

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



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat troisième cycle

par :

**SENOUSSI HASNA**

Thème :

---

**Contribution à l'étude du traitement des eaux par  
électrosorption et CDI (capacitive deionization)**

---

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

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

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>FERHATI Azzedine</b>	Pr.	<b>Université de Batna 1</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>BOUHIDEL Kamel - Eddine</b>	Pr.	<b>Université de Batna 1</b>
<b>Examineur</b>	<b>BELLOUM Mohamed</b>	Pr.	<b>Université de Batna 1</b>
	<b>Saidani Boualem</b>	Pr.	<b>Université Béjaia,</b>
	<b>Makhloufi Laid</b>	Pr.	<b>Université Béjaia,</b>

# Dédicace

*À mon père ..*

*À ma chère mère ..*

*À mon cher frère ..*

*À mes chères sœurs ..*

*À mon cher fiancé ..*

*À tous mes amis et collègues ..*

*À tous ma famille ..*

*À tous ceux qui m'ont donné la force  
de continuer ...*

*Hasna*

# *Remerciement*

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur **Kamel–Eddine BOUHIDEL**, mon directeur de thèse pour son soutien, sa disponibilité, ses conseils, ses idées originales et qui a été toujours prêt à partager son savoir et ses qualités de scientifique. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je remercie monsieur le professeur **Azzedine FERHATI** de l'université de Batna 1, de m'avoir fait le très grand honneur d'accepter de juger ce travail et pour avoir accepté d'en présider le jury.

De même, J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **Mohamed BELLOUM**, professeur à l'université de Batna 1, qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer à l'évaluation de ce travail.

C'est également avec plaisir que je remercie messieurs les professeurs **Boualem SAIDANI** et **Laid MAKHLOUFI** de l'université de Béjaia, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire LCCE « Chimie de l'Eau », pour leurs sympathies, leurs amitiés. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux. Le cadre de travail était idéal.

Je remercie tout particulièrement mon amie **LALMI Afef** pour son soutien. Nous nous suivons depuis bien des

années et les obstacles franchis ensemble, ne se comptent plus.

De même je remercie mes amis BEN MAHDI Fatiha et DJAHARA Zakaria pour leurs soutiens et leurs aides.

Finalement Je remercie chaleureusement tous ceux qui, de loin ou de près, m'ont aidée dans ce travail. Je leur exprime ma profonde.

# Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

1.1. Introduction.....	4
1.2. L'eau dans le monde : la pénurie, la qualité et le problème environnemental.....	4
1.3. Technologies de dessalement de l'eau.....	5
1.3.1. Procédés thermiques de dessalement.....	6
1.3.1.1. Distillation par compression thermique de vapeur (TVC).....	6
1.3.1.2. Distillation MSF.....	7
1.3.1.3. Distillation MED.....	8
1.3.2. Procédés membranaires de dessalement.....	8
1.3.2.1. L'osmose inverse.....	10
1.3.2.1. L'électrodialyse (ED).....	11
1.3.2.2. L'électrodésionisation (EDI).....	11
1.3.2.3. Technologie émergente pou dessalement de l'eau.....	12
1.3.2.3.1. Distillation membranaire (MD).....	12
1.3.2.3.2. L'osmose directe (Forward osmosis, FO).....	13
1.3. Les Challenges des dessalement et traitement des eaux.....	13
1.3. Conclusion.....	16
1.4. Références.....	17

## Sommaire |

### Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

2.1. Introduction.....	18
2.2. Historique.....	18
2.3. La CDI : Définition et principe.....	21
2.4. Configuration des cellules de CDI.....	22
2.4.1. Géométries CDI à deux électrodes.....	22
2.4.2. Géométries CDI à multi-électrodes.....	23
2.4.3. Géométrie CDI à base de membrane.....	24
2.4.4. Géométrie CDI à électrode fluidisée.....	25
2.5. Les électrodes CDI et leurs matériaux.....	26
2.5.1. Le choix des matériaux des électrodes pour CDI.....	26
2.5.2. Les électrodes à base de carbone pour CDI.....	28
2.5.2.1. Le charbon actif et les tissus de charbon actif.....	30
2.5.2.2. Le carbone aérogel.....	30
2.5.2.3. Le Carbone mésoporeux ordonné (CMO).....	31
2.5.2.4. Les carbones dérivés du carbure.....	31
2.5.2.5. Le Graphène .....	32
2.5.2.6. Les Nanotubes de carbone... ..	32
2.5.2.7. Les électrodes hybrides.....	33
2.6. La CDI : Panorama des applications (revue bibliographique) / dessalement & dépollution... ..	34
2.7. Conclusion.....	37
2.8. Références... ..	38

### Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

1. Introduction.....	45
2. Cellules et réactions électrochimiques.....	46
3. Paramètres influents sur la rétention des ions en CDI... ..	48
3.1. Le mode de flux de système CDI.....	48

## Sommaire |

3.2. Le debit...	49
3.3. Le voltage appliqué.....	49
3.4. La concentration des ions...	50
4. Modélisation de l'électrosorption.....	50
4.1. Isothermes d'adsorption.....	51
4.1.1. Modèle de Freundlich .....	51
4.1.2. Modèle de Langmuir.....	51
4.2. La double couche en électrochimie : théorie.....	52
4.2.1. Structure d'EDL... ..	54
4.2.2. Modèles théoriques d'EDL.....	55
4.2.3. Théorie de l'EDL dans la CDI.....	56
5. Conclusion... ..	58
6. Références.....	59

## PARTIE EXPERIMENTALE

[Titre du document] | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants)  
par BM CDI

1.1.INTRODUCTION.....	60
1.2.MATERIELS ET METHODES.....	62
1.2.1. Propriétés des CCTs .....	62
1.2.2. Préparation des solutions.....	63
1.2.3. Préparation du charbon actif.....	63
1.2.4. L'analyse .....	64
1.2.5. Description du système CDI en Mode Batch.....	65
1.2.6. Caractérisation des CCTs.....	66
1.2.6.1. Les propriétés acido-basiques et conductrices des CCTs... ..	66
1.2.6.2. Caractérisation spectrophotochimique de l'élimination des CCTs ...	66
1.2.6.3. Caractéristiques électrochimiques des CCTs sur l'électrode de CAG .	67
1.3.RESULTATS ET DESCUSSION).....	68

## Sommaire|

1.3.1. L'optimisation des paramètres influents sur l'élimination des CCTs par BMCDI).....	68
1.3.1.1. L'influence du pH sur l'élimination des CCTs par BM CDI).....	68
1.3.1.2. L'influence du voltage appliqué V sur l'élimination des CCTs par BM CDI..	70
1.3.1.3. L'influence du débit Q sur l'élimination des CCTs par BM CDI.....	72
1.3.1.4. L'influence de la température sur l'élimination des CCTs par BM CDI.....	73
1.3.1.5. L'influence de l'électrolyte support sur l'élimination des CCTs par BM CDI.....	74
1.3.2. L'élimination des mélange des CCTs par BM CDI .....	75
1.3.3. Comparaison adsorption / BM CDI .....	77
1.3.4. Régénération des électrodes de charbon actif granulée... ..	79
1.4.CONCLUSION .....	80
1.5.REFERENCES.....	82

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

2.1. INTRODUCTION .....	84
2.2.MATERIELS ET METHODES .....	86
2.2.1. Préparation des solutions.....	86
2.2.2. Préparation du charbon actif .....	87
2.2.3. L'analyse.....	87
2.2.4. Description du système CDI en Mode Batch .....	88
2.2.5. Description de la CDI à échange d'ions (IX CDI) en Mode Batch .....	88
2.3.RESULTATS ET DESCUSSION .....	89
2.3.1. L'influence du pH sur l'élimination du Cr VI par BM CDI.....	89
2.3.2. L'influence du débit Q sur l'élimination du Cr (VI) par BM CDI .....	92
2.3.3. L'influence du voltage appliqué V sur l'élimination du Cr (VI) par BM CDI.....	93
2.3.4. L'influence de la concentration initiale sur l'élimination du Cr (VI) .....	95

## Sommaire |

2.3.5. Comparaison adsorption / CDI et BM-CDI améliorée par IX.....	98
2.3.6. Régénération des électrodes de charbon actif granulée.....	100
2.3.7. Faisabilité de la CDI pour éliminer d'autres polluants inorganiques.....	101
2.3.8. Elimination du permanganate par BM CDI.....	101
2.3.9. Elimination de plomb par BM CDI .....	103
2.4.CONCLUSION .....	104
2.5.REFERENCES .....	105
<b>Chapitre III   Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich</b>	
3.1.INTRODUCTION.....	107
3.2.MATERIELS ET METHODES.....	109
3.2.1. Préparation des solutions.....	109
3.2.2. Préparation du charbon actif.....	109
3.2.3. L'analyse.....	109
3.2.4. Description du système CDI en Mode Batch.....	109
3.2.5. Description de la CDI à échange d'ions (IX CDI) en Mode Batch .....	109
3.3.RESULTATS ET DISCUSSION.....	110
3.3.1. L'influence du voltage sur l'élimination des sels par BM CDI .....	110
3.3.2. Modélisation de la BM CDI par des équations de conception simple et pratique.....	115
3.4.CONCLUSION.....	121
3.5.Références.....	123
CONCLUSION GENERALE3... ..	126
ANNEX.....	128

## Liste des abréviations

AB	Astrazon blue
AR	Astrazon Red
AY	Astrazon yellow
BM CDI	CDI en mode batch
$C_{feq}$	Concentration finale d'équilibre
CA	Charbon actif
CAG	Charbon actif granulaire
CCT	Colorants cationiques de l'industrie textile
CDC	Le carbone dérivé du carbure
CDI	Déminéralisation par Effet Capacitif « Capacitive DeIonisation »
CMO	Le carbone mésoporeux ordonné
Cr (VI)	Le chrome hexavalent
CS	L'équation de Carnahan-Starling
DCO	Demande Chimique en oxygène
ddp	Déférence de potentiel
ED	Electrodialyse
EDL	La double couche électrique
EDI	L'électrodésionisation
FCDI	CDI par électrodes à lit fluidisé
FO	L'osmose directe
GCS	Le modèle de Gouy-Chapman-Stern
GP	Perméation des gaz
IX CDI	CDI à échange d'ions
IUPAC	l'Union internationale de chimie pure et appliquée
MCDI	La CDI membranaire
MD	La distillation membranaire
MEA	La membrane échangeuse d'anions
MEC	la membrane échangeuse de cations

## Liste des abréviations |

MED	Distillation à effets multiples
MEI	Membranes échangeuses d'ions
MF	La microfiltration
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Le permanganate
MSF	Distillation à multiples flash
NF	La nanofiltration
NTC	Les nanotubes de carbone
PZC	potentiel de charge nulle du matériau
Q	Débit
q <sub>fineq</sub> (X/M)	Capacité spécifique finale d'équilibre
OI	L'osmose inverse
Pb (II)	Le Plomb
PV	Pervaporation
SSA	Grande surface spécifique
TVC	Distillation par compression thermique de vapeur
UF	L'ultrafiltration
V	Voltage appliqué

## Liste des figures

### PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

Fig.1.1 : Les procédés les plus répandus dans les marchés mondiaux du dessalement.....	6
Fig.1.2 : Procédé de dessalement par compression de vapeur (TVC).....	7
Fig.1.3 : Procédé de dessalement par MSF.....	7
Fig.1.4 : Procédé de dessalement par MED.....	8
Fig.1.5 : Domaines d'applications des différentes techniques membranaires.....	9
Fig.1.6 : Procédé de séparation membranaire.....	9
Fig.1.7 : Principe d'osmose et d'OI.....	10
Fig.1.8 : Dessalement de l'eau de mer par OI.....	10
Fig.1.9 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.....	11
Fig.1.10 : Principe de fonctionnement de l'électrodionisation (EDI).....	12
Fig.1.11 : Principe de fonctionnement de MD.....	12
Fig.1.12 : schéma de principe d'osmose directe (FO).....	13

#### Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

Fig.2.1. Chronologie des développements scientifiques du CDI depuis 1960... ..	20
Fig. 2.2. Conception schématique d'une cellule de CDI. (A) Lors de l'application d'un champ électrique entre deux électrodes de carbone poreuses (électrosorption), et (B) Lors de l'élimination du champ électrique, ou son inversion.....	22
Fig. 2.3 : Différentes configurations de cellules CDI à deux électrodes: (a) flux entre les deux électrodes de carbone poreux; (b) flux à travers les deux électrodes de carbone poreux.....	23
Fig. 2.4 : Géométrie CDI à plusieurs paires de cellules.....	23
Fig. 2.5 : Différentes configurations de cellules CDI à multi électrodes: (a) Pompes électrostatiques d'ions, (b) CDI à fils d'électrodes.....	24
Fig. 2.6 : Configurations de cellules CDI à membrane: (a) MCDI; (b) HCDI.....	25

## Liste des figures|

<b>Fig. 2.7 : Configurations de cellules CDI par électrodes à flux.....</b>	<b>26</b>
<b>Fig. 2.8. Nomenclature des pores selon l'IUPAC (a), classification des pores intraparticulaires (b) et nomenclature dans la théorie du transport des ions aux milieux poreux (c).....</b>	<b>28</b>
<b>fig.2.9 : Sélection des matériaux carbonés utilisés pour le CDI. graphène (a [46]), nanotubes de carbone à parois multiples (b [47]), fibres électrofilées (c [48]), tissu de charbon actif (d [49]), des aérogels de carbone (e [50]) et du carbone mésoporeux ordonné (f [51])... ..</b>	<b>29</b>
<b>fig.2.10 : Structure et configuration des nanotubes de carbone (1 dimension) constitués via l'enroulement de feuilles des graphène ... ..</b>	<b>33</b>

### Chapitre III | LA CDI: Les fondements théoriques

<b>Fig.3.1 : Les réactions électrochimiques dans les électrodes CDI. (a – c) réactions non faradiques et (d – f) réaction faradiques.....</b>	<b>47</b>
<b>Fig.3.2 : La théorie de la double couche de Stern.....</b>	<b>53</b>
<b>Fig.3.3 : Modèles de stockage de charge et d'ions dans des électrodes CDI poreuses. (a) Structure de la double couche électrique (EDL) selon la théorie de Gouy – Chapman – Stern pour un seul EDL planaire. (b) Deux modèles de porosité pour l'électrode. Les macropores et les micropores sont remplis d'électrolyte (à l'intérieur des micropores décrits par le modèle de Donnan).....</b>	<b>55</b>

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants) par BM CDI

<b>Fig.1.1. Représentation schématique de la cellule d'électrosorption (CDI) et système expérimental.....</b>	<b>65</b>
<b>Fig.1.2: Diagrammes de distribution des espèces des colorants : (a) AR, (b) AB, et (c) AY..</b>	<b>66</b>
<b>Fig.1.3: Les spectre UV-vis lors les essais d'élimination des CTCs par BMCDI.(a) AB ; (b) : AR ; et (c) : AY.....</b>	<b>67</b>
<b>Fig.1.4: voltamétrie cyclique des CTCs dans une cellule à 3 électrodes (We: CAG; Ox: Pt; ref: ECS).....</b>	<b>68</b>

## Liste des figures|

<b>Fig.1.6 : Influence du pH sur les courbes C - t lors des essais d'elimination des CCTs par BM CDI. (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY. Conditions Initial: <math>C_0= 25</math> mg/L; <math>Q = 10</math> mL/min; <math>V = 2</math> V; and <math>pH = 2</math> to <math>7.5</math>.....</b>	<b>69</b>
<b>Fig.1.7:: Influence du pH sur la capacité d'élimination des CCTs par BM CDI.....</b>	<b>70</b>
<b>Fig.1.8. Influence de voltage appliqué V sur les courbes C - t lors des essais d'elimination des CCTs par BM CDI. (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY. Conditions Initial: <math>C_0= 25</math> mg/L; <math>pH = 3.7</math>; <math>Q = 10</math> mL/min; and <math>V = 0</math> to <math>4</math> V.....</b>	<b>71</b>
<b>Fig.1.9:: Influence du voltage appliqué sur la capacité d'élimination des CCTs par BM CDI.....</b>	<b>71</b>
<b>Fig.1.10 : Influence du débit sur les courbes C - t lors des essais BM CDI. (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY.....</b>	<b>73</b>
<b>Fig.1.11 : Influence de la température sur les courbes C - t lors des essais BM CDI. (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY.....</b>	<b>74</b>
<b>Fig.1.12 : Influence de la concentration de NaCl sur les courbes C - t lors des essais BM CDI (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY.....</b>	<b>74</b>
<b>Fig.1.13. : Elimination d'un mélange des CTCs (AR + AB) par BM CDI ; (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais.....</b>	<b>75</b>
<b>Fig.1.14. : Elimination d'un mélange des CTCs ( AR + AY ) par BM CDI ; (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais.....</b>	<b>76</b>
<b>Fig.1.15. : Elimination d'un mélange des CTCs ( AB + AY ) par BM CDI ; (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais.....</b>	<b>76</b>
<b>Fig.1.16. : Elimination d'un mélange des CTCs (AR + AB + AY) par BM CDI ; (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais.....</b>	<b>76</b>
<b>Fig.1.17 : Influence de la concentration initiale de AR sur les courbes C - t lors des essais BM CDI avec polarisation (BM CDI) (a) et sans polarisation (Adsorption) (b).....</b>	<b>77</b>
<b>Fig.1.18 : Influence de la concentration initiale de AB sur les courbes C - t lors des essais BM CDI avec polarisation (BM CDI) (a) et sans polarisation (Adsorption) (b).....</b>	<b>78</b>
<b>Fig.1.19 : Influence de la concentration initiale de AB sur les courbes C - t lors des essais BM CDI avec polarisation (BM CDI) (a) et sans polarisation (Adsorption) (b).....</b>	<b>78</b>

## Liste des figures|

**Fig.1.20 : Élimination des CCTs par BM CDI et régénération des électrodes de CAG (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY..... 80**

**Fig.1.21: influence de nombre de cycles BM CDI sur l'efficacité de régénération des électrodes... .....80**

### **Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI**

**Fig.2.1 : Présentation de la cellule IX CDI. ....89**

**Fig.2.2: Diagramme de spéciation du chrome hexavalent Cr (VI).....90**

**Fig.2.3 : Influence du pH sur : (a) les courbes de concentration en fonction du temps et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI. Conditions Initial: [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 75 mg/L; Q = 10 mL/min; V = 1 V; et pH = 0.5 - 12.....91**

**Fig.2.4 : influence du débit sur : (a) les courbes de concentration - temps et (b): l'efficacité de l'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI Conditions Initial : [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 25mg/L ; pH = 2 ; V=1.0 V et débit Q = 5, 10, et 25 mL/min.....92**

**Fig2.5 : influence de la tension appliquée sur : (a) les courbes de concentration - temps, et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI. Conditions Initial : [Cr(VI)]<sub>0</sub>= 63 mg/L; pH= 2; Q= 10 mL/min; voltage appliqué de 0 vers 3 V.....93**

**Fig.2.6: Diagramme E – pH pour le chrome par le programmes HYDRA et MEDUSA .....94**

**Fig.2.7. Voltamogramme cyclique pour le CAG : dans une solution de 65 mg / L de Cr (VI) acidifiée par de l'acide sulfurique (pH = 2). Une vitesse de balayage de 50 mV / s a été utilisée.....95**

**Fig.2.8: influence de la concentration sur: (a) les courbes de capacité de Cr (VI) q - temps et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI. Conditions Initial: [Cr(VI)]<sub>0</sub> de 10 vers 120 mg/L; pH = 2; U = 1.6 V; et Q = 10 mL/min.....96**

**Fig.2.9: influence de la concentration sur: (a) les courbes de capacité de Cr (VI) q - temps et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais d'adsorption conventionnelle. Conditions Initial: [Cr(VI)]<sub>0</sub> de 10 vers 120 mg/L; pH = 2; et Q = 10 mL/min.....97**

## Liste des figures|

<b>Fig.2.10: Les isothermes d'adsorption (a) et d'électrosorption (b), et les modèles isothermes de Freundlich d'adsorption (c) et d'électrosorption (d).....</b>	<b>98</b>
<b>Fig.2.11: Comparaison des courbes (a) de concentration en fonction du temps et (b) des capacités d'élimination du Cr (VI) au cours de l'adsorption, BM-CDI et IX-CDI du Cr(VI).....</b>	<b>99</b>
<b>Fig.2.12: L'élimination du Cr (VI) par BM CDI et la régénération des électrodes GAC par : inversion de courant et (b) par régénération chimique (NaOH 1M).....</b>	<b>101</b>
<b>Fig.2.13: Diagramme E – pH pour le manganèse par le programmes HYDRA et MEDUSA .....</b>	<b>102</b>
<b>Fig.2.14: Influence du pH sur l'efficacité d'élimination de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> par BM CDI.....</b>	<b>102</b>
<b>Fig.2.15: Diagramme E – pH pour le Plomb par le programmes HYDRA et MEDUSA .....</b>	<b>103</b>
<b>Fig.2.16: La courbe conductivité – temps lors de l'électrosorption et l'électrodésorption du Pb(II) par BM CDI.....</b>	<b>103</b>
<b>1. Chapitre III   Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich</b>	
<b>Fig. 3.1. Influence du voltage appliqué V sur les courbes q (KCl, NaCl; LiCl; CaCl<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub>) - temps lors des essais de BM CDI. Etat initial : C<sub>0</sub>= 8.5 mmol/L; Q = 10 mL/min; and V = 0.4 - 1.5 V.....</b>	<b>111</b>
<b>Fig. 3.2. Influence du voltage appliqué V sur les courbes q (KCl, NaCl; LiCl; CaCl<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub>) - lors des essais de l'IX CDI. Etat initial : C<sub>0</sub>= 8.5 mmol/L; Q = 10 mL/min; and V = 0.4 - 1.5 V.....</b>	<b>112</b>
<b>Fig.3.3: Comparaison des capacités d'élimination des sels au cours de leurs élimination par BM-CDI et IX-CDI.....</b>	<b>115</b>
<b>Fig.3.4 : Ajustement des données d'équilibre au modèle de Freundlich, <math>q_{fineq}=f(C_{fineq})</math> pour les essais BM CDI.....</b>	<b>117</b>
<b>fig.3.5: Influence de la tension appliquée sur la concentration à l'équilibre.....</b>	<b>118</b>
<b>Fig.3.6: Nouvel isotherme de Freundlich pour la CDI (a) les courbes <math>q_{fineq} = f(V)</math>; et(b) les courbe <math>\log q_{fineq} = f(\log V)</math>; .....</b>	<b>119</b>

# Liste des tableaux

## PARTIE THEORIQUE

### Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

Tableau 1.1 : Présentation des avantages et limites des technologies de dessalement de l'eau...14
Tableau.1.2 : Comparaison entre les paramètres techniques et le Coûts actuels pour la CDI et certaines technologies.....16

### Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

Tableau.2.1 : Les applications actuelles de CDI..... 34
---

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Liste des tableaux | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants) par BM CDI

Table.1.1 : les caractéristiques des colorants textiles cationiques CTCs..... 63
Tableau.2.2 : Caractéristiques générales du charbon actif granulaire Norit PK 1-3..... 64
Tableau.1.3 : Les constantes d'acidité (pKa) des colorants AB, AR, AY et leurs formes ioniques.....67
Tableau.1.4: les valeurs initiales et finales d'absorbance, de la concentration et de la DCO lors de l'élimination des colorants par BM CDI..... 67
Tableau.1.5: Influence et optimisation du débit sur l'efficacité d'élimination des CTCs par BM CDI..... 73
Tableau.1.6 : Influence de la concentration de NaCl sur le temps d'équilibre et l'efficacité d'élimination des CCTS par BM CDI ..... 75
Tableau.1.7 : comparaison des quantités maximales ( $q_{max}$ ) d'élimination des CCTs par adsorption et BM CDI... .....78

## Liste des tableaux |

### Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

**Tableau 2.1: Constantes du modèle d'isotherme pour l'élimination du Cr (VI).....98**

**Table.2.2: comparaison des quantités maximales adsorbées ( $q_{max}$ ) des Cr (VI) par  
adsorption / électrosorption.....100**

### Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

**Tableau.3.1: Influence du voltage appliqué sur la capacité d'équilibre finale  $q_{fineq}$  ( $\mu\text{eq} / \text{g}$ )  
de KCl, NaCl; LiCl; CaCl<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub> lors des essais de BM CDI.....114**

**Tableau .3.2 : Vérification et confirmation de la nouvelle équation de tension de Freundlich  
sur diverses données de la littérature.....121**

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE|

### INTRODUCTION GENERALE :

Cette thèse de Doctorat s'est penchée sur l'étude d'une nouvelle technologie de dessalement et de dépollution de l'eau : la CDI ou « Capacitive DeIonisation » ou « Déminéralisation par Effet Capacitif ». C'est une technique électrochimique basée sur le principe de l'électrosorption et sur la théorie de la double couche électrochimique ; le passage d'une eau saline ou polluée par des solutés chargés, entre deux électrodes à grande surface spécifique et large fenêtre électrochimique, permet de retenir les ions par un effet d'accumulation non faradique, purifiant ou dessalant l'eau avec une grande simplicité et efficacité. Les sels accumulés sont périodiquement enlevés par inversion du courant dans un circuit séparé, régénérant ainsi les électrodes.

Cette simplicité a rendu la CDI très attractive, extrêmement étudiée et déjà commercialisée; de ce fait elle est qualifiée de technologie émergente et très prometteuse. En effet la CDI pourrait concurrencer sérieusement les technologies conventionnelles de dessalement (distillation et membranes) et ainsi constituer un tournant décisif dans le marché du dessalement. Outre cette capacité à déminéraliser l'eau, la CDI est tout à fait analogue à un « super condensateur », capable aussi de stocker, et ainsi économiser l'énergie électrique paramètre fondamental en traitement – dessalement de l'eau.

Outre cette attractivité scientifique, les motivations profondes de cette recherche sont profondément liées aux problèmes des ressources en eau en Algérie où la CDI pourrait occuper une place de choix. En effet l'Algérie est confrontée à des problèmes majeurs:

- La pénurie d'eau généralisée, même sur les régions côtières à forte pluviométrie; ce problème a été partiellement résolu, mais à quel prix! Des milliards de dollars ont été investis dans le dessalement d'eau de mer par osmose inverse; l'Algérie dispose de la plus grande station de dessalement au monde (El Magtaa, Oranie). Est-ce le bon choix? Le coût excessif de l'eau, la dépendance technologique, l'impact environnemental,...sont des inconvénients évidents malgré la satisfaction conjoncturelle des populations. La construction de nombreux barrages a aussi permis de desserrer l'étouffement de la pénurie. Malgré cela la recherche d'autres alternatives de ressources en eau plus économiques, plus durables, moins coûteuses, plus maîtrisables reste une priorité pour l'Algérie.

