656.

Crini, G., Badot, P.M., (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33,399-447.

Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., (2007). Removal of C.I Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solution by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 53, 97-110.

Chabani M., Amrane A., Bensmaili A. (2006) «Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of nitrates on ionized adsorbent» *Desalination* 197 (2006) 117-123.

Chu, H. C., Chen, K.M., (2002). Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochem.* 37,595-600.

Chien, S.H., Clayton, W.R., (1980). Application of Elovich equation to the kinetic of phosphate release and sorption in soil. *J.Am. Soil Sci. Soc.* 44,265-268.

* D

Dubinín – Raduskevich M.M. (1955), Surface and porosity of adsorbents, *Uspekhi Khim*, 24, 3.

* E

E.Oguz et al., (2005) .Thermodynamic and kinetic investigations of PO_4^{3-} adsorption on blast furnace slag, *Journal of Colloid and Interface*, 281, 62-67.

E.Koller, (2002), Aide Mémoire, Génie chimique, 1^{ère} édition.

Elovich S.Y., Larinov O.G. (1962). Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2, 209–216.

El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M, (2007). Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes onto Steam-Activated Bituminous Coal, *Ind. Engineering Chemistry Research*, 46, 4764-4771.

Evans, D.F. Wennerström H. (1999) .The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. 2ed., Willey-VCH, New York.

* F

F.Al Mardini, (2008). L'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèses de Doctorat de l'université de Poitiers.

Freundlich H. (1909). Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.

Fox C. (1974). "Cosmetic Emulsions" Emulsions and Emulsions Technology. Part II Edited by Kenneth. J. Lissant Marcel Dekker. New York .

* G

Gimbert F., Crini N.M., Renault F., Badot P.M., Crini G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, doi :10.1016/j.jhazmat.2007.12.072.

* H

- Hamdaoui O. (2006).** Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Hazardous Materials*, B 135, 264-273.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E.(2007) a.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 147, 381-394.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007) b.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, 147, 401-411.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulin T.(1966).** Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5 (2), 212-223.
- Hinz C.(2001).** Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 225-243.
- Hameed B.H. (2007).** Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.10.010.
- Hasley G.D.(1952).** The role of surface heterogeneity, *Journal of Advanced Synthesis and Catalysis*, 4, 259–269.
- Ho Y.S., Mc KAY G. (1998).** A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time, *Process Safety Environment Protection*, 76, 313.
- Ho Y.S., McKAY G. (1999).** Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Ho Y.S., McKAY G. (2000).** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnummoss peat, *Water Research*, 34 (3), 735-742.
- Héctor R. H. D. L. (2006)** « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable » *Thèse de Doctorat Toulouse*.
- Holmberg, K.** (2002) *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Vol 1 and 2. D
- Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.** (2003) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2a Ed., John Wiley & Sons Ltd.

Honeyfield, D.C. et Froseth, J.A. (1985). Effects of dietary sodium and chloride on growth, efficiency of feed utilization, plasma electrolytes and plasma basic amino acids in young pigs. *J. Nutr.*, 115: 1366

✱ **I**

Israelachvili J. (1992). Intermolecular and Surfaces Forces. 2a Ed., Academic Press Ltd.

✱ **J**

Jin Y., Row K.H., (2005). Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer, *Korean J. Chem. Eng.*, **22** (2), 264-267.

Jaina, A., Kapuler, S., Govendo, S., Serban, I. et Eliahou, H.E. (1980). Blood pressure and renin activity in Na⁺, Cl⁻, or NaCl loading in rats. *Miner. Electrolyte Metab.*, 3 : 276 (1980).

J. RODIER, l'analyse de l'eau, 8è édition, p. 963-964.

✱ **K**

Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima R. M. (2005) «Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon» *Journal of Hazardous Materials B124* 192–199.

Kiil, S., Dam-Johansen, K., (2003). Controlled drug delivery from swellable hydroxypropy-methylcellulose matrices: model-based analyses of observed radial front movement. *J. of Controlled Release*, 90, 1-21.

Karagag D. (2007). Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, **74**, 659-664.

Kaichouh et al, 2004

Kumar R.K.V. (2007). Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods, *Hazardous Materials*, **142**, 564-567.

Kumar A., Kumar S., Gupta D.V. (2007). Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, **147**, 155-166.

Kennedy L.J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G. (2007). Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, **132**, 279-287.

Kannan, N., Sundaram, M.M., (2001). Kinetic and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. *Dyes and Pigment* .51, 25-40.

Kurtz, T.W. et Morris, R.C., Jr. (1983). Dietary chloride as a determinant of “sodium-dependent” hypertension. *Science*, 222: 1139.