- La surconsommation d'eau industrielle, la pollution générée et le retard technologique dans les technologies propres: l'Algérie est le pays des grands complexes

## INTRODUCTION GENERALE|

industriels (El Hadjar, raffineries d'Arzew et de Skikda, ENIE, ENIEM,BCR,...). Ces usines sont caractérisées par :

- une surconsommation d'eau inacceptable (El Hadjar consomme 20 à 25 m<sup>3</sup>/tonne d'acier contre 6 à 8 aux USA et au Japon);
- Une pollution inadmissible.

Ces défaillances s'expliquent par un retard technologique de 40 ans. En effet depuis les années 80 de nouveaux concepts et approches sont apparus: « Technologies Propres », « Rejet Zéro », « Développement Durable »,...très peu ou très mal appliqués en Algérie.

Ainsi les autres motivations profondes de cette recherche, sont l'ambition à contribuer dans la solution de ces problèmes majeurs de l'Algérie à travers la technologie de la CDI qui :

- o Propose une alternative, plus durable, aux technologies conventionnelles de dessalement;
- o Propose des solutions illimitées et versatiles aux problèmes des eaux résiduaires ;
- o Introduit une technologie méconnue en Algérie, mais qui progresse rapidement dans le monde.

Ainsi les objectifs de cette thèse seront :

- o Les essais de conception, de réalisation et de faisabilité de pilotes de laboratoire, qui démontrent la possibilité de maîtriser la technologie de la CDI dans notre pays;
- o Les essais sur une variété de polluants, soit très difficiles à traiter, soit très originaux et peu étudiés tels le chrome hexavalent, les colorants textiles cationiques et différents ions organiques, inorganiques et métalliques.
- o L'étude scientifique systématique de l'influence des paramètres de fonctionnement tels le débit, la température,...
- o La modélisation du procédé par l'étude d'une nouvelle approche.

Cette thèse de doctorat se divise ainsi; Une partie bibliographique qui comporte trois chapitres

Le premier chapitre représente une étude générale sur le problème de l'eau, et les technologies de dessalement surtout les technologies émergentes (technologies membranaires, thermique, électrochimiques, et autre...) et les avantages de la CDI par rapport à ces technologies; surtout pour la consommation d'énergie.

## INTRODUCTION GENERALE|

Le deuxième chapitre présente une synthèse bibliographique approfondie sur la CDI. Compréhension et description de procédé ; élaboration et Comparaison de différentes configurations et de différents matériaux d'électrodes. On aborde aussi les différentes applications de la CDI (appliquées ou proposées dans des recherches scientifiques).

Dans le troisième chapitre, on va étudier la théorie du phénomène d'électrosorption, les réactions faradiques et non faradiques en électrochimie, les paramètres influents sur la rétention des ions, les mécanismes de fixation des ions et des molécules, la double couche électrique et la modélisation thermodynamique.

Ensuite, une partie expérimentale qui comporte les chapitres suivants:

Le premier chapitre expérimental représente l'élimination des polluants organiques (trois colorants cationiques de l'industrie textile (CCT)). On a étudié l'influence des différents paramètres du CDI (pH, tension, débit, température et concentration) et de leur optimisation. L'étude comparative adsorption/électrosorption et la régénération des électrodes de carbone activé ont été également étudiées.

Le chapitre (II) est consacré à l'élimination d'un polluant métallique (Chrome hexavalent...). L'influence des principaux paramètres de la CDI (pH, tension, débit, température et concentration) et de leur optimisation ont été systématiquement étudiés en mode batch. On a étudié une nouvelle configuration du processus CDI : amélioration de la CDI par remplir l'espace central de la cellule CDI, entre les électrodes de charbon actif, par les résines échangeurs d'ions (IX CDI). Et dernièrement on a comparé l'élimination du Cr(VI) par adsorption, BM CDI, et IX CDI et on a étudié aussi la régénération des électrodes par voie chimique.

L'objectif du troisième chapitre était d'étudier le dessalement par CDI et IX-CDI, en utilisant des électrodes de charbon actif granulaire (GAC). Pour ce faire, on a étudié l'influence du voltage sur l'élimination des sels (NaCl, KCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) qui ont été éliminés de l'eau saumâtre synthétique par BM CDI et EX CDI. On a aussi étudié le mécanisme de fixation de ces ions et sa sélectivité, puis on a comparé les résultats des deux configurations BM CDI et EX CDI. Finalement on a étudié la modélisation thermodynamique et cinétique de la CDI. Pour ce faire, les courbes concentration - temps (C - t) et q (X / M) des sels et des colorants ont été tracées à différents V. Une relation simple et directe entre le voltage et l'efficacité q (X / M), absente de la littérature CDI actuelle, a été spécifiquement étudiée. En effet, cette équation a été vérifiée sur diverses données de la littérature.

**PARTIE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

# **Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes**

# Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

## 1.1. Introduction :

Dans ce chapitre, on discutera le problème du stress hydrique mondial ; cette discussion sera naturellement suivie d'une revue sur les technologies de dessalement et de traitement de l'eau (technologies membranaires, thermiques, électrochimiques, et autres...). Le principe de ces technologies, ainsi que leurs avantages, limites et consommation d'énergie, seront présentés. Sur ces bases on propose et on justifiera le choix de la technologie de dessalement qui sera étudiée dans cette thèse de doctorat. Une technologie alternative plus simple et moins coûteuse

## 1.2. L'eau dans le monde : la pénurie, la qualité et le problème environnemental :

L'eau couvre environ 71% de la surface de la terre. Dans toute cette eau, 97.2% est de l'eau salée et seulement 2.8% est de l'eau douce. La majorité de ces eaux sont sous forme de glace polaire qui est inutilisable ; il ne reste donc que 23.2% qui sont les eaux souterraines et de surface (lacs, fleuves, rivières...). Cette eau est renouvelable, mais comme la population mondiale continue d'augmenter (récemment dépassant 7.49 milliards) elle reste insuffisante pour répondre à tous les besoins de toute la population. Environ 80 pays, c'est-à-dire 40 % de la population souffrent de pénurie d'eau. Parmi eux, certains pays n'ont quasiment pas de ressources en eau: le Koweït, Bahreïn, Malte, les Emirats Arabes Unis, Singapour, la Jordanie, la Lybie [1].

Selon la société publique de gestion de l'eau : L'agriculture consomme énormément d'eau (70 %) à cause de l'irrigation des plantations qu'elle doit assurer. Au cours du 20ème siècle, l'irrigation des terres cultivées a été multipliée par 5. Depuis 1960, les agriculteurs ont augmenté de 60 % le prélèvement d'eau pour leurs terres. Les industries utilisent 20 % de l'eau douce pour toutes leurs activités. Cela représente quand même une grande fraction et elles pourraient la diminuer en essayant de développer des technologies utilisant moins d'eau ou en utilisant une eau de qualité moindre pour les usages ne nécessitant pas de l'eau potable. La consommation domestique ne comprend que 10 % de l'utilisation mondiale en eau douce mais elle est très inégalement répartie.

Selon l'UNESCO, 2.4 milliards de personnes sont privées de systèmes d'assainissement de base, 450 millions de personnes, dans 29 pays sont confrontées à des problèmes de pénurie d'eau régulière, environ 1,2 milliard de personnes dans le monde n'ont actuellement pas accès à de l'eau

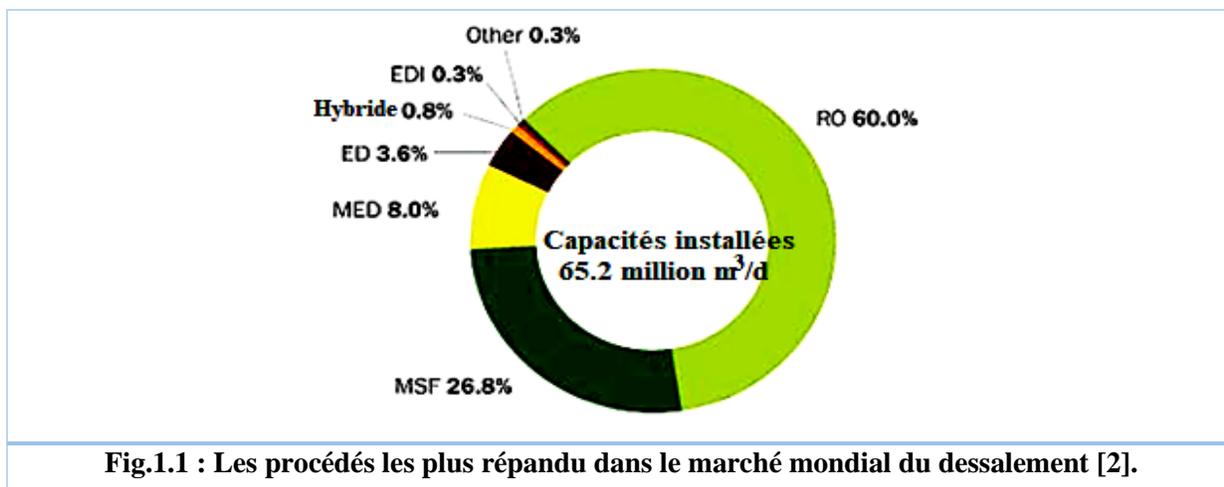
# Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

propre et facilement accessible, et 15000 personnes dont 6000 enfants meurent chaque jour de maladies liées au manque d'eau saine (10 personnes/minute dont 4 enfants).

Le manque d'eau pourrait devenir une préoccupation importante pour deux tiers de la population mondiale ; on commence même à parler de « Guerres de l'Eau ». L'exploitation des eaux marines et saumâtres, comme ressources d'eau potable, est ainsi devenue une nécessité pour certaines régions du monde ; pour cela, le développement de technologies de dessalement, de prévention de la pollution et d'économie de l'eau devenait ainsi incontournable. La réalité d'aujourd'hui confirme amplement ces prévisions ; l'Algérie vient d'investir des milliards de dollars dans ce secteur du dessalement. Plus, l'Algérie dispose de la plus grande station du monde (500000 m<sup>3</sup> / jour à El Magtaa en Oranie). Malheureusement cet investissement colossal ne s'est pas accompagné d'une infrastructure de recherche et d'enseignement adaptée à l'ambition de cet investissement. Cette modeste thèse a pour but de contribuer à combler cette lacune ; elle s'axe sur l'étude d'une technologie émergente de dessalement : la CDI ou Désionisation Capacitive, qui pourrait être très adaptée au contexte algérien, particulièrement pour le dessalement d'eaux saumâtres ou le traitement des pollutions industrielles.

## 1.3. Technologies de dessalement de l'eau :

À cause du problème de la pénurie de l'eau dans le monde, les recherches scientifiques se sont intéressées à l'utilisation de diverses ressources en eau, eau saumâtre (1,5 - 20 g/L) et eau de mer (33 - 41 g/L), et de recycler les eaux usées domestiques et industrielles. Dans les dernières années, un certain nombre de technologies de dessalement et de traitement de l'eau ont été développées. Dans cette partie, on a cité et expliqués brièvement les technologies existantes (voir la fig.1.1) et les technologies émergentes. Ces méthodes de dessalement sont généralement classées selon leurs principes de base de fonctionnement en procédés thermiques et membranaires.



## 1.3.1. Procédés thermiques de dessalement :

Le dessalement thermique est le plus ancien procédé de dessalement. Il est basé sur l'évaporation de l'eau de mer, pour séparer l'eau pure des sels et des autres composants pour produire l'eau potable. Ce sont les premiers procédés appliqués commercialement et ils sont encore utilisés actuellement.

Parmi les procédés thermiques de dessalement, il existe : la distillation à multiples flash (Multi Stage Flash ou MSF), distillation à effets multiples (Multi-effect Distillation ou MED), la compression thermique de vapeur (TVC)..., il existe d'autres possibilités potentielles, toujours basées sur les chaleurs latentes, tel que la cristallisation par refroidissement ou la condensation de la vapeur atmosphérique [3].

### 1.3.1.1. **Distillation par compression thermique de vapeur (TVC)**

Le processus TVC consiste à mettre sous pression la vapeur d'eau de mer, pour la réchauffer avant de réintroduire cette vapeur dans la même cellule pour la condenser, en faisant évaporer, une autre quantité d'eau de mer (fig.1.2). Le compresseur assure une faible pression dans la cellule permettant de réduire la température d'évaporation d'environ 60°C pour réduire la consommation d'énergie et éviter ainsi l'entartrage

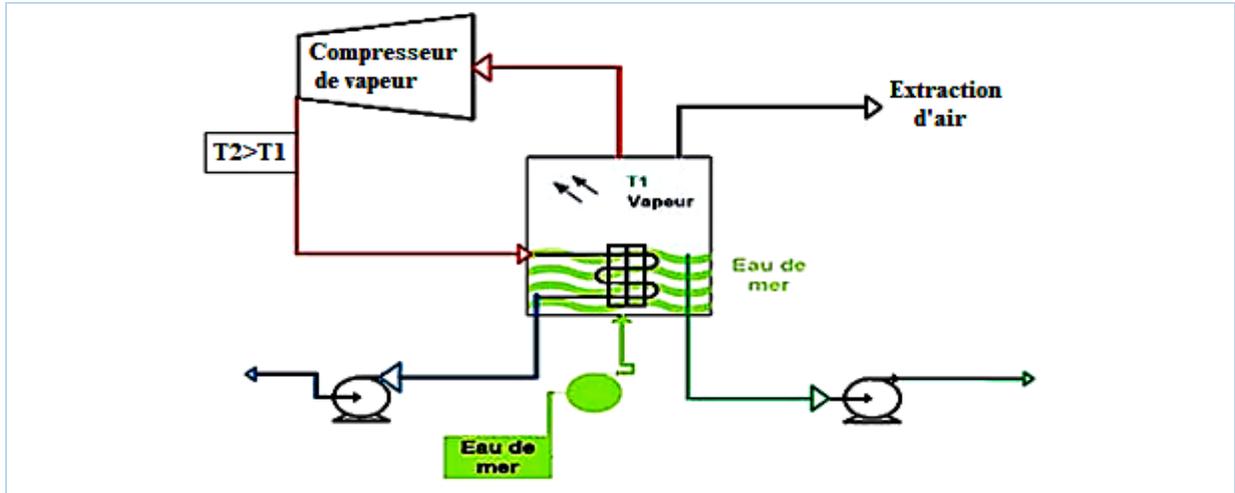


Fig.1.2 : Procédé de dessalement par compression de vapeur (TVC).

### 1.3.1.2. Distillation MSF

La distillation à multiples flash (MSF) est basée sur l'évaporation d'une partie de l'eau de mer à haute température  $T_1$  sous une pression  $P_1$ , dans une première cellule (appelée étape 1). La saumure s'écoule sous l'effet de la pression vers deuxième cellule (étape 2), où une nouvelle vaporisation s'effectue instantanément (appelée flash) à la pression  $P_2 < P_1$  et température  $T_2 < T_1$ . Et ainsi de suite (fig.1.3). Il peut avoir ainsi jusqu'à 50 cellules

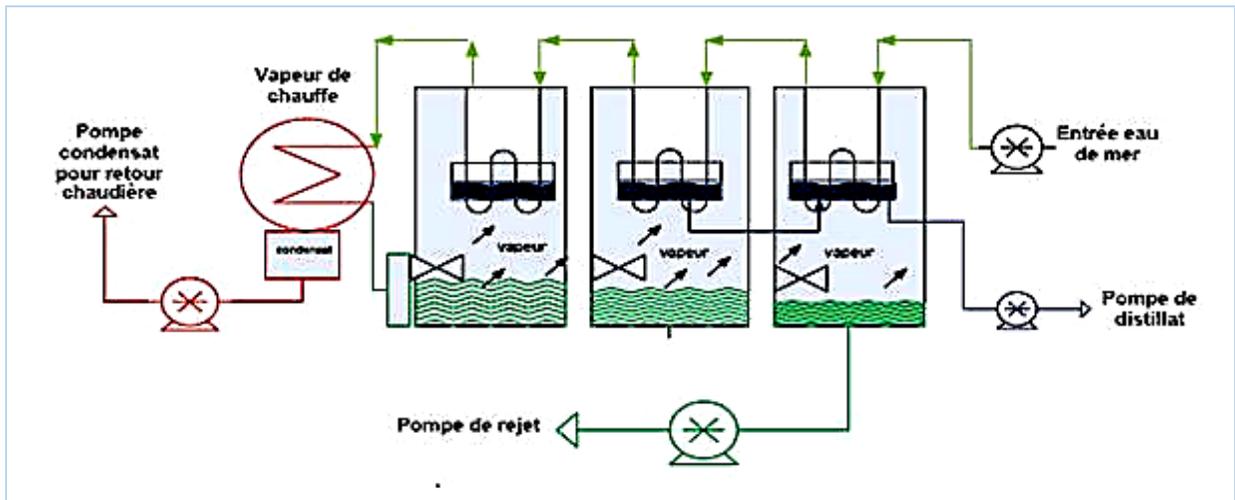


Fig.1.3 : Procédé de dessalement par MSF.

## 1.3.1.3. Distillation MED :

La distillation à effets multiples (MED) s'appuie sur l'évaporation de l'eau de mer dans une première cellule (effet 1) sous pression inférieure à 1 atm et à 70°C. La vapeur d'eau entre dans la deuxième cellule (effet 2), où se condense dans un serpentin. Cette condensation dégage la chaleur pour réchauffer et vaporiser la saumure (fig.1.4). En pratique, on peut placer en série jusqu'à 7 cellules de distillation où le dernier serpentin est refroidi par l'eau de mer.

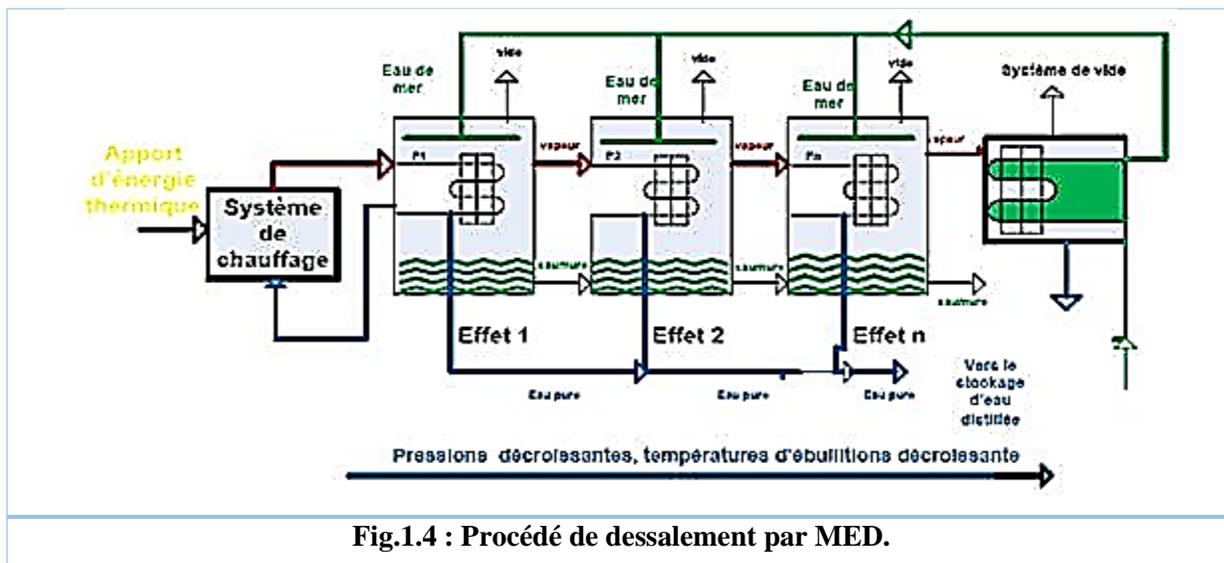


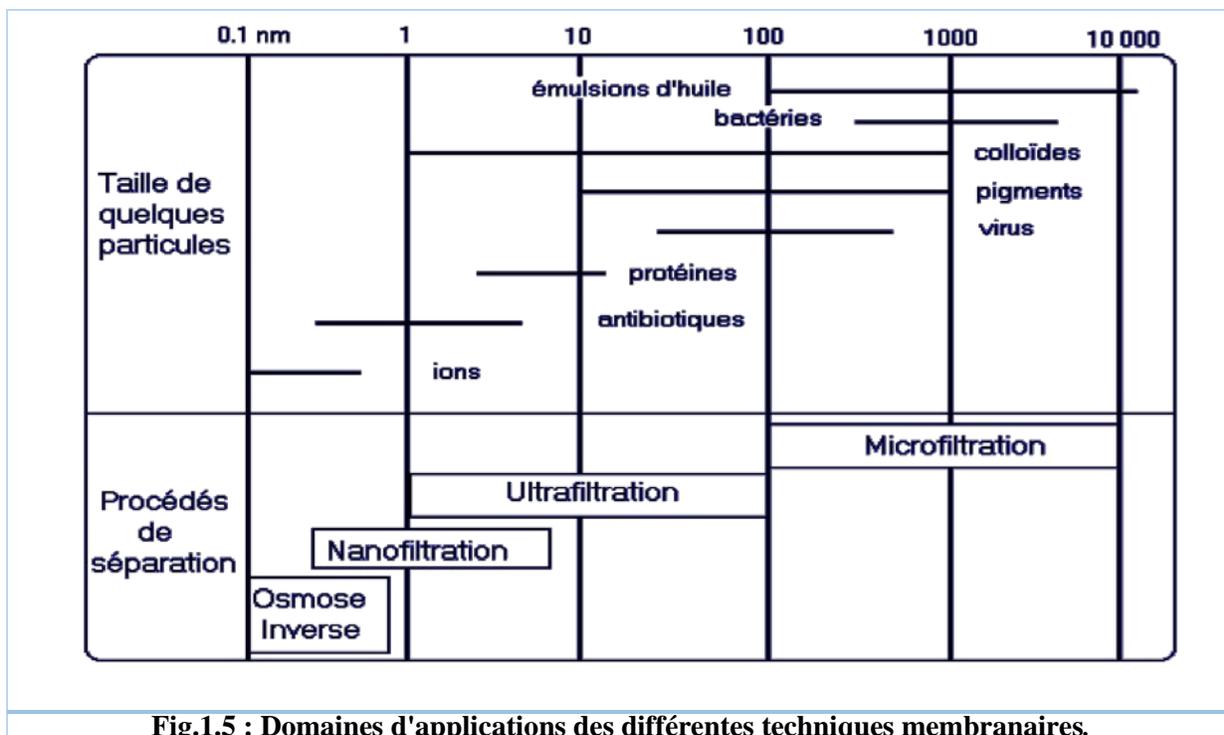
Fig.1.4 : Procédé de dessalement par MED.

## 1.3.2. Procédés membranaires de dessalement :

Le dessalement membranaire est basé sur la filtration de l'eau de mer sous pression à travers une membrane, où les sels et les micro-organismes sont retenus, par cette dernière, dans le compartiment du concentra et l'eau pure passe au compartiment du diluât. Ces procédés nécessitent toutefois un prétraitement de l'eau [4].

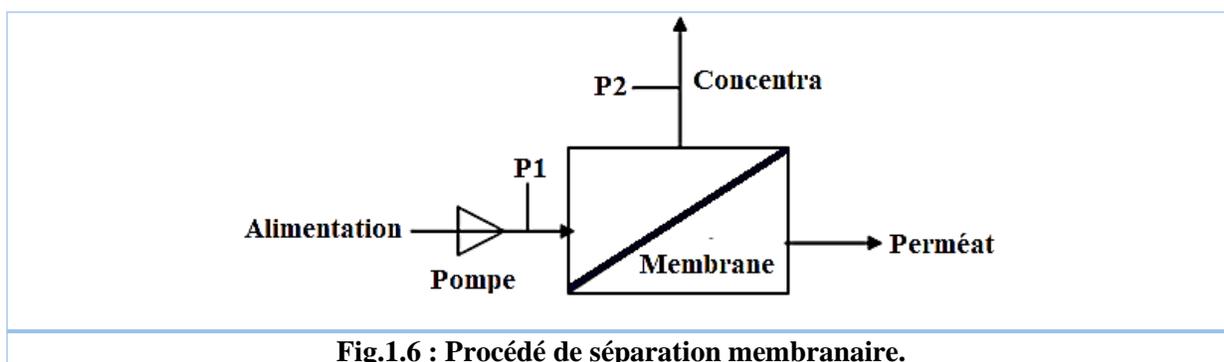
Les technologies membranaires comprennent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) [5], ainsi que d'autres processus non-pression comme la perméation des gaz (GP), pervaporation (PV), dialyse, électrodialyse (ED) et membranes liquides [6]. La figure.1.5 présente le domaines d'applications des techniques membranaires. Les procédés OI et ED sont destinées au dessalement, mais les autres peuvent utiliser pour le traitement des eaux.

# Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes



Les membranes sont le principal élément dans les technologies membranaires. Elles sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales (céramique...), organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites.

Le principe de fonctionnement des procédés membranaire est illustré dans la figure 1.6. Où les opérations membranaires séparent l'eau à traiter en deux phases : le concentrât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane, et le perméat qui contient les molécules et les ions qui traversent la membrane [7].



Certaines techniques membranaires sont proches de la commercialisation alors que d'autres sont encore en phase de développement. On va présenter brièvement le principe de fonctionnement des technologies membranaires utilisés pour le dessalement d'eau (OI, ED, et EDI) [7].

1.3.2.1. L'osmose inverse :

Lorsque l'eau pure et l'eau salée sont séparées par une membrane semi-perméable, une partie de l'eau pure pénètre à travers la membrane vers l'eau salée (due à la différence de concentration). Ce phénomène est appelé : Osmose, et la force motrice est dite : pression osmotique  $\pi$ , si on exerce une pression  $P > \pi$  sur l'eau salée l'eau passe à travers la membrane en sens inverse [3, 5]. Ce phénomène est appelé : osmose inverse (fig.1.7).