✳ **L**

Limousline G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, **22**, 249-275.

Liberti L., Petruzzelli D., Passino R. and Helfferich F.G. (1987) Chloride / Sulfate exchange kinetics at high solution concentration *Reactive Polymers*, 5, 37-47.

Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, **40**, 1361–1403.

LAGERGREN S. (1898), K Sven Vetenskapsakad Handl, **24**, 1.

Lindman B. (1984). Structural aspects of surfactant micellar system *Surfactants*.83-109 Academic Press, In London (1984).

Li, J.L.; Chen, B.H. (2002) Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2825-2835.

Little, A.D. (1971). Inorganic chemical pollution of freshwater. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (1971).

✳ **M**

Mckay G " Adsorption of dyestuffs from aqueous solution with activated carbon: Equilibrium and Batch contact – time studies" *J.Chem.Technol.Biotechnol* 32.759-772.

M. Salem, M .Afzal, R. Qadeer, J. Hanif, (1992). Selective adsorption of uranium on activated charcoal from electrolytic aqueous solutions, *Sep. Sci.Technol.*27, 2 (1992) 239-253.

Mohan et coll., (2002)

Murray, D.M. et Ennst, V.F.W. (1976). An economic analysis of the environmental impact of highway de-icing salts. National Technical Information Service Publication 253, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA. p. 268 (1976).

✳ **N**

Ncibi M.C. (2007). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.08.038.

Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M., (2007). Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L) fibre. *Journal of Hazardous Materials B139*, 280-285.

National Academy of Sciences.(1974) . Nutrient and toxic substances in water for livestock and poultry. National Academy Press, Washington.

✳ O

Ofomaya, A.E., Ho, Y.S., (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigment*. 74, 60-66.

Ozkaya B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Hazardous Materials*, **129**, 158–163.

Ottewill R. H. (1984). Introduction in "Surfactants", Academic press, Inc., London (1984), 1-18.

Ottawa, (1977). Conseil national de recherche du Canada. Les effets des halogénures alcalins dans l'environnement canadien. CNRC n° 15019, Comité associé des critères scientifiques concernant l'état de l'environnement.

✳ P

Patist, A.; Oh, S.G.; Leung, R.; Shah, D.O. (2001) .Kinetics of micellization: its significance to technological processes. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, **176**, 3-16.

Pettyjohn, W.A.(1971). Water pollution by oil-field brines and related industrial wastes in Ohio. *Ohio J. Sci.*, 71: 257 (1971).

Pettyjohn, W.A.(1972). Water quality in a stressed environment. Burgess Publishing Co., MN (1972).

✳ R

Ruthven, D.M., (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. ED. Willey, New York.

Redlich O., Peterson D.L. (1959). A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1024-1026.

Radke C.J., Prausnitz J.M. (1972). Adsorption of organic solutions from dilute aqueous solution on activated carbon, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **11**, 445–451.

Rosen, M.J.; Dahanayake, M. (2000). Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice, AOCS Press, Champaign.

Rosen, M.J. (1989) Surfactants and Interfacial Phenomena. 2a Ed., John Wiley & Sons.

Rudzinski W., Planzink W. (2007). Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, *Journal of Applied Surface Science*, **253**, 5827-5840.

R.C. Rowe, P.J. Scheskey, M.E. Quin, (2009). « Handbook of pharmaceutical recipients ». Pharmaceutical press. 6^{ème} edition.

Ralston, J.G. (197). De-icing salts as a source of water pollution. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto (1971).

* S

Savostianoff D. (1988). Tensioactifs des auxiliaires indispensables *Information Chimie*, 293, (1988), 135-139.

Srivastava V.C., Swamy M.M., Mallid., Prasad B., Mishra I.M. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**, 89-104.

Sarkar M, Acharya P.M, Bhattachrya B. (2003). Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**, 28-32.

Spahn, H., Schluder, E. U., (1975). The Scale-Up of activated carbon columns for water purification, based on result from batch tests II. *Chem.Sci.*, 30,539-548.

Sun, L.M., Meunier, F., (1998). Adsorption Aspects théorique. *Technique de l'ingénieur*, J2730.

Stephen J.A. Quan G., Ronan M., Pauline A.J. (2003). « Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu» *Bioresouce Technology* 88 143-152.

Saeed M.M., J. (2003). Adsorption modelling and thermodynamic characteristics of uranium (VI) ions onto 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN) supported polyurethane foam. *Radioanal. Nucl. Chem.* 256 (1) ,73.

Sing R.K., Kumar S., Kumar A. (2008). Developemnt pf parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution, *Journal of Hazradous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.117.