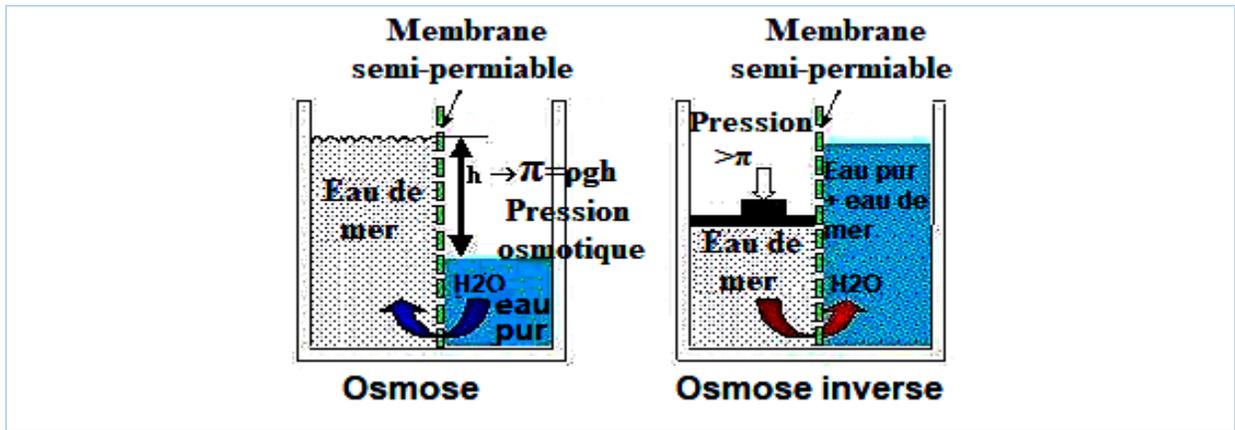


Fig.1.7 : Principe d'osmose et d'OI.

L'OI peut assurer la production de l'eau potable avec  $< 500$  mg / L de sels (fig.1 ;8), et avec Moins consommation d'énergie par rapport de la distillation ( $\sim 10$  fois moins); mais la réduction de la force motrice en présence de fortes concentrations des sels, la consommation d'électricité, et le colmatage des membranes présentant les principale inconvénient de L'OI [4, 6, 8, 9].

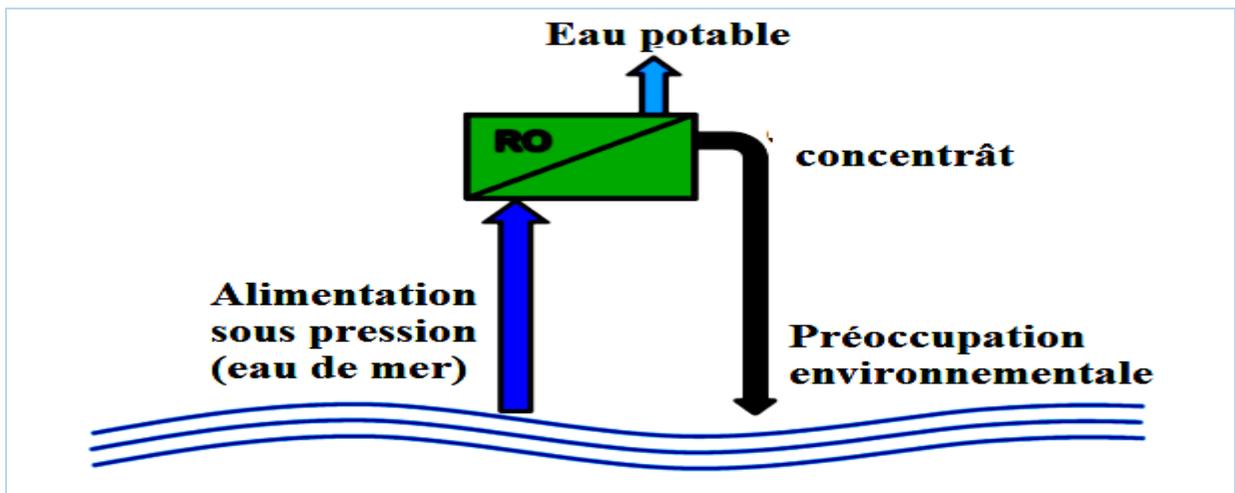


Fig.1.8 : Dessalement de l'eau de mer par OI.

## 1.3.2.1. L'électrodialyse (ED) :

L'électrodialyse est un procédé électro-membranaire utilisé pour la séparation des sels de l'eau. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution d'eau salée, les cations migrent vers la cathode, alors que les anions vers l'anode. Dans l'électrodialyse, des membranes échangeuses d'ions cationiques et anioniques, sont interposés alternativement entre les électrodes, afin d'éviter la migration des ions dans le sens inverse, où les membranes cationiques arrêtent la migration des anions et les membranes anioniques arrêtent la migration des cations [3, 4]. Le système comporte 5 compartiments et trois paires de membranes, L'eau des compartiments 1, 3 et 5 s'appauvrit en ions tandis que celle des compartiments 2 et 4 se concentre en sel (saumure), voir la fig.1.9.

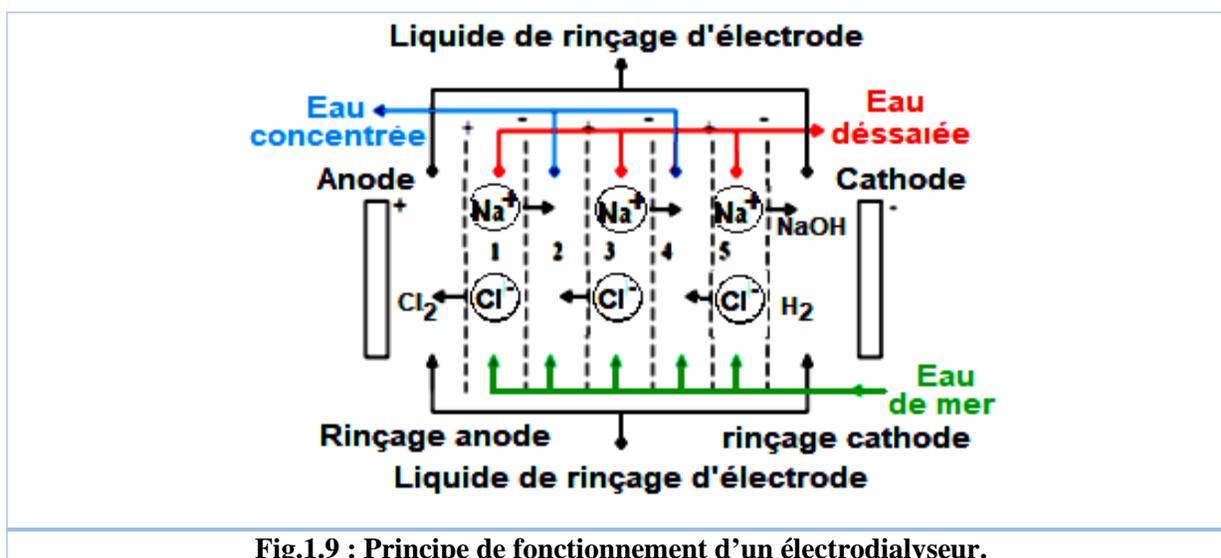


Fig.1.9 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.

## 1.3.2.2. L'électrodésionisation (EDI)

L'EDI est une technologie de traitement de l'eau, elle combine l'électrodialyse et l'échange d'ions. Où les résines échangeuses d'ions sont utilisées comme un conducteur entre les membranes échangeuses d'ions, pour obtenir une séparation des ions de haute qualité et un bon rendement énergétique. Le voltage appliqué permet la dissociation l'eau en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans les résines échangeuses d'ions, ce qui permet une régénération constante sans ajout de produits chimiques, ni de temps d'arrêt, voir la fig.1.10.

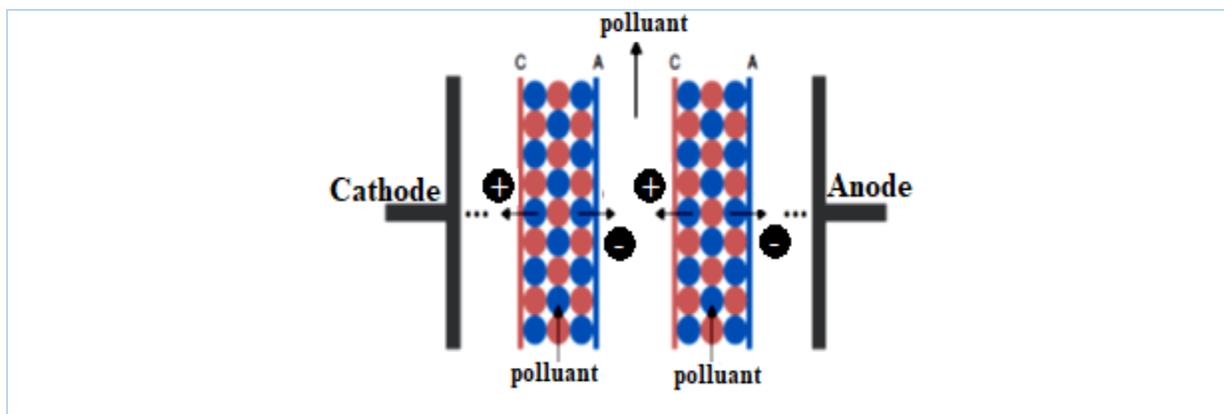


Fig.1.10 : Principe de fonctionnement de l'électrodionisation (EDI).

### 1.3.2.3. Technologie émergente pour dessalement de l'eau :

#### 1.3.2.3.1. Distillation membranaire (MD) :

La distillation membranaire (MD) est un procédé de séparation thermique basé sur l'utilisation d'une membrane. La force motrice de MD est assez différente de celle des autres processus membranaires : c'est la différence de pression de vapeur à travers la membrane, un gradient de concentration ou un gradient de potentiel électrique, qui régit le transfert de masse à travers la membrane (fig.1.11). La MD n'était pas encore commercialisée pour le dessalement. Son développement était entravé par deux facteurs principaux : (1) des membranes présentant des caractéristiques adéquates et à un coût raisonnable n'étaient pas disponibles ; et (2) les aspects économiques du processus n'étaient pas favorables par rapport à l'OI [4, 6, 10, 11].

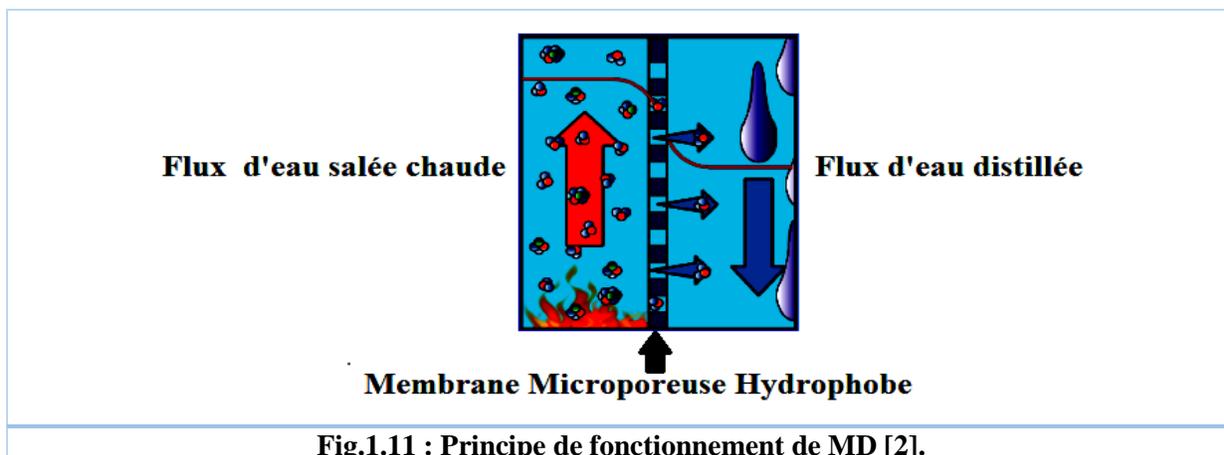


Fig.1.11 : Principe de fonctionnement de MD [2].

## 1.3.2.3.1. L'osmose directe (Forward osmosis, FO) :

L'osmose directe (FO) est un processus étudié pour une large gamme d'applications de dessalement de l'eau. Dans ce procédé (FO), au lieu d'utiliser la pression hydraulique, comme dans l'OI classiques, il est basé sur l'utilisation d'une solution de grande concentration (agent osmotique) pour générer une pression osmotique élevée, qui permet l'eau à traverser une membrane semi-perméable à partir d'une alimentation d'eau salée. Les agents osmotiques sont ensuite séparés de la solution diluée afin de les recycler et de produire d'eau potable (fig.1.12). Un mélange d'ammoniac et de dioxyde de carbone a été utilisé comme agent osmotique prédominant. Lorsque l'ammoniac et le dioxyde de carbone sont mélangés dans les bonnes proportions, une solution à haute pression osmotique peut être formée. L'eau de mer est un soluté naturel peut utiliser comme agent osmotique. L'avantage d'utiliser le mélange (ammoniac et de dioxyde de carbone) est la possibilité de leur régénérer lorsqu'il était chauffé. [4, 6, 12]

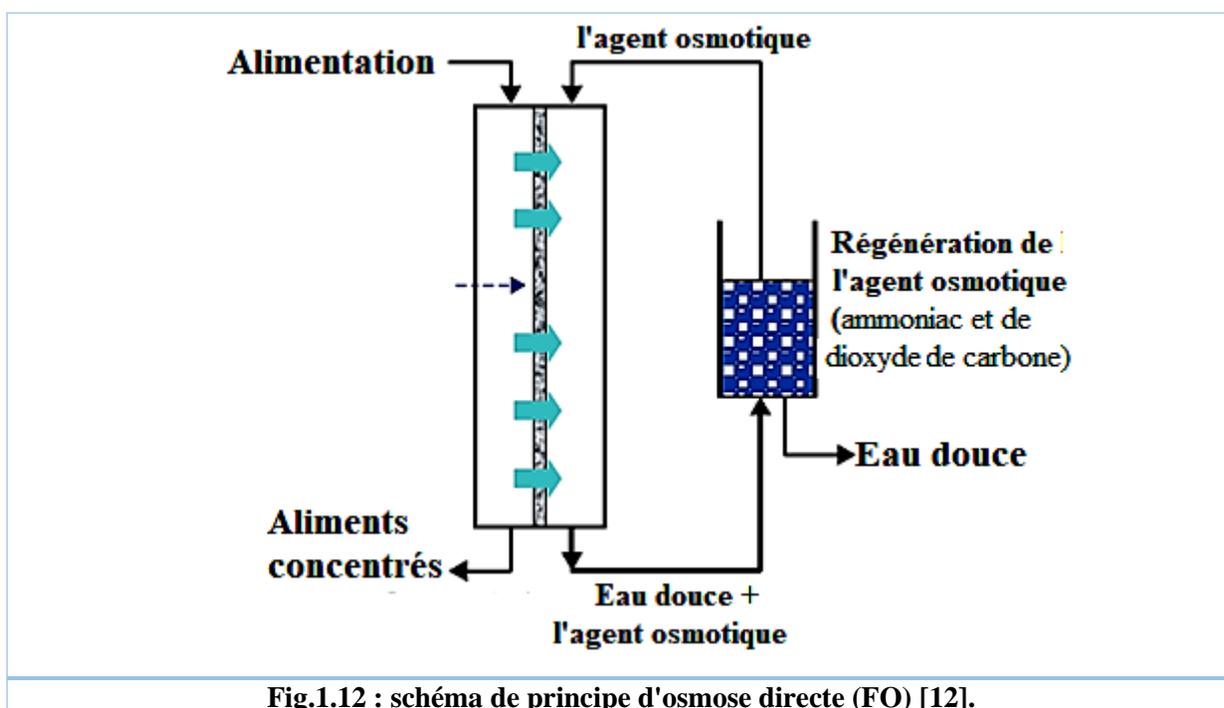


Fig.1.12 : schéma de principe d'osmose directe (FO) [12].

## 1.3. Les Challenges des dessalement et traitement des eaux

Les technologies disponibles actuellement appliquées pour le dessalement et traitement des eaux, génèrent quelques problèmes environnementaux supplémentaires : l'utilisation inefficace de l'énergie, la contamination secondaire de l'environnement (par l'addition de produits chimiques lors des processus de prétraitement et de post-traitement ainsi que la régénération des membranes),

# Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

la corrosion, et coûts d'investissement / d'exploitation élevés. Le tableau.1.1 présente les principaux avantages et limites des technologies récentes.

<b>technologies</b>	<b>Avantages</b>	<b>Limites</b>
<b>les procédés thermiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut traiter de l'eau très salée jusqu'à 70 000 mg/l.</li> <li>• Utilisation des matériaux échangeurs de chaleur à haut flux et de faible coût</li> <li>• Intégration avec les sources de chaleur résiduelles / renouvelables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forte consommation énergétique (3–5 kWh / m<sup>3</sup> d'électricité et 233 MJ / m<sup>3</sup> – 258 MJ / m<sup>3</sup> de chaleur requis).</li> <li>• Nécessiter des antitartres pour empêcher l'accumulation de tartre en cours d'évaporation.</li> </ul>
<b>L'osmose inverse (OI)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fournissent une haute purification de l'eau au moindre coût</li> <li>• Utilisation des membranes à longue durée de vie</li> <li>• Intégration avec les sources d'énergie renouvelables</li> <li>• Un coût 25% moins que les procédés thermiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les membranes à base de pression ont plusieurs limitations techniques et économique</li> <li>• Besoins de surmontée la pression osmotique en appliquant une très forte pression hydrostatique.</li> <li>• Faible récupérations (50%) pour les alimentations dont les teneurs élevés en solides dissous</li> </ul>
<b>L'électrodialyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'électrodialyse permet d'obtenir une concentration de saumure supérieure à celle obtenue par OI ; et le problème de l'entartrage est moins grave en électrodialyse qu'en OI.</li> <li>• Taux de récupération élevé (94%)</li> <li>• Membranes à durée de vie élevé (jusqu'à 15 ans).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La concentration qui peut être atteinte est limitée par la perte de sélectivité de la membrane due au mécanisme d'exclusion de Donnan et au transport de l'eau du diluât vers le concentrât.</li> <li>• l'électrodialyse devient moins économique lorsque des concentrations de sel extrêmement faibles</li> </ul>

## Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

technologies	Avantages	Limites
L'osmose directe (FO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Applicable pour le dessalement des eaux à haute salinité.</li> <li>• Faible consommation d'énergie pour le transport de l'eau à travers la membrane semi-perméable</li> <li>• Faible colmatage des membrane.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des membranes spécifiques pour les applications FO</li> <li>• Il faut trouver des agents osmotiques de faible coût et recyclables facilement.</li> <li>• Sites d'application limités.</li> <li>• Débits d'eau douce inférieurs à ceux d'OI</li> </ul>
Distillation membranaire (MD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence de pression appliquée.</li> <li>• Baisse températures de fonctionnement.</li> <li>• Possibilité d'utiliser du plastique pour éviter la corrosion.</li> <li>• possibilité d'utiliser des sources d'énergie renouvelable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'application commerciale/</li> <li>• Manque de membranes et de modules conçus spécifiquement pour MD.</li> <li>• Nécessite d'un prétraitement de la source d'eau salée.</li> <li>• L'encrassement des membranes hydrophobes .</li> </ul>

Grâce à la recherche, le développement des technologies propres de traitement et de dessalement de l'eau, s'intéresse à l'amélioration l'utilisation efficace des sources existantes en eau et réduire les coûts, la consommation d'électricité et les émissions des polluants secondaires (les boues). Ce qui ouvrirait de nouvelles options et permettrait de garantir des approvisionnements fiables de l'eau potable. La CDI présente des divers avantages par rapport aux méthodes actuellement utilisées.

- Premièrement, Il s'agit d'un processus sans membrane, basse tension et basse pression.
- Deuxièmement, une efficacité énergétique élevée. Les systèmes CDI étant capables de stocker les ions par des forces électrostatiques, similaire au stockage de charges électriques dans des condensateurs, donc il est possible de récupérer une partie de l'énergie d'entrée lors de la régénération des électrodes.
- Troisièmement, les systèmes CDI ne nécessitent que peu d'entretien, car les électrodes poreuses peuvent régénérer facilement par l'élimination du courant ou leur inversement.

## Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

- Enfin, les principes de fonctionnement électrique de CDI stipulent qu'il peut traiter n'importe quel polluant ionique, qu'il s'agisse simplement de sel ou d'arsenic dangereux, il s'agit donc d'une méthode polyvalente.

Le tableau suivant présente une comparaison entre les paramètres techniques et le Coûts actuels pour la CDI et certaines technologies [4, 8, 13-15]

**Tableau.1.2 : Comparaison entre les paramètres techniques et le Coûts actuels pour la CDI et certaines technologies [8, 13]**

La technologie	Température de fonctionnement actuelle	Consommation électrique actuelle	Coûts actuels
<b>OI</b>	Ambiante	~3 k Wh/m <sup>3</sup>	2.00 \$/m <sup>3</sup>
<b>FO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FO thermique : 80 - 100 ° C</li> <li>• Une FO non thermique est également à l'étude.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,5 - 1,5 kWh / m<sup>3</sup></li> <li>• FO thermique : 10 -16 kWh/m<sup>3</sup> supplémentaires</li> </ul>	Pas de données commerciales
<b>MED MSF</b>	70 – 110 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 15 – 20 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 1 – 2 kWh</li> </ul>	(2 – 3) \$/m <sup>3</sup>
<b>MD</b>	40 – 100 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 – 30 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	Pas de données
<b>ED</b>	Ambiante	1.6–2.3 kWh/m <sup>3</sup> pour l'eau saumâtre	0.47 \$/m <sup>3</sup>
<b>Dew-vaporation</b>	120°C	(6– 407) kWh/m <sup>3</sup>	80 \$/m <sup>3</sup>
<b>CDI</b>	Ambiante	0.11 kWh/m <sup>3</sup>	0.31 \$/m <sup>3</sup>

### 1.3. Conclusion :

On a présenté dans ce chapitre le problème de l'eau dans le monde, puis on a présenté quelques technologies de dessalement et de traitement de l'eau/

Les technologies de dessalement, telle que l'osmose inverse et l'électrodialyse, sont actuellement disponibles et appliquées dans un certain nombre de pays développés. Mais à un coût d'exploitation élevé.

Les recherches actuelles s'intéressent au développement des technologies propres simple et économiques. Parmi les technologies émergentes : l'électrosorption et l'une de ses applications, la CDI constituent un nouvel axe de recherche très étudié dont les retombées pourraient changer radicalement les techniques de déminéralisation de l'eau, de dépollution et même de stockage de l'énergie (supercapacitor)

# Chapitre I | Problème de l'eau, et Technologies de dessalement existantes et émergentes

## 1.4. Références :

1. Shiklomanov, I and al, *Appraisal and Assessment of World Water Resources*. *Water International*, 2000. **25**(1): p. 11-32.
2. Childress, A.E and al, *Existing and Emerging Technology Innovations: Membrane Technologies and Energy Use for Desalination*. *National Academies' Roundtable on Science and Technology for Sustainability*, 2013.
3. Alkaisi, A and al, *A Review of the Water Desalination Systems Integrated with Renewable Energy*. *Energy Procedia*, 2017. **110**: p. 268-274.
4. Subramani, A and al., *Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review*. *Water Res*, 2015. **75**: p. 164-87.
5. Alzahrani, S and al., *Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review*. *Journal of Water Process Engineering*, 2014. **4**: p. 107-133.
6. Reverberi, A.P and al., *Membrane processes for water recovery and decontamination*. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014. **6**: p. 75-82.
7. Jean.-M.B and al, *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. *Office International de l'Eau SNIDE*, Décembre 2002.
8. Burn, S and al., *Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture*. *Desalination*, 2015. **364**: p. 2-16.
9. Greenlee, L.F and al, *Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges*. *Water Res*, 2009. **43**(9): p. 2317-48.
10. Alkhudhiri, A and al., *Membrane distillation: A comprehensive review*. *Desalination*, 2012. **287**: p. 2-18.
11. Camacho, L and al., *Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications*. *Water*, 2013. **5**(1): p. 94-196.
12. Chung, T.S and al., *Emerging forward osmosis (FO) technologies and challenges ahead for clean water and clean energy applications*. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012. **1**(3): p. 246-257.
13. *Water Resource Challenges and Opportunities for Water Technology Innovation*. 2015.
14. Anderson, M and al, *Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?* *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(12): p. 3845-3856.
15. Garcia.-Q and al, *On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization*. *Desalination and Water Treatment*, 2014. **57**(5): p. 2315-2324.

**Chapitre II | Etude  
bibliographique de la CDI  
(Capacitive DeIonization)**

### 2.1. Introduction :

La CDI est une technologie émergente pour le dessalement de l'eau basée sur le phénomène de l'électrosorption ionique. C'est une alternative prometteuse aux technologies existantes telles que l'osmose inverse, en particulier pour les flux à faible concentration, comme l'eau saumâtre. Les efforts de recherche et de commercialisation de CDI ont connu une croissance exponentielle au cours des dernières années. Cette croissance accrue a été motivée par les nouvelles architectures CDI et par une compréhension approfondie de l'électrosorption des ions. Les performances d'un système CDI dépendent de nombreux paramètres. Un paramètre de base à prendre en compte est le choix du matériau de l'électrode. Différents matériaux à base de carbone ont été explorés jusqu'à présent (tels que le charbon actif, les nanotubes de carbone et le graphène). Cependant, l'architecture du système et le mode opérationnel sont tout aussi importants. Les nouveaux développements utilisant des électrodes de flux peuvent même permettre un fonctionnement continu d'un système CDI. Enfin, les nouvelles applications émergentes du CDI au-delà de la génération d'eau potable sont en train d'être découvertes. Ce chapitre est destiné à soutenir la croissance future en proposant des mesures clés standardisées pour la CDI et en examinant de manière critique les aspects actuels et émergents des matériaux, des architectures système CDI et des modes opérationnels

### 2.2. Historique :

La figure.2.1 présente une chronologie des développements scientifiques de la CDI, indiquant les principaux événements depuis l'invention de la CDI en 1960 [1-8].

La CDI est une technologie relativement nouvelle qui a été développée à la fin des années 1960 par Blair, Murphy et al qui ont étudié la déminéralisation électrochimique de l'eau [9]. Ils ont tenté d'expliquer le mécanisme fondamental d'élimination des ions par les réactions électrochimiques et mécanisme d'échange d'ions, en supposant que l'efficacité de l'élimination des sels était déterminée par la concentration de groupes de surface [10, 11].

En 1968, Reid et al ont démontré la pertinence commerciale et l'exploitation à long terme d'une unité de déminéralisation sans perte de la capacité d'adsorption de sel au fil du temps. De plus, ils ont démontré qu'en plus des ions sodium et chlorure, les ions calcium, magnésium, sulfate, nitrate et phosphate pouvaient être efficacement éliminés [1].

## Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

En 1970, Johnson et al ont développé le concept de déminéralisation électrochimique, similaire à la théorie de la double couche électrique (EDL), qui a été identifiée comme le mécanisme réel responsable de l'élimination des ions. Une autre étude de Johnson et Newman a décrit un modèle d'électrode poreuse pour analyser l'électrosorption des ions et la dépendance charge-tension, concluant que la capacité en ions de l'électrode dépend de la capacité électrique de la double couche, de la surface, et la tension de la cellule appliquée [1]. Suivant ce concept, des études approfondies sur ce sujet sont réalisées au début des années 70, et se poursuivent jusqu'à présent.

En 1978, Oren et Soffer ont émis l'idée de quatre actions électrochimiques paramétriques de cycles de pompage comme méthode efficace pour obtenir une séparation eau-sels [12].

Dans les années 1990, les matériaux aérogels de carbone sont développés par Farmer et al [13].

En 2006, des membranes échangeuses d'ions ont été intégrées au système de (CDI), pour augmenter leur efficacité de dessalement [14].

Au cours des dernières années, un nombre croissant de publications s'est intéressé aux aspects suivants :

1. Des études théoriques pour comprendre et modéliser le processus d'électrosorption et de CDI par la théorie de l'EDL.
2. Des études expérimentales où la plupart des efforts ont été consacrés au développement des matériaux de carbone modernes pour les électrodes de CDI (présentés dans la section 1.4), de l'architecture des cellules, et des modes de fonctionnement (présentés dans la section 1.5), afin d'améliorer les performances de dessalement, la sélectivité et la récupération d'énergie.

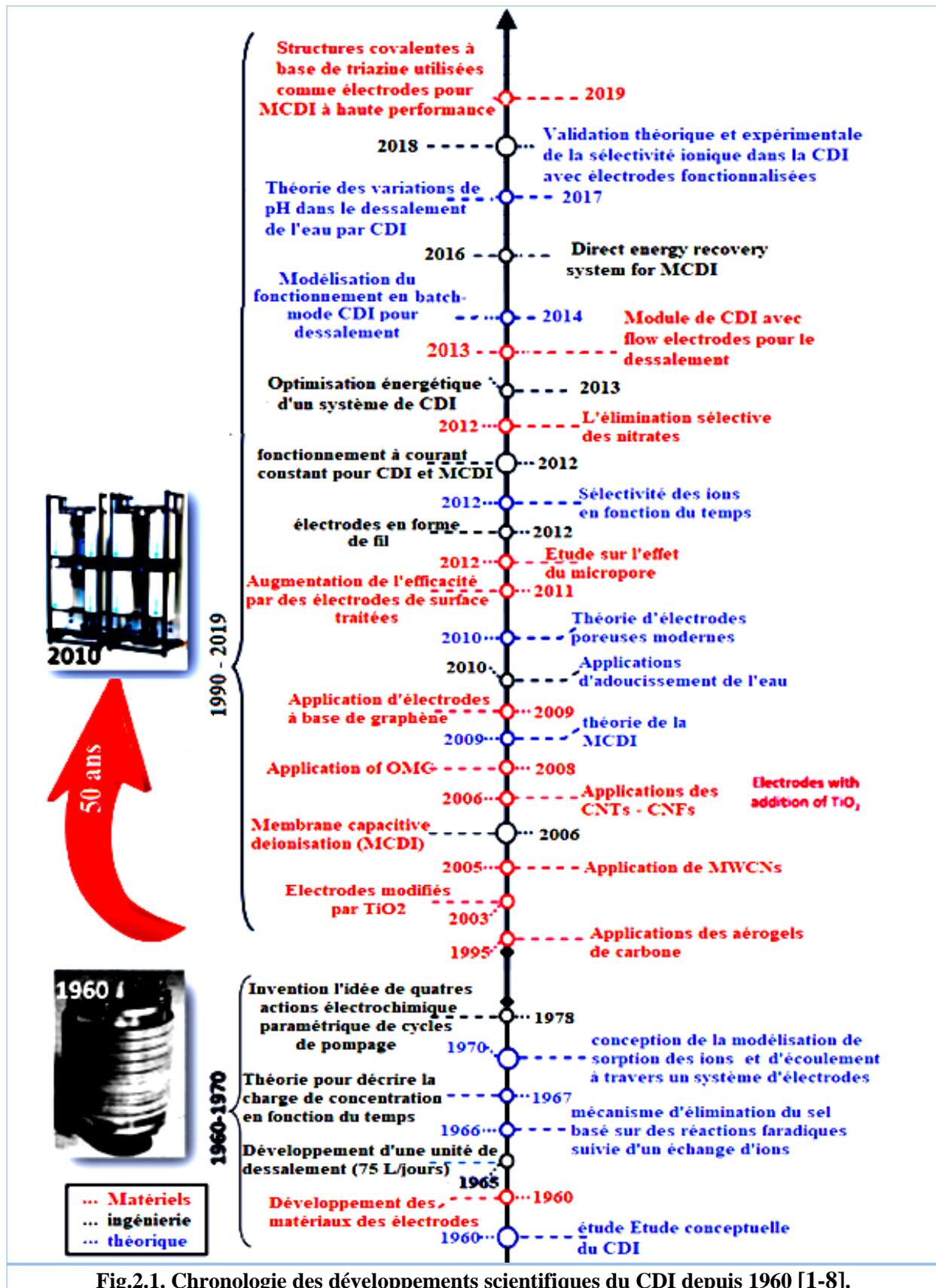


Fig.2.1. Chronologie des développements scientifiques du CDI depuis 1960 [1-8].

### 2.3. La CDI : Définition et principe :

La CDI (Capacitive De - Ionization) est une technologie émergente de dessalement et de traitement de l'eau [15-17] qui utilise des forces motrices électrophorétiques. Séduisante par sa simplicité, la CDI est basée sur le principe de déminéralisation suivant : mise entre 2 électrodes en matériau carboné et soumise à une ddp, la solution électrolytique permet la migration de ses ions vers les électrodes où ils vont s'accumuler favorisant ainsi la désionisation de la solution. L'efficacité de l'opération va donc dépendre de la surface spécifique des électrodes et de la largeur de leur fenêtre électrochimique qui éviterait les réactions faradiques particulièrement la décomposition électrolytique de l'eau ; les matériaux d'électrode les mieux indiqués seront ceux de la famille du charbon actifs et ceux des matériaux carbonés avancés [1, 18-20]. La régénération des électrodes est aussi d'une grande simplicité car il suffit d'inverser le courant pour évacuer les ions accumulés dans un circuit séparé. L'élimination des ions se base ainsi sur un effet d'accumulation dont les bases scientifiques s'inspirent de :

- La notion de condensateur ou de capacité électrique ;
- La notion de double couche électrochimique ou EDL dont les théories sont présentées plus loin.

Outre cela la CDI permet la récupération d'énergie consommée lors de la charge du condensateur-électrode ; en effet la CDI a un comportement similaire aux super - condensateurs, une technologie largement utilisée pour stocker l'énergie [21, 22].

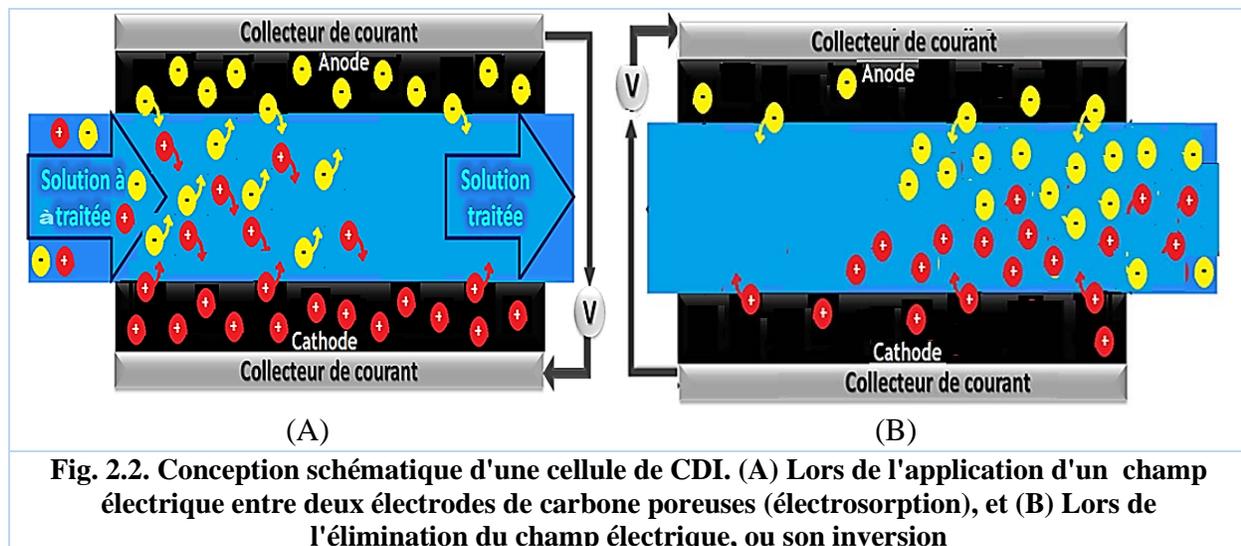
Le fonctionnement d'une cellule CDI est illustré à la fig.2.2. On peut voir qu'il consiste deux cycles:

1. En appliquant un champ électrique à basse tension entre les deux électrodes poreuses placées de manière opposée. Les ions sont électrosorbés dans les doubles couches électriques (EDL) qui se forment à l'interface de la solution dans les micropores des électrodes poreuses, à savoir les électrodes négatives (cathode) attirent des ions chargés positivement tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  ... simultanément, les électrodes positives (anode) attirent des ions chargés négativement tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ... [1, 23, 24]

2. Une fois que les deux électrodes ont été saturées, L'élimination du champ électrique ou son inversion permet aux ions de se désorber de la surface des électrodes et les régénère [1, 23, 24].

Ces cycles doivent être répétés de manière consécutive, car la surface et la capacité ionique des électrodes poreuses sont limitées et les électrodes doivent être nettoyées avant de pouvoir être réutilisées pour l'adsorption d'ions.

Les deux électrodes sont séparées par un mince intercalaire structuré et ouvert, ou un canal dans lequel l'eau s'écoule. Il existe une variété de matériaux et de configurations d'électrodes pour améliorer les performances ; ceci sera décrit dans les prochaines sections [1, 19].



**Fig. 2.2. Conception schématique d'une cellule de CDI. (A) Lors de l'application d'un champ électrique entre deux électrodes de carbone poreuses (électrosorption), et (B) Lors de l'élimination du champ électrique, ou son inversion**

### 2.4. Configuration des cellules de CDI :

La configuration de la cellule a un impact important sur les performances d'élimination des ions par CDI. Dernièrement, de nouvelles configurations des cellules CDI ont proliféré. Celles-ci ont introduit plusieurs caractéristiques uniques et de nouvelles fonctionnalités dans ce domaine. Dans cette section, nous passerons brièvement en revue les architectures développées [1, 19].

#### 2.4.1. Géométries CDI à deux électrodes

Les architectures de cellules CDI (à deux électrodes) les plus utilisées sont basées sur une paire d'électrodes de carbone poreux d'une petite épaisseur (0.1–0.5 mm), placées parallèlement les unes aux autres de manière à laisser un petit espace entre elles pour l'eau qui s'écoule perpendiculairement à la direction du champ électrique appliqué [25-27] (fig..2.3 a). Les

électrodes utilisées peuvent être construites sous forme de films minces autonomes, ou appliquées directement sur un collecteur de courant (graphite...), et le canal entre les électrodes peut être un canal ouvert d'une épaisseur minimale de 1-3 mm, ou peut être construit à partir d'un matériau poreux (ex résine échangeuse d'ions) d'une épaisseur de 1 à 3 mm. En règle générale, dans ces géométrie l'eau s'écoule d'un bord d'un canal à un point de sortie situé dans le coin opposé [28].

La direction de flux des effluents dans le modèle précédent peut également être inversée. Au lieu de l'eau s'écoule le long des électrodes, il est également possible de le diriger directement à travers les électrodes, et parallèlement à la direction du voltage électrique appliqué [26, 29, 30] (Fig..2.3 b). Ce concept présente l'avantage d'une réponse plus rapide du système [19, 29].

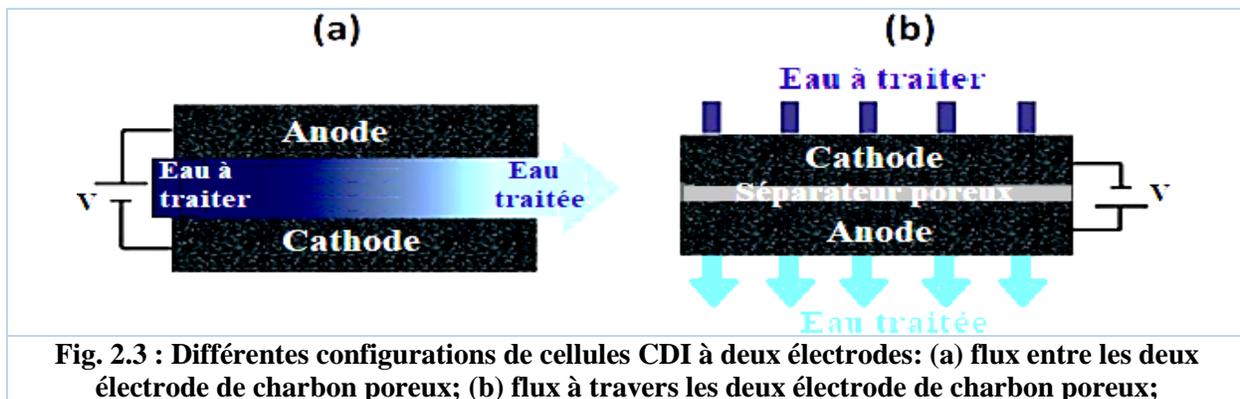


Fig. 2.3 : Différentes configurations de cellules CDI à deux électrodes: (a) flux entre les deux électrode de charbon poreux; (b) flux à travers les deux électrode de charbon poreux;

### 2.4.2. Géométries CDI à multi-électrodes

Il est possible de construire une série de plusieurs paires de cellules. Dans ce cas, chaque couche de collecteur de courant est en contact avec deux électrodes (une de chaque côté) et ainsi, la séquence anode – cathode est inversée d'une cellule à l'autre dans la série. Typiquement, chaque électrode est la même que l'autre dans une paire de cellules (fig.2.4) [31]. Un type différent de géométrie asymétrique de cellules a été introduit, consistant à utiliser des rapports de masse (cathode/anode) de deux ou trois (ou l'inverse, d'un demi ou d'un tiers).

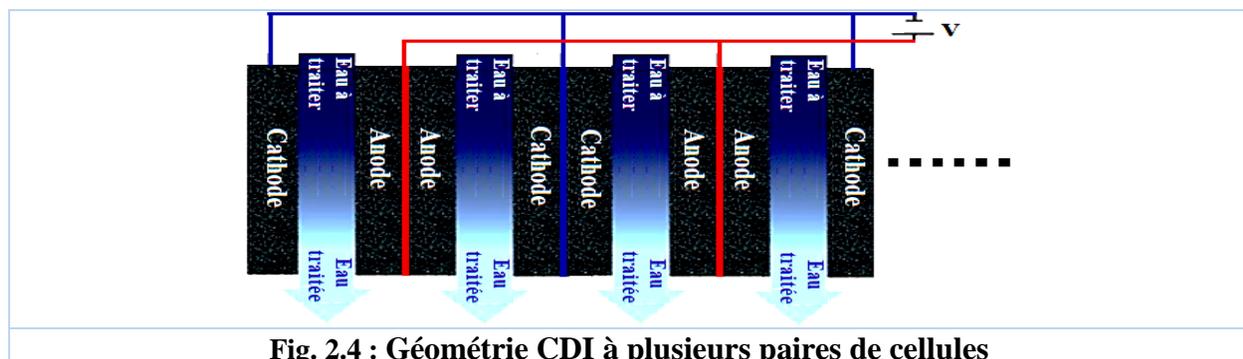


Fig. 2.4 : Géométrie CDI à plusieurs paires de cellules

Une nouvelle conception utilise des paires de cellules construites à partir de fils, où de fines tiges de carbone, ou les fils d'anode positionnés à proximité des fils de cathode [32] (Fig.2.5). Un réseau de ces paires est immergé dans l'eau, et lors de l'application d'un voltage, les ions seront électrosorbés dans leurs pores. Cette approche ne nécessite pas de couche d'espacement tant que les fils sont suffisamment rigides. Après adsorption des ions, les fils sont retirés du compartiment de dessalement et immergés dans un autre compartiment d'eau, où le voltage est réduit à zéro pour désorber les ions. Cette procédure peut être répétée. Ainsi, on obtient deux flux continus, l'un d'eau dessalé et l'autre dans lequel l'eau devient de plus en plus salée. Cette conception évite la production séquentielle de diluât et de concentrât à partir du même appareil périodiquement, et évitant aussi la nécessité d'inverser le sens du flux. Au lieu de cela, les flux de diluât et de concentrât sont toujours séparés, dès le début.

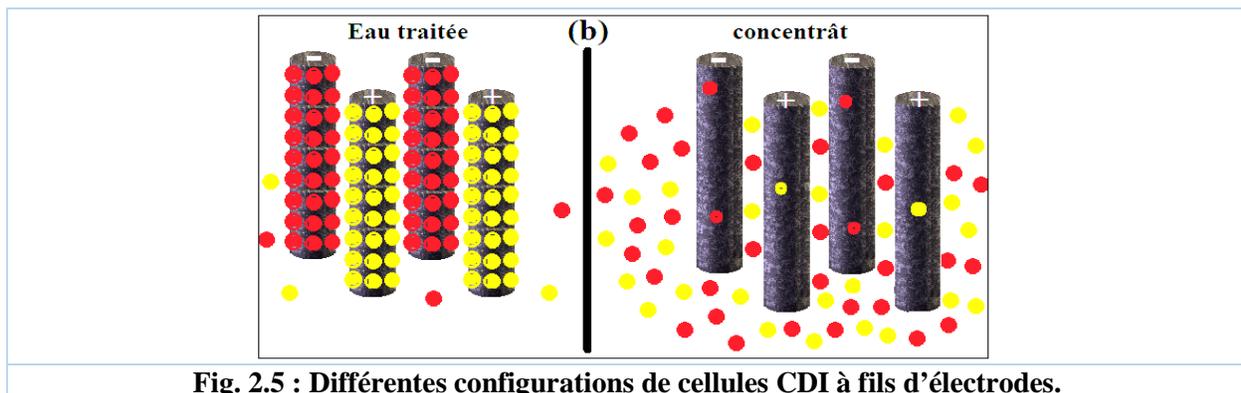


Fig. 2.5 : Différentes configurations de cellules CDI à fils d'électrodes.

### 2.4.3. Géométrie CDI à base de membrane

La CDI membranaire (MCDI) est l'un des développements récents les plus prometteurs de la CDI. C'est une combinaison de CDI classique et des membranes échangeuses d'ions (MEI) [33]. Les MEI peuvent être positionnés devant les deux électrodes, comme dans les cellules d'électrodialyse (Fig. 2.6 a). C'est la configuration la plus utilisée, où la membrane échangeuse de cations (MEC) est placée à la cathode et la membrane échangeuse d'anions (MEA) est placée à l'anode. Il est possible d'appliquer une couche de membrane directement sur l'électrode [33-36]. Le principal avantage de l'ajout des membranes à la cellule CDI est d'améliorer sensiblement les performances du procédé ; les membranes empêchent les co-ions de polluer l'eau traitée [37]. De plus, les membranes peuvent être adaptées pour avoir une meilleure sélectivité ionique.

Un nouveau développement de la configuration des cellules a récemment été signalé, associant une électrode de batterie (oxyde de manganèse) et une électrode capacitive de carbone

poreuse dans une cellule de CDI hybride (HCDI) (Fig. 2.6 b) [38]. Les ions sodium sont éliminés par réaction faradique dans une électrode d'oxyde de sodium et de manganèse ; tandis que les ions chlore sont adsorbés électrostatiquement sur l'électrode de carbone poreuse. La capacité d'élimination maximale ( $31,2 \text{ mg g}^{-1}$ ) était nettement supérieure aux valeurs rapportées pour les unités CDI ( $1 \text{ à } 13 \text{ mg g}^{-1}$ ). De plus, un taux d'élimination rapide des ions et une stabilité significative ont été rapportées pour le système HCDI [38].

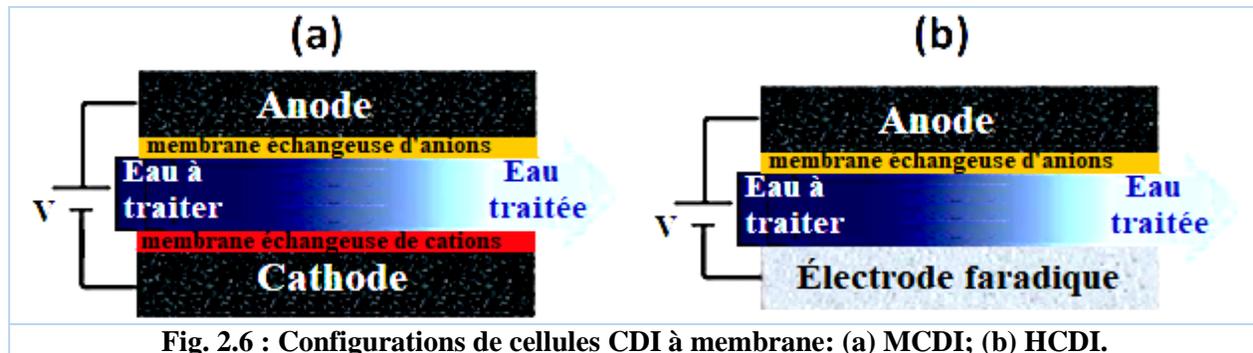
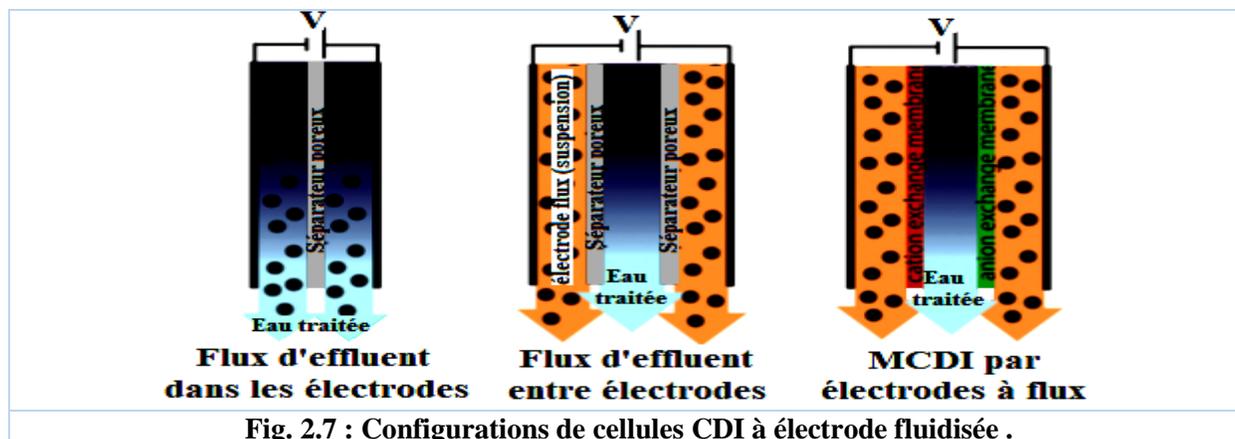


Fig. 2.6 : Configurations de cellules CDI à membrane: (a) MCDI; (b) HCDI.

### 2.4.4. Géométrie CDI à électrode fluidisée :

Une configuration récente des cellules CDI a été proposée ; l'électrode granulaire est maintenue en suspension par le fluide traversant. Ce concept s'appelle CDI par électrodes à lit fluidisé (FCDI) [39, 40]; il est similaire aux électrodes volumiques fluidisées. Lorsque les électrodes de carbone et l'eau saline s'écoulent entre les compartiments de chargement, les particules de carbone sont chargées et les ions peuvent être adsorbés sur les EDL [40-43]. Les particules de carbone chargées en ions adsorbés sont ensuite séparées (via des filtres de tamisage d'une taille d'environ  $100 \mu\text{m}$ ) pour produire de l'eau propre [40-43].

Les systèmes FCDI présentent deux avantages par rapport aux systèmes CDI conventionnels (à électrodes statiques): premièrement, le dessalement continu des effluents sans interruption pour la régénération car les particules de charbon actif peuvent se régénérer en tant qu'un processus séparé; deuxièmement, la capacité de l'élimination des concentrations plus élevées par addition continue des flux de particules de carbone non chargées dans le système [40]. La figure 2.7 présente des différentes architectures de cellules FCDI [19].



### 2.5. Les électrodes CDI et leurs matériaux:

L'électrode poreuse est un composant clé dans tous les systèmes CDI. Elle peut être fabriquée à partir de tous les matériaux conducteurs et poreux. Cependant, le carbone est le plus favorable pour l'électrosorption des ions [1, 19].

#### 2.5.1. Le choix des matériaux des électrodes pour CDI :

L'influence des électrodes de carbone sur la performance de CDI est non seulement liée au volume total des pores, à la taille des pores et à la connectivité des pores, mais également à la conductivité électronique, à la stabilité électrochimique, aux coûts et la disponibilité de ces matériaux. Différents facteurs doivent être pris en compte lors du choix de certains matériaux d'électrode pour obtenir une performance optimale de la configuration CDI ; on les résume dans les points suivants [1]:

- Grande surface spécifique qui influe sur la capacité d'électrosorption des ions. Cependant, toute la surface calculée expérimentalement ne peut être accessible aux ions.
- Haute stabilité électrochimique et grande fenêtre électrochimique sont importants pour assurer la longévité et la stabilité du système.
- Mobilité des ions dans les pores ; Les très petits pores posent des limites de diffusion et limitent la cinétique. Cela concerne, non seulement la porosité à l'intérieur des particules de l'électrode, mais également la structure de toute l'électrode (les distances inter-particulaires et l'épaisseur de l'électrode).
- Une conductivité électrique élevée assure une distribution de tension uniforme dans toute l'électrode, une faible dissipation d'énergie et un faible chauffage.

## Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

- Faible résistance de l'interface "électrode poreuse - collecteur de courant" importante pour éviter la chute de tension.
- Bon comportement de mouillage (L'hydrophilité) garantit que l'ensemble du volume des pores participe au processus de CDI.
- Faibles coûts et évolutivité sont importantes pour les applications à grande échelle.
- Bonne aptitude au traitement et disponibilité.
- Faible empreinte de CO<sub>2</sub> et impact sur l'environnement.