Sips R. (1948). On the structure of a catalyst surface, *Journal of Chemistry Physical*, **16**, 490–495.

Strathman H. (1980).Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutios by diafiltration of macromolecular complexes. *Separation Science and Technology*, Vol. 15, ~L (1980), 1135-1152.

Schneider, W.J. (1970). Hydrologic implications of solid-waste disposal. U.S. Geol. Surv. Circ., 601-F: F1 (1970).

Sackmann, B. et Neher, E. (1984). Patch clamp techniques for studying ionic channels in excitable membranes. *Annu. Rev. Physiol.*, 46: 455 (1984).

✱ Q

Qin et al ,(2006)

✱ T

Tanford C. (1980). The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. Wiley, New York.

Tseng, R.L., et Tseng S.K., (2006). Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid – phase adsorption. . *J. Hazard Mater.*, B 136,671-680.

Temkin M.J., Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physicochim*, URSS, 12, 217-256.

Toto, R.D., Hulter, H.N., Mackie, S. et Sebastian, A. (1984). Renal tubular acidosis induced by dietary chloride. *Kidney Int.*, 25: 26 (1984).

✱ V

Van Bemmelen J.M. (1888). VAN BEMMELEN J.M. (1888), Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermögen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 35, 69–136.

Vasanth Kumar et coll., (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Colloid Interf. Sci.* 284, 4-21.

V.K.Gupta, D. Mohan, S. Sharam, (1998). Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste material, *Sep. Sci. Technol.* 33,1331-1343.

Valérie J. V. (1999) « Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum » *Thèses de Doctorat 1999 (Toulouse)*.

✱ W

W. T. Sai, C. M. F. Hsieh, H. F. Sun et C.W.Lai, (2003). Regeneration of bleaching wastewater by chemical activation with chloride salts, *Journal of Environment Science and Health*, 38, 685-696.

W.J.Masschelein, (1997).Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition Lavoisier, Paris.

Weber J.R., Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, **89** (SA2), 31.

Weber W.J.Jr, Voice T.C., Jodeliah A. (1983). Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. *Journal of American Water Works Association*, **75** (12), 612-619.

Whitescarves, S.A., Ott, C.E. et Jackson, B.A. (1984). Salt-sensitive hypertension: contribution of chloride. *Science*, 223 : 1430.

Whiting, S.J. et Cole, D.E.C. (1986). Effects of dietary anion composition on acid-induced hypercalciuria in the adult rat. *J. Nutr.*, 116: 388.

* Y

Y.Vijava, S.R. Popuri, V.M.Boddu, A.Krishnaiah, (2008). Modified chitosan and calcium, carbohydrate polymers 72,261-271.

Yunus O. (2006) « Kinetic of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot» *Journal of Hazardous Materials B* 137 1719-1728.

Yeddou, N., Bensmaili, A., (2008). Kinetic and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*. Article in press doi: 10.1016/j.cej.06.024.

* Z

Zhang, R., Stanforth, S., (2005). Slow adsorption reaction between arsenic species and Goethite (α -FeOOH): Heterogeneous Surface control *Langmuir*, 21, 2895-2901.

Zidek, W., Losse, H., Lange-Asschenfeldt, H. et Vetter, H.(1985). Intracellular chloride in essential hypertension. *Clin. Sci.*, 68 : 45.

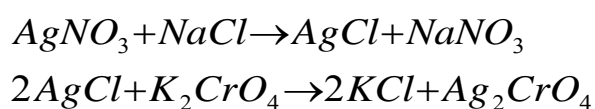
ANNEXE 

Méthode de dosage des chlorures (Cl⁻) E.P.F.AL (T90 -014)

Principe

On fait agir en milieu neutre, pH=7, une solution à titrer de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue de solution titrée de chlorures de sodium.

La réaction se fait en présence de chromate de potassium.



Réactifs

- Solution de nitrate d'argent à 0,01N.
- Solution de chlorures de sodium.
- Indicateur coloré K₂CrO₄ à 10%.

Mode opératoire

- Prendre 5 ml d'eau à analyser.
- Ajouter 2 gouttes de K₂CrO₄ (coloration jaunâtre).
- Titrer avec AgNO₃ à 0,01 N jusqu'à coloration brunâtre.

$$[Cl^- \text{ mg/L}] = \frac{V_{AgNO_3} * N_{AgNO_3} * M_{Cl^-} * 1000}{PE} = \frac{V_{AgNO_3} * 0,01 * 35,5 * 1000}{5}$$

Expression des résultats

$$[Cl^- \text{ mg/L}] = V_{AgNO_3} * 71$$