En raison de l'importance de la structure des pores et de son effet sur les performances de dessalement, nous devons d'abord clarifier la terminologie relative à la taille des pores (figure 2.8 (a)). Ils sont classés comme suit [1]:

- Macropores de taille supérieure à 50 nm
- Mésopores de taille entre 2 et 50 nm
- Micropores de taille inférieurs à 2 nm

Il est important de noter que cette classification est indépendante du choix du matériau poreux (carbone, métal, oxydes métalliques ...), du type de pores (pores fermés, pores ouverts) ou de l'endroit où les pores sont en réalité situés (à l'intérieur d'une particule entre les particules) (figure 2.8 (b)) [1],

Les macropores se réfèrent aux canaux inter-particulaires qui permettent aux ions de se déplacer entre les pores plus petits et la solution. Dans ce contexte, les micropores désignent les pores étroits à l'intérieur des particules (intraparticule) où les ions sont strictement maintenus dans l'EDL (Fig.2.8 (c)) [1].

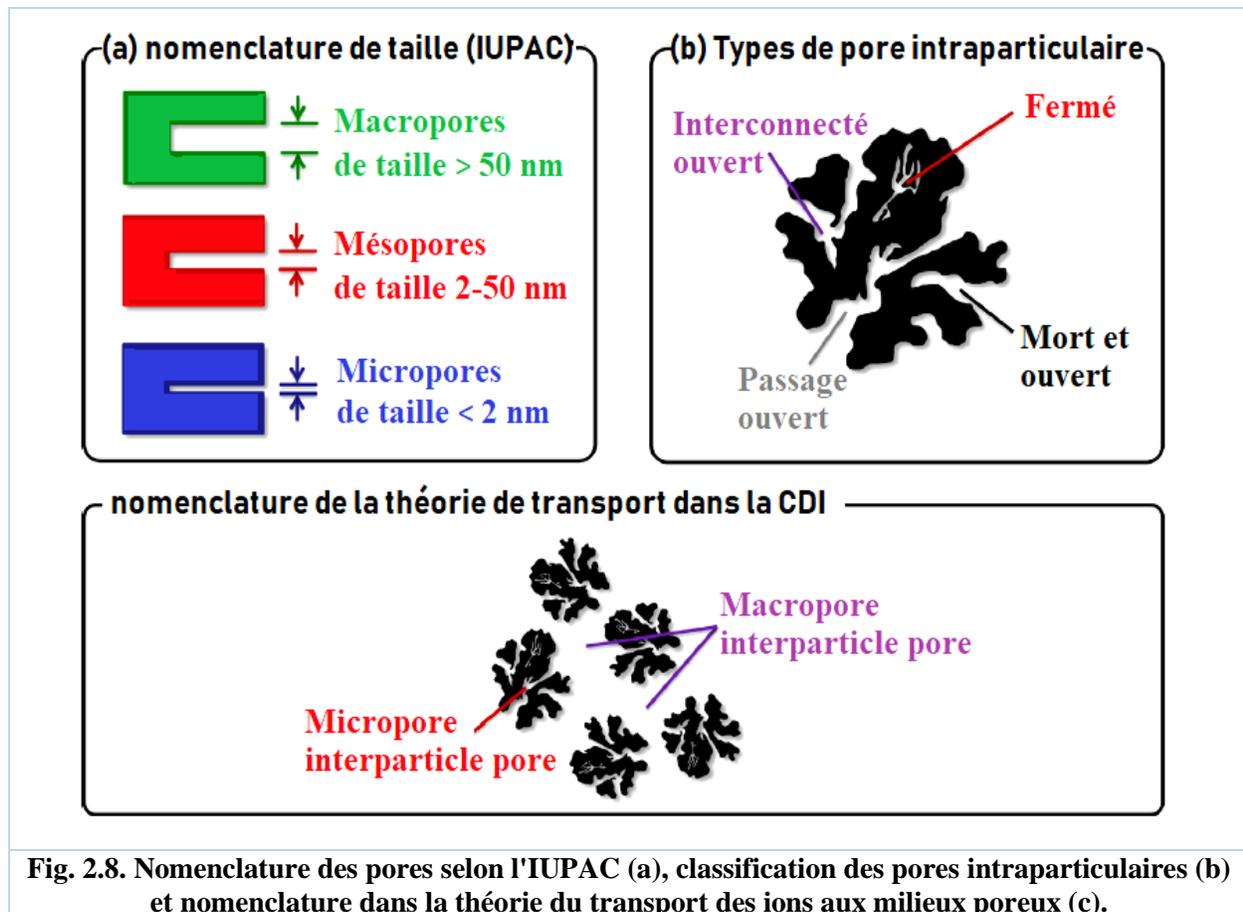


Fig. 2.8. Nomenclature des pores selon l'IUPAC (a), classification des pores intraparticulaires (b) et nomenclature dans la théorie du transport des ions aux milieux poreux (c).

### 2.5.2. Les électrodes à base de carbone pour CDI :

En général, les modules CDI sont constitués des électrodes de matériaux carbonés poreux à conductivité élevée et à surface plus étendue, ce qui explique les énormes propriétés d'électrosorption de ces matériaux. Dans cette section, on va présenter quelques matériaux de carbone utilisés pour les électrodes des configurations CDI tels que les charbons actifs, les fibres de charbon actif, les charbons mésoporeux, les carbone aérogels, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et le graphène, y compris les électrodes de carbone modifiés par d'autres matériaux (électrodes hybrides) telles que les composites carbone-polymère, composites carbone-oxyde de métal et composites carbone-polymère-oxyde de métal utilisés dans les applications CDI à hautes performances [20, 44, 45]. La figure.2.9 fournit une sélection de divers carbones utilisés pour les applications CDI [1].

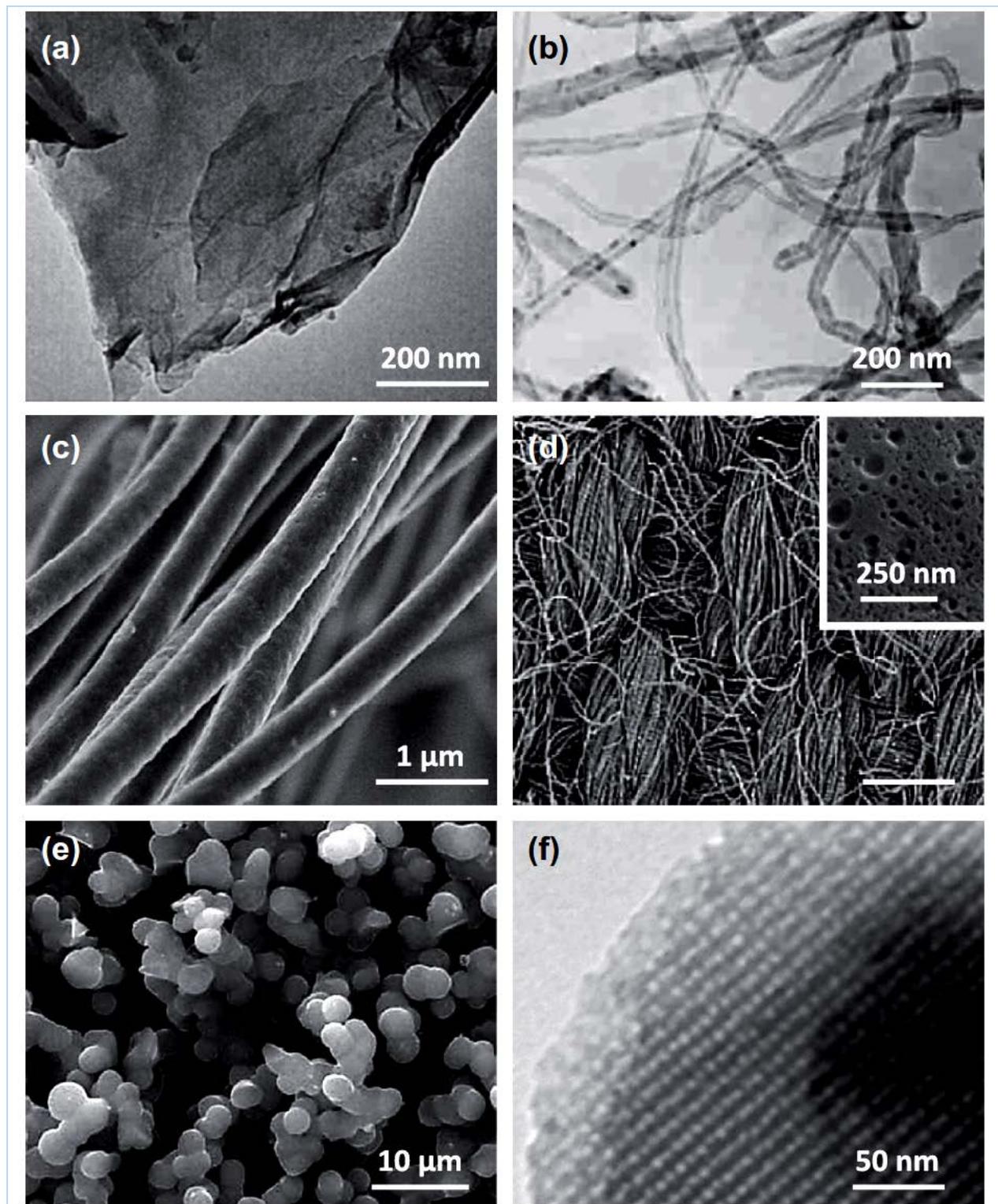


fig.2.9 : Sélection des matériaux carbonés utilisés pour le CDI. graphène (a [46]), nanotubes de carbone à parois multiples (b [47]), fibres électrofilées (c [48]), tissu de charbon actif (d [49]), des aérogels de carbone (e [50]) et du carbone mésoporeux ordonné (f [51]).

### 2.5.2.1. Le charbon actif et les tissus de charbon actif :

Les électrodes de charbon actif (CA) sont les plus utilisées dans les systèmes CDI [52]. Le CA est dérivé de sources naturelles telles que le bois [53], la coque de noix de coco [54], le bois de palmier à huile [55], et le charbon [56], principalement traité pour former une poudre à l'échelle micrométrique. Les poudres de CA peuvent ensuite être transformées en film mince. Le CA peut, aussi, être synthétisé sous forme de grains [57], de fibres [58] nanofibres [59], ou de monolithes [60].

La préparation du charbon actif implique généralement deux processus : la pyrolyse et l'activation. Les matières premières de carbone sont pyrolysées sous un gaz inerte à des températures comprises entre 600 et 800 ° C pour éliminer les éléments non carbonés et produire du charbon [61, 62]. Ensuite, le charbon produit est activé soit physiquement par gazéification avec de la vapeur [63, 64] ou de dioxyde de carbone [65, 66], soit activé chimiquement à l'aide d'acides forts [67, 68] ou de bases [69, 70].

La variété de matériaux précurseurs et de conditions de synthèse se traduit par une grande diversité de structures de pores et de chimie de surface du matériau CA résultant. Ainsi, une description détaillée des propriétés, et plus particulièrement de la structure des pores, est importante pour toute compréhension et comparaison de la capacité d'adsorption [71]. En règle générale, une augmentation du volume total des pores / de la surface spécifique se traduit par une capacité d'adsorption plus élevée. L'avantage du CA comme matériau d'électrode est dû à son faible coût (~0.50 €/kg), sa grande surface spécifique (SSA) (1000-3500 m<sup>2</sup>/g) et au volume des pores [1, 52].

### 2.5.2.2. Le carbone aérogel :

L'aérogel de carbone [72, 73] est l'un des meilleurs matériaux pour les systèmes CDI en raison de sa grande SSA (400-1700 m<sup>2</sup>/g) [74], conductivité électrique élevée (25-100 S/cm), faible coefficient de dilatation thermique, faible résistivité électrique ( $\leq 400 \Omega \cdot \text{m/cm}$ ), leur faible masse volumique, leur porosité et leur stabilité chimique [75-77].

Généralement, Les carbones aérogels ont été synthétisés sous forme de poudres, de petits grains, de films minces... ; la synthèse de carbone aérogel se fait par polymérisation sol-

gel de précurseurs moléculaires en gels organiques ou inorganiques hautement réticulés qui sont séchés par congélation ou par séchage supercritique pour obtenir et préserver son réseau solide [73, 78, 79]. Certains aérogels organiques, des précurseurs tels que le résorcinol-formaldéhyde, la mélamine-formaldéhyde, le phénol-furfural et le phénol - résorcinol-formaldéhyde sont polymérisés par un procédé sol-gel, puis pyrolysés dans un gaz inerte [80]. Les propriétés des carbones aérogels peuvent être surveillées et contrôlées par le précurseur moléculaire [81], le catalyseur de polymérisation [82, 83], la pyrolyse et la température d'activation [84, 85] et le solvant de réaction [76] utilisés dans la réaction de polymérisation sol-gel. En outre, la méthode de séchage peut avoir un effet significatif sur la structure de l'aérogel produit [79, 86].

### **2.5.2.3. Le Carbone mésoporeux ordonné (CMO):**

Le carbone mésoporeux ordonné (CMO) possède une structure de pores très ordonnée présentant une disposition périodique hexagonale ou cubique [87]. Cette structure peut améliorer le transport des ions à travers le réseau de pores. Les CMO peuvent être dérivés via des modèles souples (gabarit doux) ou solide (gabarit dur). Dans la synthèse de CMO par le gabarit dur, une matrice (la zéolite ou la silice mésoporeuse ordonnée) est infiltrée par le précurseur de carbone et formé dans le gabarit, suivi de son élimination chimique (par exemple avec de l'acide fluorhydrique). L'autre approche, le gabarit doux, implique l'auto-assemblage de copolymères triblocs et l'élimination thermique de ceux-ci ; à la fin, il reste le carbone qui conserve les caractéristiques poreuses ordonnées du gabarit [49, 87, 88].

Généralement, la SSA du CMO est comprise entre 750 et 1500 m<sup>2</sup>/g; mais certaines conditions de synthèse et d'activation peuvent donner des CMO de SSA très élevée (> 3000 m<sup>2</sup>/g) et une taille moyenne de pore entre 3,3 et 4,0 nm [1, 89]. Les CMO ont une performance en CDI significativement élevée par rapport à AC, ce qui est généralement lié à la présence de mésopores [89-91]. Cependant, les coûts de fabrication plus élevés rendent difficile sa commercialisation à grande échelle [1].

### **2.5.2.4. Les carbones dérivés du carbure :**

Le carbone dérivé du carbure (CDC) est généralement synthétisé en imprégnant les poudres de carbure dans du chlore gazeux sec à haute température (200-1200 ° C), mais elles peuvent également être dérivées de monolithes, de fibres ou de films minces. Le traitement au

chlore suivi d'un recuit à l'hydrogène subséquent pour éliminer les résidus de composés chlorés [1, 92].

La SSA de ce matériau varie généralement de 1200 à 2000 m<sup>2</sup>/g avec une distribution de la taille des pores parfaitement adaptée [1]; mais certains modes d'activation peut augmenter la SSA jusqu'à 3200 m<sup>2</sup>/g [92, 93]. Contrairement au CMO, les CDC n'ont pas de disposition périodique des pores, mais ils ne présentent que des micropores extrêmement étroits répartis avec une faible variance de la taille des pores, et aucun mésopore [1].

### 2.5.2.5. Le Graphène

Le graphène, un matériau carboné à deux dimensions en carbone sp<sup>2</sup>, est le matériau le plus mince et le plus résistant au monde ; sa découverte a été récompensée par un prix Nobel. Le graphène aurait une bonne conductivité électrique, une conductivité thermique élevée (5300 KW/m), une grande SSA (~ 2630 m<sup>2</sup> / g), une mobilité rapide des porteurs de charge (200 000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) et une grande stabilité chimique [94-96]. De plus, en raison de la structure intercalaire ouverte des feuilles de graphène (fig.2.9 et 10), il existe un chemin et un accès courts permettant aux ions de diffuser vers l'électrode, ce qui permet une électrosorption et une désorption facile des ions en CDI [97]. Les électrodes de graphène ont montré des performances d'électrosorption dans CDI plus élevés que les électrodes CA [98-100].

Un certain nombre de techniques de synthèse du graphène ont été décrites [73, 101], parmi lesquelles : dépôt chimique en phase vapeur [102], réaction chimique de petites molécules organiques (méthode ascendante) [103], méthodes de réduction chimique [104], synthèses électrochimiques [105], broyage à billes [106, 107], stratégie pyridine-thermique [108] et méthode de soufflage du glucose [109]. La synthèse du graphène en utilisant ces méthodes est difficile et coûteuse [96]. La synthèse pyridine – thermique du graphène est maintenant adoptée pour la synthèse d'électrodes en graphène pour les systèmes CDI, car elle répond à tous les défis auxquels font face les autres méthodes de fabrication.

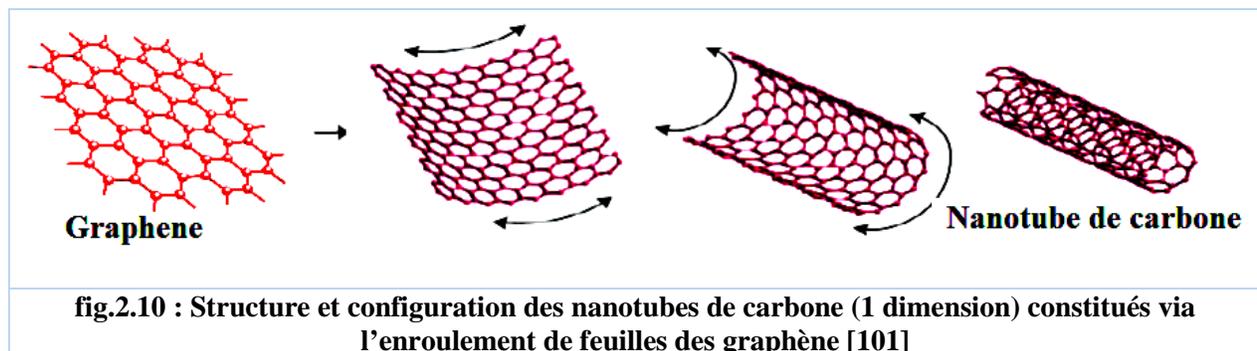
### 2.5.2.6. Les Nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des nanomatériaux polyvalents depuis leur découverte en 1991 [110]. Ils sont considérés comme un bon matériau d'électrode pour la déionisation capacitive [111]. Les NTC se caractérisent par le fait que la totalité de la surface est

accessible aux ions car cette surface est à l'extérieur du matériau. Cela contraste avec les autres matériaux, par exemple le CA, où presque toute la surface est dans les particules.

Le NTC est constitué d'une feuille de graphène enroulée dans un cylindre de diamètre nanométrique (fig.2.9 et 10) [101]. Ils sont similaires aux feuilles de graphène 2D, mais leurs propriétés diffèrent en raison de la courbure du tube. Ils sont synthétisés aussi à partir de catalyseurs à aérogels binaires par décomposition chimique en phase gazeuse de méthane à haute température ( $\sim 680^\circ\text{C}$ ) [47].

les NTC ont une conductivité élevée, une stabilité chimique, et une bonne résistance mécanique, mais leurs SAA est petite (50 à 129  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [47], malgré leurs petite SAA, les CNT présentent de meilleures performances de dessalement que les CA avec une SSA nettement plus grande [112]. Les inconvénients des électrodes de NTC sont le coût élevé du matériau par rapport aux électrodes à charbon actif classiques. Outre, les catalyseurs métalliques présents dans les NTC peuvent réduire la stabilité électrochimique des électrodes, ce qui les rend vulnérables aux réactions parasites., qui dégradent l'électrode [1, 73].



### 2.5.2.7. Les électrodes hybrides :

Afin d'améliorer les capacités des électrodes de carbone, les chercheurs les ont modifiés par d'autres matériaux pour former des électrodes hybrides. Ces électrodes sont utilisées dans des applications CDI à hautes performances :

- **Les composites carbone-polymère** : généralement, les matériaux à base de carbone sont incorporés à la polyaniline (polymère conducteur) en raison de sa facilité de fabrication, sa stabilité environnementale, sa grande capacité spécifique et de sa flexibilité mécanique [113, 114]. Les polymères conducteurs peuvent contribuer à la pseudo-capacité et donc au renforcement de la capacité d'électrosorption dans une cellule CDI.

- **Les composites oxydes de carbone-oxydes de métal** : Les oxydes de carbone et les oxydes de métaux sont les matériaux les plus appropriés et les plus exigeants en tant que matériau d'électrode pour la CDI [115-117]. Le composite de ces deux matériaux joue un rôle important pour l'amélioration des performances CDI [118, 119] en raison de leurs propriétés physico - chimiques uniques, telles que l'hydrophobicité élevée, la capacité élevée d'adsorption des ions... [46]. En raison de ces caractéristiques, ces matériaux composites attirent largement les scientifiques et les chercheurs en CDI [120, 121].

### 2.6. La CDI : Panorama des applications (revue bibliographique) / dessalement & dépollution :

Comme on a expliqué précédemment, la CDI est une technologie de déionisation polyvalente, L'application de la CDI la plus largement étudiée est le Dessalement des eaux saumâtres ; où les sels dissous sont transportés par électromigration et ils sont stockés dans l'ED avec des faibles besoins en énergie. La majorité des travaux expérimentaux de CDI utilisant de l'eau saumâtre synthétisée [19, 24, 43, 73, 122]. La CDI a été également utilisé pour l'élimination des polluants tels que les phosphates et des nitrates [123], les acides [124], le lithium [125], le chrome, le cuivre, le plomb, le cadmium ...

On a résumé quelques données de la littérature sur les applications majeures de la CDI dans le tableau.2.1.

<b>Tableau.2.1 : Les applications actuelles de CDI</b>			
<b>Electrode</b>	<b>Polluants</b>	<b>Efficacité (mg/g)</b>	<b>Réf</b>
<b>Application pour Dessalement</b>			
<b>fibres de carbone actif</b>	Sels	4,64	[48]
<b>Charbon actif</b>	Sels		[126]
<b>carbones poreux hiérarchiques HPC</b>	Sels	13	[127]
<b>Carbone mésoporeux</b>	Sels	21	[25]
<b>Carbone aérogel</b>	Sels	5.8	
<b>Films (CNT–CNF)</b>	NaCl	22	[128]
<b>Graphene</b>	NaCl	35.96	
<b>DWCNTs</b>	NaCl	41.08	[111]

## Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

Electrode	Polluants	Efficacité (mg/g)	Réf
SWCNTs	NaCl	42.82	[111]
charbon actif poudre revêtue par polyvinylidène fluoride (PVDF)	NaCl	44.5	[129]
Carbone aérogel	Cl <sup>-</sup>	10.54	[78]
CA	K <sup>+</sup>	3.21	[23]
	Na <sup>+</sup>	2.91	
	Ca <sup>2+</sup>	3.46	
<b>Elimination des polluants</b>			
Charbon actif (Norit PK 1-3)	Colorant cationique (Astrazon Red FBL)	381.7	[130]
Feutre de charbon actif	phénol, phénolate de sodium, chlorophénol-1, 2- et 3-dichlorophénol	élevée	[131]
Tissu de charbon actif (ACC)	Acide benzoïque	155	[132]
GAC	Pesticides	150	[133]
Feutre de charbon actif	Thiocyanate (SCN <sup>-</sup> )	5.36	[134]
C-cloth	Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V)	6.1	[135]
L'oxyde de manganèse fibre de charbon actif	Cd(II)	14.88	[125]
graphene	Cuivre (Cu <sup>2+</sup> )	250	[136]
graphene nano-flakes (GNFs)	Fer (Fe <sup>2+</sup> )	0.88	[100]
GAC	Arcenic (As(V) et As (III))	0.025 et 0.014	[137]
CA	Cl <sup>-</sup> et NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	faisable	[138]

Les systèmes CDI peuvent être également intégrés à d'autres technologies pour créer une synergie permettant d'atteindre l'objectif final ; par exemple, l'intégration de cellules CDI avec des sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie solaire [139] pour fournir une basse

## Chapitre II | Etude bibliographique de la CDI (Capacitive DeIonization)

tension (1 V) requise par la cellule CDI. Ces unités combinées solaire-CDI peuvent être utilisées pour traiter l'eau dans des endroits isolés. Un deuxième exemple consiste à associer la fonctionnalité CDI à un environnement microbien [140]. Dans ces cellules, les microbes présents dans le compartiment anodique oxydent la matière organique dans les eaux usées, produisant des électrons qui peut être utilisé pour piloter le processus CDI. Ainsi, il a été rapporté que ces cellules éliminent la matière organique et les sels simultanément. Enfin, les cellules CDI peuvent être couplées à d'autres systèmes de dessalement, tels que l'osmose inverse (OI), où les systèmes CDI ont déjà été utilisés pour traiter les eaux de saumure sortant d'une unité d'OI [141]. Une approche alternative à obtenir l'élimination sélective d'un certain ion utilise un matériau à haute sélectivité vis-à-vis d'une espèce ionique placée à la surface des électrodes ou entre les particules de carbone des électrodes [142].

Plusieurs efforts commerciaux sont basés sur l'exploration des applications du CDI. Les premiers essais sur ces applications ont été lancés par Le Laboratoire national Lawrence Livermore, États-Unis dans les années 1990 [143], mais ils ont échoué à cause du faible capacité d'adsorption des sels du carbone aérogel utilisés. Les recherches sur les performances des matériaux, la conception des cellules et de compréhension fondamentale ont permis d'améliorer considérablement l'efficacité des systèmes CDI. En conséquence, la société Voltea B.V. (la Hollande) a développé des systèmes MCDI pour des applications commerciales et domestiques. [144]. Dans ces travaux, il a été affirmé que l'utilisation d'un système MCDI par rapport aux technologies traditionnelles de traitement de l'eau était bénéfique en termes d'économies de produits chimiques, d'eau et d'énergie (0,1 à 0,2 kWh m<sup>3</sup>). Des systèmes CDI à grande échelle pour le dessalement pouvant être appliqués dans divers secteurs, par exemples les eaux souterraines, l'industrie pétrochimique, les aciéries, les centrales thermoélectriques, la fabrication de produits chimiques pour le charbon, les usines de papier, Jusqu'à présent, plus de 30 systèmes industriels sont installés en Chine, où la plupart des installations sont destinées à la récupération / réutilisation des eaux usées industrielles avec des capacités de traitement allant de 100 à 2000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> [19].

### 2.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude bibliographique sur la CDI. Premièrement on a présenté l'histoire et le développement de la CDI depuis sa découverte jusqu'à ce jour. La CDI a connu une croissance considérable au cours des dix dernières années. Elle est passée d'une curiosité de laboratoire dans une technologie capable à remplacer les technologies conventionnelles de dessalement et de traitement de l'eau. L'aspect le plus intrigant de CDI est peut-être ses parallèles avec le domaine des supercondensateurs.

Dans la deuxième étape nous avons expliqué le principe d'élimination des ions par CDI et la régénération des électrodes. Puis on a passé à présenter de nouvelles configurations des cellules CDI, l'architecture de la cellule jouant un rôle important dans les caractéristiques électrochimiques et les performances de dessalement par CDI.

Dans la troisième partie nous avons présenté les différents critères pour choisir une électrode pour CDI, puis, on a décrit les types d'électrodes utilisés dans les systèmes CDI. Les performances et la stabilité sont intrinsèquement liées au matériau de l'électrode, qui jusqu'à récemment était exclusivement constitué de carbone. Avec l'émergence de la batterie de dessalement CDI hybride, cette limitation stricte aux matériaux à base de carbone a pris fin, mais des premières études exploratoires ont également permis de mieux comprendre la possibilité d'utiliser des carbones à hétéroatome ou des matériaux hybrides à base de carbone.

En fin nous avons résumé quelques applications de CDI pour le dessalement et le traitement de l'eau. La CDI et ses adaptations continueront d'être explorés pour le traitement en circuit fermé et le recyclage des eaux industrielles, la séparation des ions, et éventuellement l'augmentation de la concentration en ions pour les eaux usées minières ou les voies de synthèse sélectives dans l'industrie chimique et pharmaceutique.

### 2.8. Références

1. Porada S and al, *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(8): p. 1388-1442.
2. Onur N and al, *Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water*. Desalination 2013. **314** p. 130-138.
3. Jande Y.A and al, *Modeling the capacitive deionization batch mode operation for desalination*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 3356-3360.
4. Alixandra R and al, *Single module flow-electrode capacitive deionization for continuous water desalination*. Electrochemistry Communications 2015: p. 1-7.
5. Junil K and al, *Direct energy recovery system for membrane capacitive deionization*. Desalination 2016. **398**: p. 144-150.
6. Dykstra, J.E and al, *Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization*. Water Res, 2017. **119**: p. 178-186.
7. Diego I and al, *Ion selectivity in capacitive deionization with functionalized electrode: Theory and experimental validation*. Water Research 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2018.100008>.
8. Daohua L and al, *Covalent triazine-based frameworks as electrodes for high-performance membrane capacitive deionization*. Electrochimica Acta, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.044>.
9. Murphy J.W and al, *Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area*. American Chemical Society: 1, 1960. **10.1021/ba-1960-0027.ch020**.
10. Evans S and al, *The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes*. Journal of the electrochemical society, 1966. **Vol. 113, No. 12**: p. 1314-1319.
11. Caudle G. and al, *Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems*. Electrochimica Acta, 1967. **12**: p. 1655 to 1664.
12. Softer Y.O and al, *Electrochemical Parametric Pumping*. ECS, 1978. **Vol. 125, No. 6**.
13. Farmer J.C and al, *The use of capacitive deionization with carbon aerogel electrodes to remove inorganic contaminants from water*. This paper was prepared for submittal to the Low Level Waste Conference Orlando, FL, 1995.
14. Lee, J.-B and al, *Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization*. Desalination, 2006. **196**(1-3): p. 125-134.
15. Subramani, A and al, *Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review*. Water Res, 2015. **75**: p. 164-87.
16. Garcia-Q and al, *On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization*. Desalination and Water Treatment, 2014. **57**(5): p. 2315-2324.
17. Gaikwad, M.S and al, *Current Progress of Capacitive Deionization for Removal of Pollutant Ions*. Electrochemical Energy Technology, 2016. **2**(1).
18. Anderson, M and al, *Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?* Electrochimica Acta, 2010. **55**(12): p. 3845-3856.
19. Suss, M.E and al, *Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?* Energy Environ. Sci., 2015. **8**(8): p. 2296-2319.
20. Ahmed, M.A and al, *Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. **813**: p. 178-192.
21. Simon, P and al, *Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors*. Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2010. **368**(1923): p. 3457-67.

22. Shi, K and al, *Supercapacitor devices for energy storage and capacitive dye removal from aqueous solutions*. RSC Adv., 2015. **5**(1): p. 320-327.
23. Hou, C.H and al, *A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*. Desalination, 2013. **314**: p. 124-129.
24. AlMarzooqi, F.A and al, *Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review*. Desalination, 2014. **342**: p. 3-15.
25. Tsouris, C and al, *Mesoporous carbon for capacitive deionization of saline water*. Environ Sci Technol, 2011. **45**(23): p. 10243-9.
26. Remiralda E.M and al, *A direct comparison of flow-by and flow-through capacitive deionization*. Desalination, 2018. **444**: p. 169-177.
27. Xiqing Wang, a.J and al, *Preparation of activated mesoporous carbons for electrosorption of ions from aqueous solutions†*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(22 ): p. 4602, 2010.
28. Dai, K and al, *NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes*. Vol. 59. 2005. 1989-1992.
29. Matthew E.S and al, *Capacitive desalination with flow-through electrodes†*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**: p. 9511.
30. Guyes, E.N and al, *A one-dimensional model for water desalination by flow-through electrode capacitive deionization*. Desalination, 2017. **415**: p. 8-13.
31. Farmer. J. C and al, *Electrosorption of Chromium Ions on Carbon Aerogel Electrodes as a Means of Remediating Ground Water*. ACS Energy & Fuels Manuscript, 1996. **960137**.
32. Porada, S and al, *Water Desalination with Wires*. J Phys Chem Lett, 2012. **3**(12): p. 1613-8.
33. Li, H and al, *Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination*. Desalination, 2011. **275**(1-3): p. 62-66.
34. Janjun C and al, *Application of anion exchange membrane and the effect of its properties on asymmetric membrane capacitive deionization*. Separation and Purification Technology, 2018. **SEPPUR 14717**.
35. Biesheuvel P.M and al, *Membrane capacitive deionization*. Journal of Membrane Science 2010. **346** p. 256-262.
36. Biesheuvel, M. and al. van der Wal, *Membrane capacitive deionization*. Vol. 346. 2010. 256-262.
37. Hassanvand, A and al, *The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation*. Membranes (Basel), 2017. **7**(3).
38. Jaehan L and al, *Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques†*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(11): p. 3683-3689.
39. Yang, S and al, *Flow-Electrode Capacitive Deionization Using an Aqueous Electrolyte with a High Salt Concentration*. Environ Sci Technol, 2016. **50**(11): p. 5892-9.
40. Sung-i.J and al, *Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrode*. Energy Environ. Sci., 2013. **6**: p. 1471.
41. Ma, J and al, *Analysis of capacitive and electro-dialytic contributions to water desalination by flow-electrode CDI*. Water Res, 2018. **144**: p. 296-303.
42. Christian J.L and al, *Flow-Electrode Capacitive Deionization for Double Displacement Reactions*. ACS Sustainable Chem. Eng., 2017. **5**: p. 3906–3912.
43. Kelsey B.H and al, *Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes*. Electrochemistry Communications,, 2014. **43**: p. 18-21.
44. Liu, Y and al, *Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization*. RSC Adv., 2015. **5**(20): p. 15205-15225.
45. Juodkakis, S and al, *A review on carbon-based materials as on-chip interconnects*. 2011. **8204**: p. 820420.

46. Leonard, K.C and al, *Synthesis and characterization of asymmetric electrochemical capacitive deionization materials using nanoporous silicon dioxide and magnesium doped aluminum oxide*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(22): p. 5286-5291.
47. Zhang, D and al, *Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes*. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. **97**(2): p. 415-419.
48. Wang, G and al, *Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization*. *Electrochimica Acta*, 2012. **69**: p. 65-70.
49. Oh, H.-J and al, *Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution*. *Thin Solid Films*, 2006. **515**(1): p. 220-225.
50. Li, J and al, *Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor*. *Journal of Power Sources*, 2006. **158**(1): p. 784-788.
51. Peng, Z and al, *Comparative Electroadsorption Study of Mesoporous Carbon Electrodes with Various Pore Structures*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(34): p. 17068-17076.
52. Foo.K.Y and al, *Review A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **170** (552-559).
53. Khezami, L and al, *Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan*. Vol. 157. 2005. 48-56.
54. Gratuito, M.K and al, *Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology*. *Bioresour Technol*, 2008. **99**(11): p. 4887-95.
55. Ahmad, A.L and al, *Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption*. *Dyes and Pigments*, 2007. **75**(2): p. 263-272.
56. Hisisheng.T and al, *Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with CO<sub>2</sub> Activation. 1. Effects of Oxygen Content in Raw Coals*. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1996. **35**: p. 4043-4049.
57. Aygün, A and al, *Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. **66**(2): p. 189-195.
58. Wang, G and al, *Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(41): p. 21819.
59. Lee, K and al, *Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent*. *Carbon*, 2010. **48**(15): p. 4248-4255.
60. Nandi, M and al, *Unprecedented CO<sub>2</sub> uptake over highly porous N-doped activated carbon monoliths prepared by physical activation*. *Chem Commun (Camb)*, 2012. **48**(83): p. 10283-5.
61. Yuen, F.K and al, *Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves*. *Adv Colloid Interface Sci*, 2009. **149**(1-2): p. 19-27.
62. Caturla, F, *Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>*. *Carbon* 1991. **29**(7): p. 999-1007.
63. Cagnon, B and al, *Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors*. *Bioresour Technol*, 2009. **100**(1): p. 292-8.
64. Rugayah, A.F and al, *Preparation and characterisation of activated carbon from palm kernel shell by physical activation with steam*. *Journal of Oil Palm Research*, 2014 **26**(3): p. 251-264.
65. Karatepe, N and al, *Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties*. Vol. 87. 2008. 3207-3215.
66. Aworn, A and al, *Preparation of CO<sub>2</sub> activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. **333**(1-3): p. 19-25.

67. Ozdemir, I and al, *Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation*. Vol. 125. 2014. 200–206.
68. Niu, R and al, *An insight into the improved capacitive deionization performance of activated carbon treated by sulfuric acid*. Vol. 176. 2015. 755-762.
69. Tan, I.A.W and al, *Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies*. Desalination, 2008. **225**(1): p. 13-28.
70. Zubizarreta, L and al, *Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH*. Vol. 115. 2008. 480-490.
71. Gang .W and al, *Highly mesoporous activated carbon electrode for capacitive deionization*. Separation and Purification Technology, 2013. **103**: p. 216-221.
72. R.W. Pekala, C.T.A and al, *Aerogels derived from multifunctional organic monomers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **145**: p. 90-98.
73. Oladunni, J and al, *A Comprehensive Review on Recently developed Carbon based nanocomposites for Capacitive Deionization: From Theory to Practice*. Separation and Purification Technology, 2018.
74. Yang, C.M and al, *Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes*. Desalination, 2005. **174**(2): p. 125-133.
75. Oren, Y., *Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)*. Desalination, 2008. **228**(1-3): p. 10-29.
76. Moreno-C, C and al, *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*. Carbon, 2005. **43**(3): p. 455-465.
77. Smirnova, A and al, *Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(2): p. 149-158.
78. Kumar, R and al, *Carbon aerogels through organo-inorganic co-assembly and their application in water desalination by capacitive deionization*. Carbon, 2016. **99**: p. 375-383.
79. Job, N and al, *Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials*. Carbon, 2005. **43**(12): p. 2481-2494.
80. Pekala a.R.W and al, *Carbon aerogels for electrochemical applications*. Journal of Non-Crystalline Solids 1998 **225** p. 74-80.
81. Pekala.R.W and al, *New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction*. Journal of Non-Crystalline Solids 1995. **188**: p. 34-40.
82. Fairen-J, D and al, *Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts*. Vol. 44. 2006. 2301-2307.
83. Yang, I and al, *Relationships between pore size and charge transfer resistance of carbon aerogels for organic electric double-layer capacitor electrodes*. Electrochimica Acta, 2017. **223**: p. 21-30.
84. Job, N and al, *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 619-628.
85. Hanzawa, Y and al, *Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment*. Vol. 40. 2002. 575-581.
86. Czakkel, O and al, *Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**(1): p. 124-133.
87. Zhai, Y and al, *Carbon materials for chemical capacitive energy storage*. Adv Mater, 2011. **23**(42): p. 4828-50.
88. Kyotani, T and al, *Carbide-Derived Carbons and Templated, Carbon*. 2009. p. 77-113.
89. Li, L and al, *Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol–gel process for electrosorptive removal of sodium chloride*. Carbon, 2009. **47**(3): p. 775-781.
90. Zou, L and al, *Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination*. Water Research, 2008. **42**(8): p. 2340-2348.

91. Han, L and al, *Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. **430**: p. 93-99.
92. Presser, V and al, *Carbide-Derived Carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(5): p. 810-833.
93. Porada, S and al, *Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(12): p. 3700.
94. Mao, B.S and al, *Hierarchical nanohybrids with porous CNT-networks decorated crumpled graphene balls for supercapacitors*. ACS Appl Mater Interfaces, 2014. **6**(12): p. 9881-9.
95. Zhang, D and al, *Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(29): p. 14696.
96. Wang, H and al, *Graphene-based materials: fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation*. Adv Colloid Interface Sci, 2013. **195-196**: p. 19-40.
97. Gu, X and al, *Fabrication of mesoporous graphene electrodes with enhanced capacitive deionization*. Electrochimica Acta, 2015. **182**: p. 183-191.
98. Haibo L and al, *Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization*. Environ. Sci. Technol, 2010. **44**,: p. 8692-8697.
99. Li, H and al, *Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(37): p. 6773.
100. Haibo.L and al, *Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization*. Separation and Purification Technology, 2010. **75**(1): p. 8-14.
101. Nasir, S and al, *Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications*. Materials (Basel), 2018. **11**(2).
102. Brownson, D.A and al, *The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects*. Phys Chem Chem Phys, 2012. **14**(23): p. 8264-81.
103. Aristov, V and al, *Graphene Synthesis on Cubic SiC/Si Wafers. Perspectives for Mass Production of Graphene-Based Electronic Devices*. Nano Letters, 2010. **10**(3): p. 992-995.
104. Compton, O.C and al, *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials*. Small, 2010. **6**(6): p. 711-23.
105. Zhou, M and al, *Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films*. Chemistry, 2009. **15**(25): p. 6116-20.
106. Bharath, G and al, *Solvent-free mechanochemical synthesis of graphene oxide and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites for sensitive detection of nitrite*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(30): p. 15529-15539.
107. Bharath, G and al, *Edge-carboxylated graphene anchoring magnetite-hydroxyapatite nanocomposite for an efficient 4-nitrophenol sensor*. RSC Advances, 2015. **5**(18): p. 13392-13401.
108. Xu, X and al, *Facile synthesis of novel graphene sponge for high performance capacitive deionization*. Sci Rep, 2015. **5**: p. 8458.
109. Hong L, T and al, *Graphene-like carbon nanosheets prepared by a Fe-catalyzed glucose-blowing method for capacitive deionization*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **00**: p. 1-3.
110. Ajayan.P.M and al, *Applications of Carbon Nanotubes*. Carbon nanotubes: Springer, 2001: p. 391-425.
111. Li, H and al, *A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **653**(1-2): p. 40-44.
112. Zhang, D and zl, *Influence of carbonization of hot-pressed carbon nanotube electrodes on removal of NaCl from saltwater solution*. Vol. 96. 2006. 140-144.

113. Bhadra, S and al, *Progress in preparation, processing and applications of polyaniline*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(8): p. 783-810.
114. Yan, C and al, *Polyaniline-modified activated carbon electrodes for capacitive deionisation*. Desalination, 2014. **333**(1): p. 101-106.
115. Chang, L.M and al, *Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania*. Desalination, 2011. **270**(1): p. 285-290.
116. Ryoo, M.W and al, *Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **264**(2): p. 414-419.
117. He, Y.B and al, *Single-crystal ZnO nanorod/amorphous and nanoporous metal oxide shell composites: Controllable electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(4): p. 1288.
118. Lee, B.J and al, *Carbon nanofibre/hydrous RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2007. **168**(2): p. 546-552.
119. Zhang, Y and al, *Carbon nanotube–ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors*. Vol. 180. 2009. 1525-1528.
120. Wang, Z and al, *Nitrogen-doped porous carbon derived from a bimetallic metal–organic framework as highly efficient electrodes for flow-through deionization capacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(28): p. 10858-10868.
121. Macías, C and al, *Mn-Containing N-Doped Monolithic Carbon Aerogels with Enhanced Macroporosity as Electrodes for Capacitive Deionization*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(5): p. 2487-2494.
122. Huang, W and al, *Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes*. Vol. 340. 2014. 67–72.
123. Macías, C and al, *Improved electro-assisted removal of phosphates and nitrates using mesoporous carbon aerogels with controlled porosity*. Journal of Applied Electrochemistry, 2014. **44**(8): p. 963-976.
124. Kim, S and al, *Removal of acetic acid and sulfuric acid from biomass hydrolyzate using a lime addition–capacitive deionization (CDI) hybrid process*. Process Biochemistry, 2012. **47**(12): p. 2051-2057.
125. Ryu, T and al, *Lithium recovery system using electrostatic field assistance*. Hydrometallurgy, 2015. **151**: p. 78-83.
126. Chong, L.G and al, *Capacitive deionization of a RO brackish water by AC/graphene composite electrodes*. Chemosphere, 2018. **191**: p. 296-301.
127. Baroud, T.N and al, *High salt capacity and high removal rate capacitive deionization enabled by hierarchical porous carbons*. Carbon, 2018.
128. Haibo.L and al, *Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes*. Chemical Physics Letters, 2010. **485**(1-3): p. 161-166.
129. Chia.H.H and al, *Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2012. **43**: p. 473-479.
130. Senoussi, H and al, *Feasibility and optimisation of a batch mode capacitive deionization (BM CDI) process for textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from industrial wastewaters*. Journal of Cleaner Production, 2018. **205**: p. 721-727.
131. Erol A, B and al, *Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **513** p. 100-110.

132. Bayram, E and al, *Electrosorption based waste water treatment system using activated carbon cloth electrode: Electrosorption of benzoic acid from a flow-through electrolytic cell*. Separation and Purification Technology, 2012. **86**: p. 113-118.
133. Kitous, O and al, *Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide*. J Hazard Mater, 2009. **161**(2-3): p. 1035-9.
134. Rong, C and al, *Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution*. J Colloid Interface Sci, 2005. **290**(1): p. 190-5.
135. Afkhami, A and al, *Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth*. J Colloid Interface Sci, 2002. **251**(2): p. 248-55.
136. Kaijian, L and al, *Electrosorption of copper ions by poly( m -phenylenediamine)/reduced graphene oxide synthesized via a one-step in situ redox strategy*. Electrochimica Acta, 2015. **166**: p. 47-53.
137. Fan, C.S and al, *Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2016. **312**: p. 208-15.
138. Tang, W and al, *Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization*. Water Res, 2015. **84**: p. 342-9.
139. Zhang, W and al, *A statistical experimental investigation on arsenic removal using capacitive deionization*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(7): p. 3254-3260.
140. Forrestal, C and al, *Sustainable desalination using a microbial capacitive desalination cell*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 7161-7167.
141. Lee, L.Y and al, *Integrated pretreatment with capacitive deionization for reverse osmosis reject recovery from water reclamation plant*. Water Research, 2009. **43**(18): p. 4769-4777.
142. Liu, Y and al., *Preparing CNTs/Ca-Selective zeolite composite electrode to remove calcium ions by capacitive deionization*. Desalination, 2013. **326**: p. 109-114.
143. Farmer, J.C., *Capacitive Deionization of NaCl and NaNO<sub>3</sub> Solutions with Carbon Aerogel Electrodes*. J. Electrochem. Soc., 1996,(143): p. 159-169.
144. van L, B and al, *Water and chemical savings in cooling towers by using membrane capacitive deionization*. Desalination, 2014. **342**: p. 148-155.

# **Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques**

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

### 1. Introduction :

Pour comprendre la CDI, il est nécessaire de revoir certains principes électrochimiques de base. Rappelons que la CDI est un procédé électrochimique relativement simple ; le but de la CDI est d'éliminer les espèces chargées de la solution à déminéraliser en les faisant migrer du cœur de la solution vers la surface de l'électrode volumique, ayant une très grande surface spécifique et une large fenêtre électrochimique, où elles vont s'accumuler jusqu'à la saturation. Le dessalement par CDI est ainsi basé sur l'accumulation des ions sur l'électrode par un effet capacitif. Suit alors la régénération des électrodes par l'inversion du courant qui permet d'évacuer les ions dans un circuit séparé, fermant ainsi un cycle complet électro - sorption / électro – désorption de la CDI de base. Pour réaliser cette cellule, l'élément majeur est la conception de l'électrode qui est généralement un matériau carboné similaire au charbon actif par sa surface, son pouvoir adsorbant et son inertie électrochimique (phénomène non faradique). Il existe des variantes de la CDI telle la MCDI, CDI avec membranes échangeuses d'ions, qui exigent une connaissance plus approfondie. Tels sont les principaux principes de fonctionnement de la CDI. Pour comprendre la CDI, il est ainsi nécessaire de connaître et maîtriser les fondements théoriques suivants:

- La double couche électrochimique qui illustre l'effet d'accumulation des ions sur les 2 électrodes; les théories les plus connues sont celles de ...
- Les lois fondamentales qui régissent la charge et la décharges des condensateurs ;
- Les lois de la chimie des surfaces classiques, celles des isothermes d'adsorption, l'interaction des surfaces chargées,...
- Les mécanismes de transport dans les milieux méso, micro ou nanoporeux;
- L'influence de l'hydrodynamique, du pH, de la concentration,...obéit elle aux règles classiques des cellules électrochimiques ?
- ...

Cette compréhension va ainsi permettre l'élaboration de nouvelles équations théoriques et de design pour la CDI; en effet celle-ci reste une technologie nouvelle où il n'y a pas encore de théories ou d'équations bien établies.

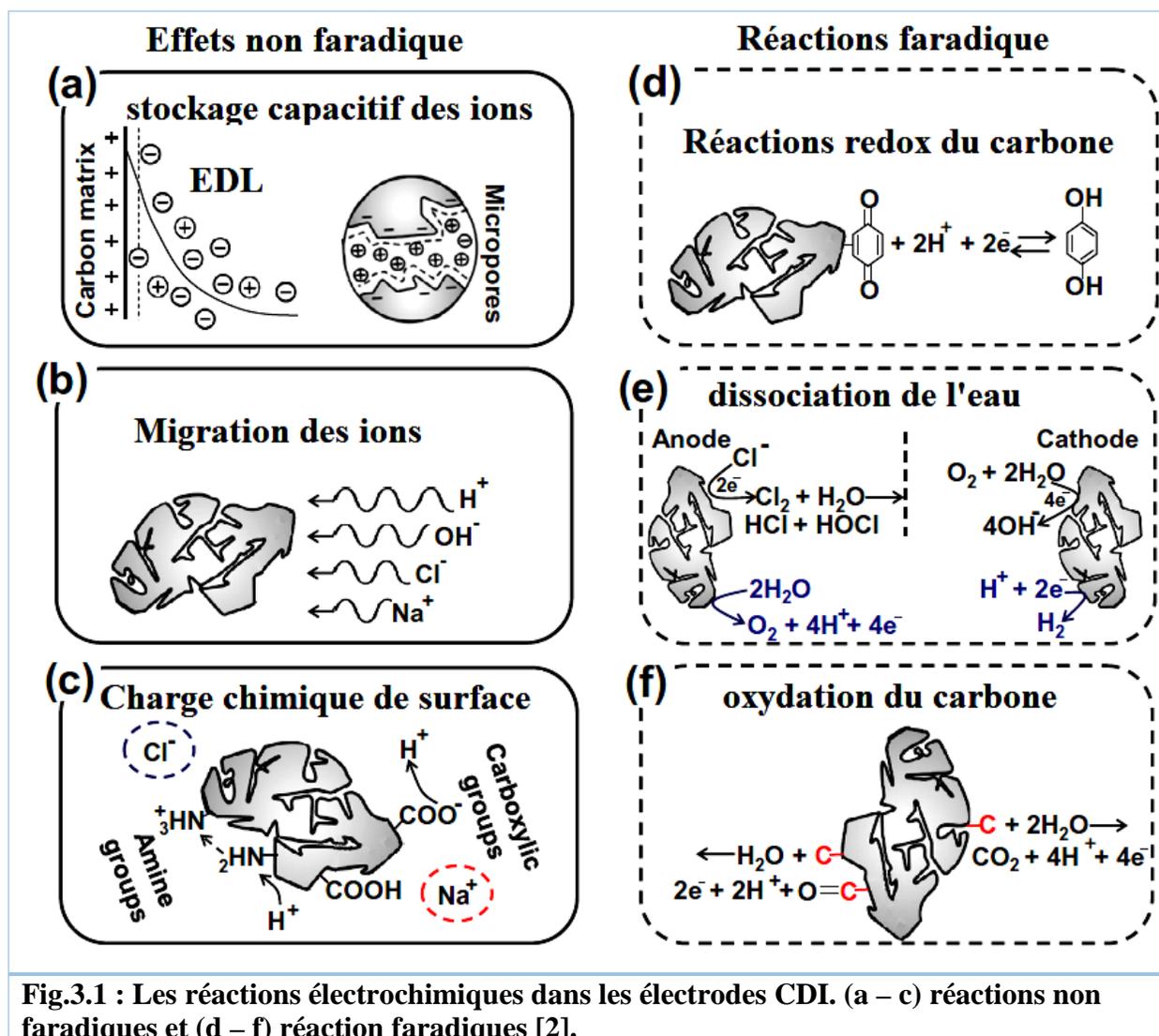
## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

### 2. Cellules et réactions électrochimiques

Les cellules électrochimiques sont définies comme deux électrodes séparées par au moins une phase d'électrolyte. En général, une différence de potentiel électrique peut être mesurée entre les électrodes d'une cellule électrochimique. Cela se fait généralement avec un voltmètre à haute impédance. Ce potentiel de cellule, mesuré en volts (V), où  $1 \text{ V} = 1 \text{ joule} / \text{coulomb} (\text{J} / \text{C})$ , est une mesure de l'énergie disponible pour entraîner la charge de façon externe entre les électrodes. C'est une manifestation des différences de potentiel électrique recueillies entre toutes les différentes phases de la cellule [1].

Deux types de processus se produisent aux électrodes. Un type comprend des réactions de transfert des charges (par exemple des électrons) à travers l'interface métal-solution. Le transfert d'électrons provoque une oxydation ou une réduction. Ces réactions sont régies par la loi de Faraday (c'est-à-dire que la réaction chimique causée par le flux de courant est proportionnelle à la quantité d'électricité passée), on parle de **processus Faradiques** (fig.3.1 d, e, f) [1].

Dans certaines conditions, une interface électrode-solution donnée montrera une plage de potentiels dans laquelle aucune réaction de transfert de charge ne se produit, ces réactions sont thermodynamiquement ou cinétiquement défavorables. Cependant, des processus tels que l'adsorption et la désorption peuvent se produire et la structure de l'interface électrode-solution peut changer avec l'évolution de la composition du potentiel. Ces processus s'appellent des processus **non-Faradiques** (fig.3.1 a, b, c). Où la charge ne traverse pas l'interface. Les processus Faradiques et non-Faradiques se produisent lors de réactions d'électrodes [1].



Pour décrire le comportement et les performances des électrodes de carbone poreuses dans une cellule CDI, on a basé sur la description générale des processus électrochimiques, et souligné l'importance que chaque électrode doit avoir une adsorption ionique optimisée et des réactions faradiques parasites si les potentiels ne sont pas choisis correctement.

Le potentiel optimal des électrodes dépend du potentiel de charge nulle du matériau (PZC), la modification de celui-ci, produit de l'oxydation ou la réduction des matériaux carbonés, peut améliorer les performances de CDI. Cela peut être fait en réduisant l'électrode positive de manière à ce que sa PZC soit déplacée négativement et de même l'électrode négative puisse être oxydée pour déplacer positivement sa PZC. En conséquence, après l'application d'une différence de potentiel à un système CDI, les deux électrodes fonctionnent dans une fenêtre de tension où

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

l'expulsion des co-ions est limitée et l'adsorption des contre-ions dominante. Le potentiel électrique des deux électrodes peut également être optimisé, et mesuré électrochimiquement, en utilisant une troisième électrode (électrode de référence), qui peut conduire à un rendement de charge et à une capacité d'adsorption du sel plus élevés [3].

### 3. Paramètres influents sur la rétention des ions en CDI.

Le fonctionnement des systèmes CDI est affecté par de nombreux paramètres tels que le voltage appliqué, les concentrations initiales des sels, le débit, la température, etc. Ces paramètres sont optimisés pour améliorer les performances de dessalement ou pour minimiser les coûts de production d'eau. De plus, il existe de nouveaux modes de fonctionnement, tels que l'application d'un courant constant au lieu d'un voltage constant, qui sont apparus pour faire de CDI une technologie de dessalement très versatile.

#### 3.1. Le mode de flux de système CDI:

Les configurations expérimentales CDI peuvent être classées en trois types de flux de traitement : batch, recirculation batch ou continu.

La configuration la plus simple est le processus batch CDI, un seul compartiment abrite l'ensemble du système. Dans une expérience de traitement par CDI en batch, les électrodes sont attachées à un collecteur de courant, ainsi que des ports pour les sondes de mesure [4]. Les limites du traitement batch résident dans le fait qu'il existe un volume d'eau à l'extérieur de la cellule CDI où se trouvent les sondes de mesure. L'électrosorption ne se produisant que dans le canal entre les électrodes, il existe un risque de faible transport des ions dans le système. En outre, l'espace entre les électrodes est généralement plus grand, ce qui entraîne des capacités plus faibles ; la CDI batch n'est ainsi pas adaptée aux débits élevés.

Le traitement par recirculation batch est probablement le montage expérimental CDI le plus fréquemment étudié et rapporté. Un volume fixe d'eau saline est pompé à partir d'une cuve ou d'un réservoir de recyclage dans la cellule CDI et inversement. Les sondes de mesure sont placées dans la cuve de recyclage [5, 6]. C'est cette configuration qui a été adoptée dans cette présente recherche.

Enfin, dans le processus en une seule passe, l'eau saline est pompée du réservoir d'entrée dans la cellule CDI, dans le réservoir de sortie. Les mesures sont effectuées dans l'entrée et la sortie de la cellule CDI. La plupart des systèmes de CDI du commerce sont conçus et exploités

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

comme des systèmes à un seul passage en raison de la nécessité d'un traitement continu de l'eau. Cependant, les processus en un seul passage peuvent s'avérer peu pratiques pour la recherche et les études en laboratoire car de plus grandes quantités d'eau sont nécessaires, en particulier pour les expériences à long terme et lorsque les sources d'eau salée sont rares [7].

### 3.2. Le débit:

Dans les systèmes CDI, le débit joue un rôle essentiel car il détermine le temps de traitement. À des débits plus faibles, l'effluent est mieux purifié car l'eau salée a une période de contact plus longue avec les électrodes, ce qui entraîne une efficacité plus élevée d'élimination du sel. Cependant, ceci doit être équilibré car le débit a également une relation positive avec la capacité d'adsorption de sel et l'efficacité de la charge, et une relation inverse avec la consommation d'énergie [8, 9]. Pour un système CDI à une passe avec 200 feuilles d'électrodes à charbon actif et des dimensions de 158 x 174 x 0,3 mm<sup>3</sup> pour chaque électrode, un débit de 7 L / min était recommandé pour une efficacité optimale d'élimination du sel et de consommation d'énergie [10]. Cependant, cette valeur optimale de 7 L / min est inapplicable à d'autres systèmes CDI de taille différente. En règle générale, si les électrodes ne sont pas encore saturées, il est avantageux que l'efficacité de l'élimination du sel augmente avec le temps de rétention en réduisant le débit [11]. Dans les installations expérimentales de recirculation en discontinu, le débit a un effet moins important car le même volume d'eau est en contact avec les électrodes. Il y a encore un effet dû au mélange dans la cellule CDI et le réservoir de recyclage. La capacité d'adsorption de sel dans les systèmes de recirculation en discontinu augmente avec le débit jusqu'à un certain point, puis commence à diminuer, suggérant une valeur optimale [12]

### 3.3. Le voltage appliqué :

Comme prévu par la théorie EDL, l'augmentation du voltage appliqué à la cellule CDI augmente la capacité d'adsorption des ions, car il augmente la charge à l'interface électrode-solution. Cette capacité d'adsorption n'augmente pas de manière linéaire avec l'augmentation du voltage appliqué, mais augmente de façon exponentielle de 0,6 V à 1,2 V [11]. Ceci est corroboré par le potentiel de réduction standard de l'électrolyse de l'eau à 1,23 V et par des preuves montrant que l'efficacité de charge diminue et que la consommation d'énergie spécifique augmente avec l'augmentation de la tension appliquée [13]. D'autre part, Zhao et al. (2014) ont mené une étude utilisant la méthodologie « surfaces de réponse » qui a montré que 1,57 V était le

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

meilleur choix pour la capacité maximale d'adsorption de sel [13]. Encore plus d'études ont rapporté que 1,8 V produisait le taux d'électrosorption le plus rapide [8] et 2,0 V, la plus faible consommation d'énergie spécifique [14]. Au total, une tension appliquée de 1,0 à 2,0 V convient à la plupart des systèmes CDI.

### 3.4. La concentration des ions:

Lorsque la concentration des ions augmente, leur capacité d'adsorption augmente également, comme le prédisent les modèles isothermes d'adsorption. L'efficacité de la charge a tendance à diminuer lorsque la concentration augmente, ce qui suggère qu'une eau à faible salinité est préférable pour la CDI [15]. Lorsque les ions ont des concentrations molaires différentes, l'ion dont la concentration est la plus élevée est généralement le plus compétitif pour l'électrosorption [16]. Pour les ions ayant le même nombre de charges, la taille de l'ion définie par le rayon hydraté détermine la sélectivité, les ions plus petits préférant l'électrosorption. Ainsi l'ordre de fixation des cations alcalins:  $K^+ \geq Na^+ \geq Li^+$  La taille et la structure des pores de l'électrode sont également considérées comme ayant un effet significatif sur la sélectivité des ions en électrosorption [17]. Une autre étude a montré que le rapport d'hydratation, qui correspond au rapport rayon hydraté / rayon ionique, est un indicateur plus représentatif de la sélectivité de l'électrosorption que le rayon hydraté seul [18]. Enfin, la cinétique et la thermodynamique jouent tous deux un rôle dans l'électrosorption ionique, et la concurrence et la substitution des ions adsorbés peuvent survenir au fil du temps [19].

La concentration influe aussi sur l'intensité du courant de migration qui illustre la résistance de l'espace intermédiaire entre les 2 électrodes. Pour concilier la migration à la capacité d'adsorption, il apparaît que les eaux saumâtres, à concentration intermédiaire, sont les plus adaptées à la CDI.

### 4. Modélisation de l'électrosorption :

Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la modélisation du processus d'électrosorption, avec différents niveaux de complexité mathématique, afin de fournir des outils pour la conception et l'exploitation de systèmes CDI. Les modèles basiques et simplistes incluent les isothermes d'adsorption qui sont utilisés pour modéliser le phénomène d'adsorption. Des modèles plus complexes mettent l'accent sur l'EDL associée à la théorie du transport d'ions à travers des matériaux poreux.

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

### 4.1. Isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes d'adsorption décrivent thermodynamiquement la rétention et la mobilité de l'adsorbat provenant de milieux gazeux ou aqueux sur l'adsorbant dans des conditions constantes. Généralement, ils sont utilisés pour les calculs d'équilibre d'adsorption et peuvent donc révéler des informations sur la capacité des systèmes adsorbants [20]. Pour les systèmes CDI, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption ont été couramment utilisés pour décrire la capacité d'adsorption de sel en fonction de la concentration en sel [2].

#### 4.1.1. Modèle de Freundlich

Le modèle isotherme de Freundlich suppose une adsorption multicouches d'adsorbat sur la surface d'adsorbant hétérogène. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse [20]. Sa formule empirique est :

$$q = \frac{X}{m} = K_f C_e^{(1/n)} \quad (3.1)$$

$q$  : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant, (mg/g),

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

$K_f$  et  $n$  : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La forme linéaire de la relation de Freundlich s'écrit comme suit :

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3.2).$$

#### 4.1.2. Modèle de Langmuir:

Le modèle isotherme de Langmuir est un modèle empirique d'adsorption qui suppose une adsorption monocouche sur une surface homogène sans interaction entre les adsorbats dans le milieu ou sur l'adsorbant [20]. L'équation de Langmuir est dérivée dans le cas de l'adsorption en solution par :

$$q = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

$q$  : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

$C_e$ : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

$q_{max}$ : la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g),

$K_L$ : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (mg/mg).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, deux versions de linéarisation peuvent être envisagées.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir devient :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K \cdot q_{max}} C_e \quad (3.4)$$

Les deux équations d'isotherme précédentes ne font pas explicitement ressortir le paramètre voltage, essentiel et central en CDI car facilement mesurable. Cette relation rendement – voltage est l'un des objectifs de cette recherche qui sera développé dans le chapitre modélisation.

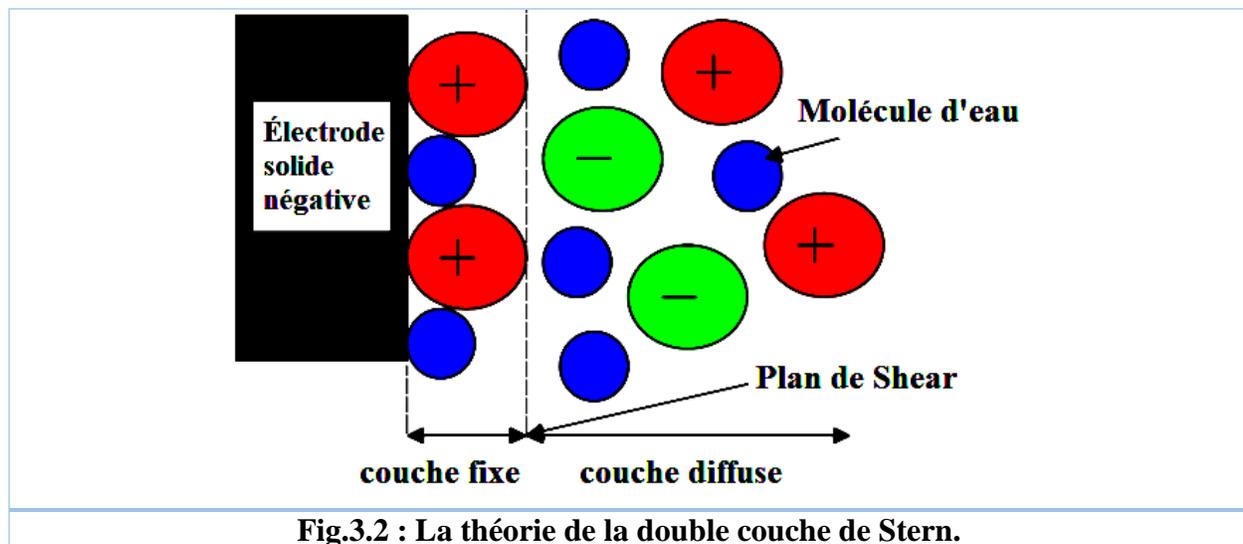
### 4.2. La double couche en électrochimie : théorie

La théorie classique des doubles couches électrostatiques (EDL) pour électrodes capacitatives, idéalement polarisables, constitue le point de départ pour décrire les caractéristiques de charge-tension et de tension de la cellule. En première approximation, on suppose que la charge est uniquement liée à la charge électronique dans l'électrode de carbone et à la charge ionique (ions dans la phase aqueuse), se compensant exactement (Fig.3.2). La charge due à l'adsorption chimique des ions ou à la chimie redox du carbone (Fig.3.1) est négligée lorsque le matériau n'est pas chargé, la chute de tension est nulle dans l'EDL. La modélisation électrocinétique basée sur l'équation de Nernst – Planck peut être utilisée pour quantifier la dynamique du processus. Bien que négligés en première approximation, les effets de l'adsorption chimique des ions et de la chimie redox du carbone peuvent être incorporés dans des modèles plus détaillés [21].

Lorsqu'une électrode est chargée électriquement dans un électrolyte (cellule électrochimique), un environnement est créé autour de l'électrode, qui possède des caractéristiques physiques uniques. Il existe des interactions entre les ions dissous et la surface chargée, les ions et le liquide en vrac, ainsi qu'entre le liquide en vrac et la surface solide. L'eau est une molécule polaire, qui peut contribuer au processus électrochimique d'interface.

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

Les électrodes en CDI et les autres électrodes suivent généralement la théorie de la double couche électrique. Selon cette théorie, si une électrode est chargée (négativement ou positivement) et immergée dans un électrolyte, des contre-ions (avec une charge opposée de celle d'électrode) et des molécules de solvant (l'eau) sont adsorbés à la surface (s'accumulent), formant ainsi une couche de charge positive à la surface. Une deuxième couche négative est formée par des ions négatifs attirés par la charge positive (double couche). Cette deuxième couche contient moins de charge (négative) par rapport à la charge totale (positive) de la première couche. Cela est dû à l'effet de la distance et de la protection des molécules d'eau. La double couche reste idéalement électrostatique, sans transfert d'électrons entre les couches tout au long du processus. Le potentiel appliqué à la charge capacitive est fondamentalement limité par la stabilité thermodynamique de l'électrolyte utilisé, soulignant l'importance des électrolytes pour le stockage d'énergie. La fig.3.2 présente une version simplifiée de la théorie de la double couche de Stern.



Les principaux aspects à considérer concernant les attributs physiques qui contribuent à l'EDL comprennent :

- Une grande zone active en contact avec l'électrolyte pour le chargement capacitif.
- Bonne conductivité électrique pour réduire les pertes de puissance due à la résistance interne.
- Manipulation de la distribution des tailles des pores pour compléter la taille prévue des ions de l'électrolyte.
- Pores interconnectés pour la mobilité des ions, leur accessibilité et la réduction de la longueur du chemin de diffusion.

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

- Mouillabilité de la surface pour améliorer ainsi la surface spécifique utilisée

Un grand nombre de chercheurs se sont concentrés sur la description des propriétés et de la structure de l'EDL, contribuant au développement des applications correspondantes telles que les condensateurs électrochimiques mélange capacitif et déionisation.

### 4.2.1. Structure d'EDL :

La double couche est développée au niveau d'une interface électriifiée et composée d'une couche compacte (couches de Helmholtz interne et externe) et d'une couche diffuse (ou couche de Debye) (fig.3.3). La couche compacte interne décrit la région affectée par une forte force électrostatique. Les molécules de solvant et les ions s'adsorbent spécifiquement à la surface de l'électrode. En fonction de la distance à laquelle les ions adsorbés et les ions solvatés se rapprochent du métal, la couche compacte peut être divisée en une couche de Helmholtz interne et externe. Au sein de la couche compacte, la réaction faradique peut avoir lieu à un potentiel électrostatique effectif, dont l'ampleur est inférieure à la tension appliquée de l'électrode. En se déplaçant le long du champ électriifié, les interactions entre les ions solvatés et l'électrode chargée ne dépendent plus des propriétés chimiques des ions. Ces ions s'adsorbent de manière non spécifique sur la surface polarisée et la région dans laquelle ces ions se distribuent et appelée couche diffuse. La couche diffuse représente le gradient de la distribution de charge qui s'étend de la couche externe de Helmholtz à la solution globale, ce qui résulte des forces de Coulomb et de l'agitation thermique aléatoire. Dans la région de la couche diffuse, la concentration des ions solvatés diminuera à mesure que la distance de l'électrode augmentera. L'épaisseur de la couche diffuse dépend fortement de la tension appliquée de l'électrode et de la concentration globale de la charge ionique. Pour une concentration d'électrolyte élevée supérieure à  $10^{-3}$  M, l'épaisseur de l'électrolyte est de l'ordre du nanomètre [22];

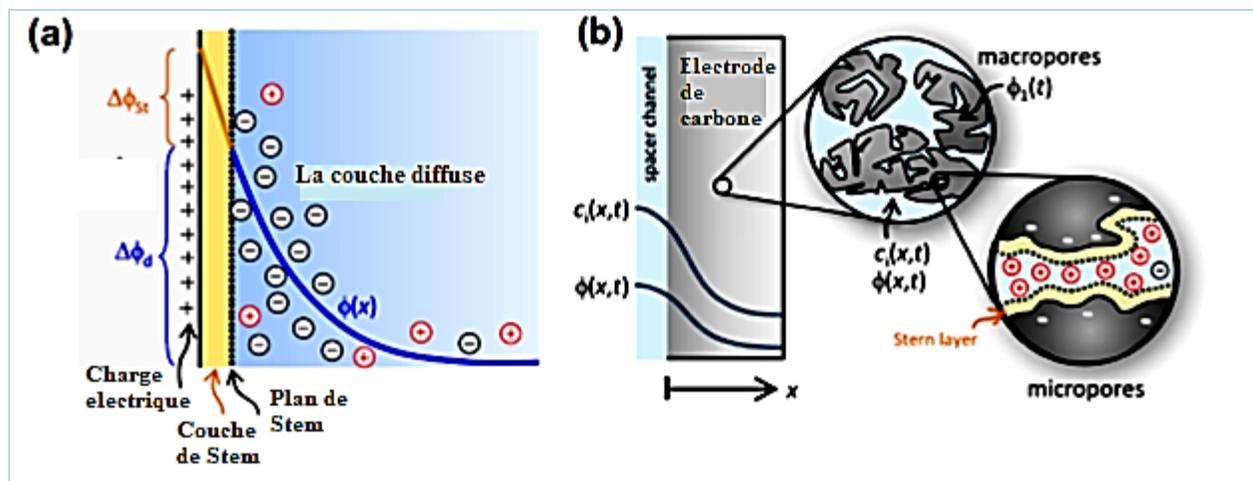


Fig.3.3 : Modèles de stockage de charge et d'ions dans des électrodes CDI poreuses. (a) Structure de la double couche électrique (EDL) selon la théorie de Gouy – Chapman – Stern pour un seul EDL planaire. (b) Deux modèles de porosité pour l'électrode. Les macropores et les micropores sont remplis d'électrolyte (à l'intérieur des micropores décrits par le modèle de Donnan) [2].

### 4.2.2. Modèles théoriques d'EDL :

Pour révéler plus précisément la distribution des ions, Gouy et Chapman ont proposé le concept de couche diffuse et ont procédé à une modélisation théorique basée sur des principes statistiques et mécaniques. Selon leur théorie, l'épaisseur de la couche diffuse dépend de la concentration en électrolyte et du potentiel appliqué. Un potentiel appliqué plus élevé entraîne une plus grande densité de charge du côté métallique, créant une force électrostatique plus forte pour attirer les porteurs de charge ionique. De cette manière, la couche diffuse se contracte, augmentant par conséquent la capacité des électrodes. De même, une concentration d'électrolyte plus élevée fournit plus de porteurs de charge pour compenser la polarité électrique, ce qui diminue l'épaisseur de la couche diffuse et donne une valeur de capacité plus grande. Cependant, le modèle de Gouy-Chapman a surestimé l'augmentation de la capacité différentielle avec la densité de charge en surface, et la principale raison est que les ions de l'électrolyte sont traités comme des charges ponctuelles pouvant s'approcher de manière illimitée de la surface métallique. Cependant, une faible concentration en sel et une faible densité de charge entraînent une expansion de la couche diffuse lorsque la taille des ions a un faible effet. Pour une concentration et une densité de charge élevées, la taille des ions ne peut être négligée. Stern a modifié le modèle EDL en incluant un plan imaginaire pour prendre en compte la taille des ions et une couche de solvant à la surface de l'électrode. Les corrections apportées au potentiel

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

électrostatique et à la capacité différentielle sont présentées dans le modèle Gouy-Chapman-Stern (GCS), qui est largement appliqué aux travaux de modélisation EDL suivants [2, 22].

### 4.2.3. Théorie de l'EDL dans la CDI :

Puisque la formation de EDL à la surface du carbone est la base de l'électrosorption du sel dans le CDI, de nombreux travaux théoriques se sont concentrés sur le développement de modèles EDL pour caractériser le mécanisme réel. Biesheuvel a théoriquement étudié le cycle thermodynamique pour CDI et analysé différents modèles EDL pour le calcul du travail électrique d'entrée et de sortie via un cycle de charge-décharge réversible [22]. Le modèle de Gouy-Chapman et les modèles GCS ont été appliqués pour démontrer le changement de charge de surface par rapport à la tension de la cellule. De plus, l'équation de Carnahan-Starling (CS) a été utilisée pour prendre en compte les contraintes de taille des ions et combinée davantage avec le modèle GCS pour une caractérisation plus réaliste à forte concentration en sel. Dans tous ces modèles, l'adsorption du sel est considérée comme un processus idéal non faradique dans la solution ionique monovalente. La tension à double couche  $V_{dl}$  est égale à la moitié du potentiel global de la cellule et est constituée de la tension de couche diffuse  $V_d$  et de la tension de couche arrière  $V_{st}$ , décrites dans l'équation 3.5.

$$V_{dl} = V_d + V_{st} = \frac{1}{2} V_{cell} \dots\dots\dots 3.5$$

Sur la base du modèle de Gouy-Chapman, la tension de couche diffuse dépend de la densité de charge en surface  $\sigma$  en unité de nombre par zone d'électrode et de force ionique en unité de nombre par surface d'électrode et de la force ionique  $C_s$  en unité de nombre par volume de solution. La relation est montrée dans l'équation 3.6, où  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye et  $V_T$  est la tension thermique.

$$\sigma = 4 \frac{C_s}{k} \sinh\left(\frac{V_d}{2V_T}\right) \dots\dots\dots 3.6$$

La tension thermique (25,6 mV à température ambiante) est calculée en multipliant la constante de Boltzmann  $k_B$  par la température  $T$ , divisé par la charge élémentaire ( $V_T = k_B T/e$ ). La longueur de Debye est liée à la force ionique  $c_s$  et à la longueur de Bjerrum  $B$  (0,72 nm à température ambiante). Le calcul est exposé dans l'équation 3.7, où  $\epsilon_T$  est la constante diélectrique de la solution de sel .

### Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

$$k^2 = 8\pi c_s \lambda_B = \frac{8\pi c_s e^2}{k_B T \epsilon_T} \dots\dots\dots 3.7$$

Le modèle de Gouy-Chapman ne prend en compte que la couche diffuse ( $V_{dl} = V_d$ ), et les ions sel sont considérés comme une charge ponctuelle. Par conséquent, la densité de charge en surface tracée sur la base de l'équation 2 augmente de manière exponentielle avec la tension de la cellule, ce qui n'est pas cohérent avec le cas réel. En incluant la tension de la couche de Stern, le modèle GCS améliore considérablement la précision du changement de charge de surface. La capacité de la couche  $C_{st}$  peut être considérée comme une valeur constante, telle que  $2 \text{ F/m}^2$ , de sorte que la tension de la couche de Stern est calculée comme indiqué dans l'équation 3.8.

$$V_{SL} = \frac{\sigma e}{C_{SL}} = 4 \cdot \frac{e \cdot C_s}{C_{st}} \sinh\left(\frac{1}{2} \frac{V_d}{V_T}\right) \dots\dots\dots 3.8$$

Bien que le modèle GCS puisse prédire de manière réaliste le comportement de la couche double, les valeurs théoriques de la concentration en sel dans la couche de Stern ne sont pas non plus pratiques. Biesheuvel a ensuite apporté des corrections en combinant des modèles GCS avec l'équation de Carnahan-Starling (CS) afin de prendre en compte l'interaction volume d'ions dans la couche diffuse. L'équation CS utilise un concept hors réseau pour visualiser les contraintes de volume dans des mélanges de sphères dures. Avec cette modification, la concentration de sel prédite au niveau de la couche de Stern est plus réaliste par rapport à la solution en vrac[2].

Dans une autre étude, Janssen et al. ont étudié l'effet de la température sur la tension à double couche sur la base d'une théorie de Poisson-Boltzmann modifiée. Pour déduire l'expression de la tension EDL, ils ont négligé la structure poreuse complexe des électrodes de carbone et ont supposé qu'une seule électrode contenait simplement deux surfaces planes parallèles séparées par une distance de l'ordre du nanomètre. De plus, on suppose que la solution saline monovalente 1:1 entre en contact avec deux électrodes symétriques. En résolvant numériquement une théorie de Poisson de Boltzmann modifiée, ils déduisent la tension de la double couche qui dépend non seulement de la charge de la surface et de la force ionique, mais aussi de l'évolution de la température. Une telle dépendance peut être vue dans l'équation 3.9.

$$V_{dl} = \frac{2k_b T}{e} \sinh^{-1} \left( \frac{\exp[2V(\frac{C_s}{C_s^*} - 1)]}{2\gamma} + \frac{4\pi e \sigma R}{E_\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 3.9$$

## Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

Cette théorie de Poisson-Boltzmann modifiée applique un modèle de réseau gazeux, l'espacement réseau  $R$  est donc utilisé pour définir la taille des espèces ioniques ( $R = 0,34$  nm), et  $\gamma$  est le paramètre de tassement calculé sur la base de  $R$ . région de tramage linéaire et non linéaire, une densité de charge croisée  $C_s^*$  est utilisée comme paramètre de correction. Les calculs de  $R$  et  $C_s^*$  sont présentés dans l'équation 3.10.

$$\gamma = \frac{4\pi}{3} C_s R^3 \quad C_s^* = \frac{2C_s}{\pi \cdot \gamma_B} \dots\dots\dots 3.10$$

La tension à double couche  $V_{dl}$  peut être tracée en fonction de la température en utilisant différentes charges de surface  $\sigma$  et forces ioniques  $c_s$ . Les résultats théoriques indiquent que la charge de surface est plus élevée et la concentration de sel est plus faible à des valeurs plus élevées de  $V_{dl}$ . Il a été constaté que la tension à double couche augmente également avec la température. De plus, les auteurs ont évalué la consommation d'énergie théorique tout au long d'un cycle CDI intermittent en se basant sur la modélisation EDL. Ils ont montré que le dessalement de l'eau salée froide est plus économe en énergie que la saumure chaude.

### 5. Conclusion :

Comme pour l'électrodéionisation (l'EDI où l'on couple les effets d'échange d'ions et d'électrodialyse), la CDI (couplage adsorption – effet capacitif) n'est pas encore un procédé bien compris théoriquement et bien modélisé par des équations claires de design ; ce créneau de recherche reste ainsi très ouvert avec des possibilités de percées théoriques qui pourraient aider à la conception de nouveaux types d'électrodes bien plus performantes; ainsi les nanotechnologies couplées à des matériaux composites aux propriétés adaptées serait une perspective intéressante.

Compte tenu de cette situation (absence de théories et de modèle efficace) cette thèse va ainsi s'axer sur une étude expérimentale systématique et approfondie de la CDI batch afin d'optimiser le procédé mais surtout de déduire des équations simples et « utiles » qui relieraient directement l'efficacité de la CDI aux principaux paramètres comme le voltage, le débit, le pH et la concentration. Ainsi il est prévu des modélisations et des équations cinétiques et thermodynamiques ; notre hypothèse de base : on considère que la CDI est une adsorption réalisée sous un certain voltage.

### 6. Références :

1. Allen J.B and al, *Livre: Electrochemical methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, INC. New Yorke Chichester • Weinheim. Brisbane e Singapore e Toronto, 2001: p. 9-11.
2. Porada, S and al, *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(8): p. 1388-1442.
3. Cohen, I and al, *Enhanced Charge Efficiency in Capacitive Deionization Achieved by Surface-Treated Electrodes and by Means of a Third Electrode*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(40): p. 19856-19863.
4. Dehkhoda and al, *Development and Characterization of Activated Biochar as Electrode Material for Capacitive Deionization*. 2016: University of British Columbia.
5. Bian, Y and al, *Enhanced desalination performance of membrane capacitive deionization cells by packing the flow chamber with granular activated carbon*. Vol. 85. 2015. 371-376.
6. Omosebi, A and al, *Continuous operation of membrane capacitive deionization cells assembled with dissimilar potential of zero charge electrode pairs*. Vol. 446. 2014.
7. Mossad, M and al, *Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **244-245**: p. 387-393.
8. Wang, C and al, *Parameter optimization based on capacitive deionization for highly efficient desalination of domestic wastewater biotreated effluent and the fouled electrode regeneration*. Vol. 365. 2015.
9. Huyskens, C and al, *Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions*. Vol. 328. 2013. 8-16.
10. Mossad, M and al, *Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location*. Vol. 308. 2013. 154-160.
11. Liu, D and al, *Relation between operating parameters and desalination performance of capacitive deionization with activated carbon electrodes*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2015. **1**(4): p. 516-522.
12. Jande, Y.A.C and al, *Modeling the capacitive deionization batch mode operation for desalination*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 3356-3360.
13. Zhao, Y and al, *Optimization of the operational parameters for desalination with response surface methodology during a capacitive deionization process*. Vol. 336. 2014. 64-71.
14. Duan, F and al, *Activated carbon electrodes: Electrochemical oxidation coupled with desalination for wastewater treatment*. Chemosphere, 2015. **125**: p. 205-211.
15. Mossad, M and al, *Evaluation of the salt removal efficiency of capacitive deionisation: Kinetics, isotherms and thermodynamics*. Vol. 223. 2013. 704-713.
16. Hou, C.H and al, *A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*. Vol. 314. 2013. 124-129.
17. Chen, Z and al, *A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*. Desalination, 2015. **369**: p. 46-50.
18. Li, Y and al, *Effects of the hydration ratio on the electrosorption selectivity of ions during capacitive deionization*. Desalination, 2016. **399**: p. 171-177.

### Chapitre III | La CDI: Les fondements théoriques

19. Zhao, R and al, *Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **384**(1): p. 38-44.
20. Foo, K.Y and al, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
21. Biesheuvel, P.M and al, *Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes*. Russian Journal of Electrochemistry, 2012. **48**(6): p. 580-592.
22. Oladunni, J and al, *A Comprehensive Review on Recently developed Carbon based nanocomposites for Capacitive Deionization: From Theory to Practice*. Separation and Purification Technology, 2018.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

**Chapitre I | Etude de  
l'élimination des polluants  
organiques (colorants) par  
BM CDI**

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

## **1.1.INTRODUCTION :**

Nous rappelons que la CDI est un procédé de dessalement électrochimique, émergent et très prometteur. L'élimination des solutés ioniques est basée sur un effet d'électrosorption; sous l'action du voltage les ions migrent vers les électrodes de la cellule de CDI où ils s'accumulent sans réagir par un effet non faradique ou capacitif et forme ainsi une double couche électrochimique interfaciale [1]. L'efficacité du dessalement est ainsi fortement liée au matériau d'électrodes et à ses propriétés telles la surface spécifique et la largeur de la fenêtre électrochimique. Le charbon actif et ses matériaux dérivés modernes (graphène, nano tubes de carbone, noir de carbone,...) sont les électrodes les plus fréquemment étudiées et utilisées [2-7]. L'inversion cyclique du courant évacue les ions électro-sorbés vers un circuit séparé de concentration du soluté et, ainsi, régénère les électrodes pour un nouveau cycle d'électrosorption.

Cette simplicité de la CDI semble très attractive. Cela est illustré par une très importante production scientifique, de gros investissements et la réalisation réussie des premières installations industrielles [8]. En effet le dessalement par CDI [9] et les procédés dérivés de l'électrosorption (super capacitors, etc.) montrent cet intérêt croissant [9]. Ces tendances scientifiques et commerciales montrent que les procédés CDI pourraient changer le futur des technologies de dessalement et de stockage de l'énergie [1, 8, 10].

La prévention de la pollution industrielle est une autre application potentielle de la CDI avec des possibilités très variées et illimitées. L'eau polluée, traitée par CDI, peut être recyclée et le polluant enlevé, concentré et récupéré proprement. L'élimination des polluants par électrosorption n'est pas nouvelle; elle a été déjà utilisée durant les années 90 [11] pour éliminer les composés soufrés, thiocyanates et des métaux lourds. Des publications récentes portent sur le cuivre, le plomb, le chrome, ...et des polluants organiques. En effet l'élimination des acides aromatiques, les pesticides, et herbicides a été étudiée par CDI. Cependant, la CDI a été rarement appliquée aux colorants textiles dont la consommation mondiale est énorme faisant peser un risque environnemental sérieux sur les milieux aquatiques. Des études bibliographiques récentes [12, 13] sur les méthodes électrochimiques de traitement des colorants textiles ne citent pas la CDI, faisant ressortir l'originalité de ce présent travail.

Les colorants cationiques sont très utilisés pour la teinture des fibres textiles acryliques [14] ; Malheureusement ils sont parmi les colorants les plus polluants et les plus toxiques [14].

## Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

Ils peuvent causer de multiples affections et maladies telles des dermatites allergiques, des irritations de la peau, des mutations génétiques ou des cancers [14]. Il y a plusieurs procédés possibles de traitement des eaux chargées de ces colorants; on citera l'adsorption [15, 16], la coagulation – floculation [17], la filtration membranaire [18], la bio dégradation [18], les procédés d'oxydation avancés [18] et les techniques électrochimiques [18]. Seuls les traitements biologiques et l'adsorption sont largement utilisés à l'échelle industrielle. La plupart des procédés cités présentent des inconvénients plus ou moins sérieux ; ils sont soit destructifs, soit chers, soit exposés au colmatage, soit consommateurs d'eau ou trop sophistiqués. Au contraire la CDI présente des avantages évidents confirmés par la présente recherche qui a étudié l'élimination et la récupération des colorants textiles cationiques (CCTs) à partir des eaux résiduelles industrielles de teinture textile, par CDI en mode batch ou BM CDI.

L'excellente adsorption de CCT sur le charbon actif [19-21], ses doubles caractères hydrophobe – hydrophile et chargé – non chargé, sa large fenêtre électrochimique, son pH tamponné et la bonne conductance de ses solutions sont des propriétés reconnus des CCTs; grâce à ces caractéristiques ils présentent des propriétés physico – chimiques tout à fait complémentaires aux électrodes en charbon actif et, ainsi, seraient tout à fait adaptés au traitement par CDI. Cette complémentarité pourrait favoriser une forte synergie pour l'élimination de ces colorants par CDI. Cette synergie a été vérifiée et mesurée par la grande efficacité d'élimination – récupération du colorant et par le recyclage intégral de l'eau. Outre cela, l'influence des paramètres de la CDI (voltage appliqué V, débit Q, et pH) a été systématiquement étudiée, visant une triple finalité : faisabilité, optimisation des paramètres et développement d'un modèle d'équation.

La dissociation électrolytique de l'eau (dégagement de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>), les éventuelles réactions faradiques, les variations simultanées de pH, le voltage limite ( $\approx 1.4$  V) restent les principaux obstacles à l'avancement de la CDI. Cependant cette application spécifique de la CDI présente une caractéristique remarquable qui minimise fortement les inconvénients précédents; le colorant cationique est un couple acido-basique avec un pKa qui lui permet de tamponner prévenant les perturbations de pH sur l'électrode, à l'opposé des sels conventionnels. En plus de cette stabilité du pH, le colorant cationique présente une excellente stabilité à la cathode car difficilement réductible.

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

Pour une réalisation pratique de cette étude on s'est axé sur le tracé des courbes concentration – temps ( $C - t$ ) and  $q (X/M) - \text{temps}$  des essais en batch, à différents pH, voltages et débits. La concentration finale d'équilibre  $C_{\text{feq}}$ , en régime permanent, mesure l'efficacité de la CDI et évalue sa faisabilité et les conditions optimales. Une relation simple et directe efficacité – voltage appliqué, absente de la littérature actuelle [22-25], a été spécifiquement étudiée; elle constitue l'une des forces de notre recherche sur la CDI. En effet une équation tout à fait nouvelle est proposée ; elle a été vérifiée expérimentalement et testée sur différentes données de nombreuses publications (chapitre III).

Finalemment cette section présentera une étude comparative adsorption – électrosorption, ainsi que la régénération des électrodes de charbon actif par inversion du courant.

## **1.2. MATERIELS ET METHODES :**

### **1.2.1. Propriétés des CTC**

Les colorants basiques examinés dans ce travail sont fabriqués par Dystar Thai Co.Ltd. et nous sont fournis par l'usine COUVERTEX de Ain Djasser (Batna). Ce sont:

- Le Rouge AR (Astrazon red FBL ou le rouge basique 46).
- Le bleu AB (Astrazon Bleu FGRL).
- Le jaune AY (Astrazon Yellow 7GL ou Basic Yellow 21).

L' Astrazon Blue FGRL (AB) est composé de deux éléments principaux : le CI Blue Basique 159 et le CI Blue Basique 3. Le rapport des deux composants est d'environ 5 : 1 en poids, respectivement. Les caractéristiques de ces colorants sont présentées dans le tableau.1.1.

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

Table.1.1 : Caractéristiques des colorants textiles cationiques CTCs :

Noms des Colorants commercial	Formule développée	Formule moléculaire	Poids moléculaire (g / mol)	Code de colorant	$\lambda_{\max}$	ref
<b>AY:</b> Astrazon Yellow 7GL		$C_{22}H_{25}ClN_2$	354.22	Basic Yellow 21	418	[26]
<b>AR:</b> Astrazon Red FBL		$C_{18}H_{21}ClN_6$	357.93	basic red 46	530	[27]
<b>AB:</b> Astrazon Bleu FGRL		$C_{17}H_{25}N_6ZnCl_3$	518.26	CI basic blue 159	608	[28]
		$C_{20}H_{26}ClN_3O$	361.59	CI basic blue 3		

## 1.2.2. Préparation des solutions :

Des solutions mères des colorant rouge bleu et jaune (1 g/L) ont été préparées par dissolution de 0.25 g de colorant dans 0.25 L d'eau déminéralisée.

A partir de ces solutions nous préparons des solutions filles à différentes concentrations (10, 20, 50,75 et 100... ppm) par dilution pour faire les essais de CDI. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie visible.

L'ajustement du pH se fait à l'aide des solutions d'acide sulfurique et hydroxyde de sodium 0.1M.

## 1.2.3. Préparation du charbon actif :

Le charbon actif granulaire (CAG) Norit PK 1-3, est un charbon actif commercial produit par activation à la vapeur ; Le tableau 2.2 décrit ses caractéristiques

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

Le CAG a été lavé par l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de rinçage ne changera pas. Ensuite, le CAG lavé a été séché à 120 °C.

Densité apparente	0.29 g/mL
Densité lavée et drainée	255 kg/m <sup>2</sup>
Taille effective	1.2 mm
Coefficient d'uniformité	1.6
Nombre d'iode	800
Adsorption au bleu de méthylène	11 g/100g
Surface totale (BET)	875 m <sup>2</sup> /g
Humidité (comme emballé)	2% en masse
Teneur en cendres	8% en masse
pH	alcalin
Codex de produits chimiques alimentaires	Passes

## 1.2.4. L'analyse :

Les modifications de la conductivité des solutions, au cours du traitement, ont été surveillées en continu à l'aide d'un conductimètre (CDM210 Radiometer Analytical). Le pH a été contrôlé et mesuré par pH-mètre WTW 720.

Les quantités des colorants ont été déterminée par analyse spectrophotométrique visible, à l'aide d'une spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700 UV-VIS à longueur d'onde 520 nm, 610 nm, et 440 nm, correspondant au maximum d'absorption des colorants rouge, bleu, et jaune respectivement. Les concentrations sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage  $A=f(C)$  [29]. Les quantités de colorants adsorbées par unité de masse d'électrode CAG  $q$  (mg / g) et les efficacités d'élimination  $R$  (%) ont été calculées à l'aide de ces équations :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \dots\dots\dots \text{Eq (1.1)}$$

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq (1.2)}$$

- $C_0$  : est la concentration initiale du colorant (mg / L).

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

- **C** : est la concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg / L).
- **V** : est le volume (L) de la solution traitée.
- **M** : est la masse d'électrode de GAC.

Le balayage en voltamétrie cyclique (VC) a été effectué dans une cellule classique à trois électrodes, dans les mêmes conditions de fonctionnement du procédé CDI. Le potentiostat / galvanostat AutoLAB Metrohm PGSTAT302 avec une vitesse de balayage de 50 mV / s et une plage de potentiel -2 V à +3 V a été utilisé (fig. 4). La capacité spécifique de l'électrode a été calculée à l'aide de l'équation suivante [30]:

$$C_s = \frac{1}{M.v (V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} IdV \dots\dots\dots \text{Eq (2.3)}$$

- **C<sub>s</sub>** : est la capacité spécifique.
- **I** : le courant instantané.
- **M** : la masse de l'électrode de charbon actif.
- **v** : le taux de balayage du potentiel.
- **V<sub>c</sub>** et **V<sub>a</sub>** représentent les limites de potentiel en haut et bas de la courbe voltamétrique.

## 1.2.5. Description du système CDI en Mode Batch :

La Fig.1.1 présente la configuration expérimentale de notre travail de recherche

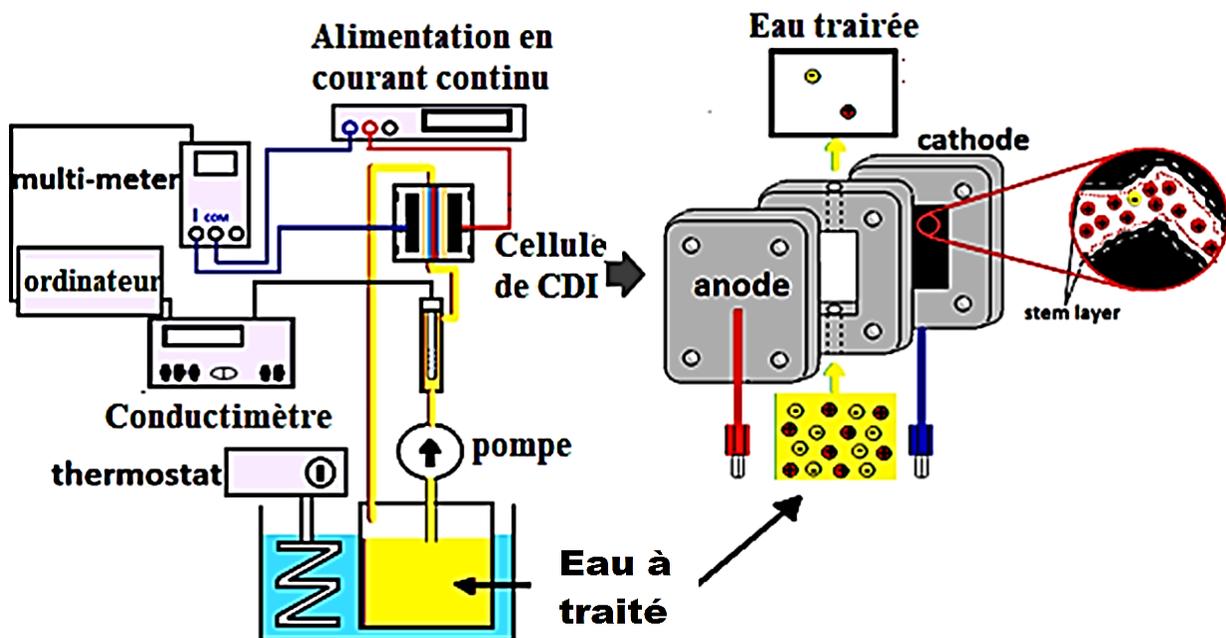


Fig.1.1. Représentation schématique de la cellule d'électrosorption (CDI) et système expérimental.

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

La cellule CDI a été placée dans un système de recyclage en mode batch, dans lequel la solution à traiter circulait en continu de la pompe vers la cellule, comme on a présenté dans la Fig.1.1. La cellule CDI consistait en une paire d'électrodes GAC séparées par un intervalle de 3,0 mm pour le flux de solution. Les électrodes en forme de parallépipède étaient de dimensions : 18 mm × 29 mm × 3 mm.

L'élimination du polluant par CDI a été effectuée en appliquant un voltage continue entre les électrodes de CAG à l'aide d'une alimentation en courant continu réglable. Cette tension, notée "V", mesurait la chute de tension totale, y compris les résistances de cellule (entre les deux électrodes) ; ce voltage "V" n'est pas un potentiel électrochimique tel que le potentiel mesuré classiquement par rapport à une électrode de référence.

## 1.2.6. Caractérisation des CCTs :

### 1.2.6.1. Les propriétés acido-basiques et conductrices des CCTs:

Les CTCs ont des propriétés acido-basiques reconnues illustrées par le pKa du couple. Ces propriétés ont été vérifiées sur les colorants étudiés (AB, AR, AY); en effet le titrage par NaOH met en évidence un point équivalent clair et des valeurs de pKa (tableau.1.3) qui permettent d'identifier le couple acide – base  $AR^+/AR$  (fig.1.2 a),  $AB^+/AB$  (fig.1.2 b),  $AY^+/AY$  (fig.1.2 c). Les espèces  $AR^+$ ,  $AB^+$ ,  $AY^+$  prédominent essentiellement en milieu acide ( $pH \leq pKa$ ) et portent une charge positive, alors que les espèces AR, AB, AY sont neutres et non conductrices. Cela prédit une meilleure conductance et une bonne efficacité de la CDI en milieu acide. L'étude suivante, portant sur l'influence du pH sur la CDI, confirme ces prédictions.

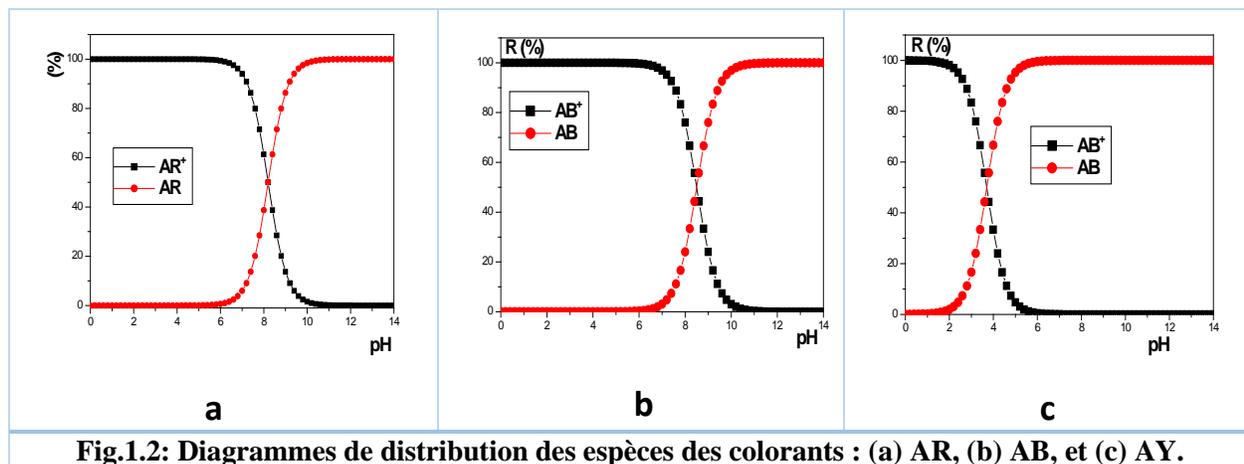


Fig.1.2: Diagrammes de distribution des espèces des colorants : (a) AR, (b) AB, et (c) AY.

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

Tableau.1.3 : Les constantes d'acidité (pKa) des colorants AB, AR, AY et leurs formes ioniques

Colorants	pKa	formes ioniques	
		pH < pKa - 1	pH > pKa +1
AB	8.5	AB <sup>+</sup>	AB
AR	8.2	AR <sup>+</sup>	AR
AY	3.7	AY <sup>+</sup>	AY

## 1.2.6.2. Caractérisation spectrophotochimique de l'élimination des CCTs:

Les expériences de BM CDI ont été suivies par des analyses spectro Visible dont les spectres d'absorbance des trois colorants (fig.1.3) confirment la stabilité et la reproductibilité de la longueur d'onde maximale du colorant  $\lambda_{max}$ . En outre le tableau.1.4 confirme la corrélation absorbance Vis – DCO (demande chimique en oxygène).

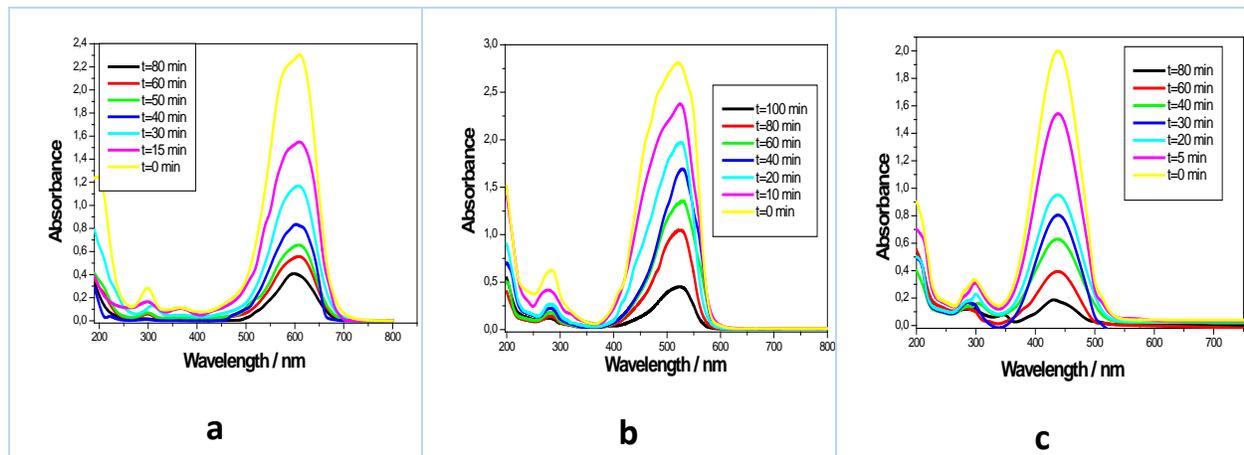


Fig.1.3: Les spectre UV-vis lors les essais d'élimination des CCTs par BMCDI.(a) AB ; (b) : AR ; et (c) : AY

Tableau.1.4: les valeurs initiales et finales d'absorbance, de la concentration et de la DCO lors de l'élimination des colorants par BM CDI

colorant	Absorbance		Concentration		Demande Chimique en oxygène (DCO)	
	A <sub>0</sub>	A <sub>f</sub>	C <sub>0</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	DCO <sub>0</sub>	DCO <sub>f</sub>
Colorant bleu	1.67	0.086	24,36	0,65	25.45	7.33
Colorant rouge	1.16	0.028	25,30	0.67	25.97	7.71
Colorant jaune	1.05	0.04	24,98	0.35	26.06	6.46

## 1.2.6.3. Caractéristiques électrochimiques des CCTs sur l'électrode de CAG :

Les caractéristiques électrochimiques des colorant cationiques AR, AB ; et AY sur une électrode de CAG, dans les mêmes conditions de fonctionnement de la BM CDI, ont été évaluées par des mesures de voltampérométrie cyclique. Le balayage CV a été effectué dans une cellule

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

classique à trois électrodes. Un potentiostat / galvanostat AutoLAB Metrohm PGSTAT302 a été utilisé, avec une vitesse de balayage de 50 mV / s et une gamme de potentiel -1,5 V - +3 V.

Le voltamogramme cyclique présenté dans la figure.1.4 ne montre aucun pic d'oxydation ni de réduction pour les trois colorants. En outre, elle présentait une capacité typique d'électrode de CAG : 213,62, 332,75 et 204,34 mF / g pour AB, AR et AY respectivement. Par conséquent, les performances du condensateur électrique à double couche d'électrodes de GAC pourraient être améliorées, ce qui entraîne une plus grande capacité d'élimination des colorants [30].

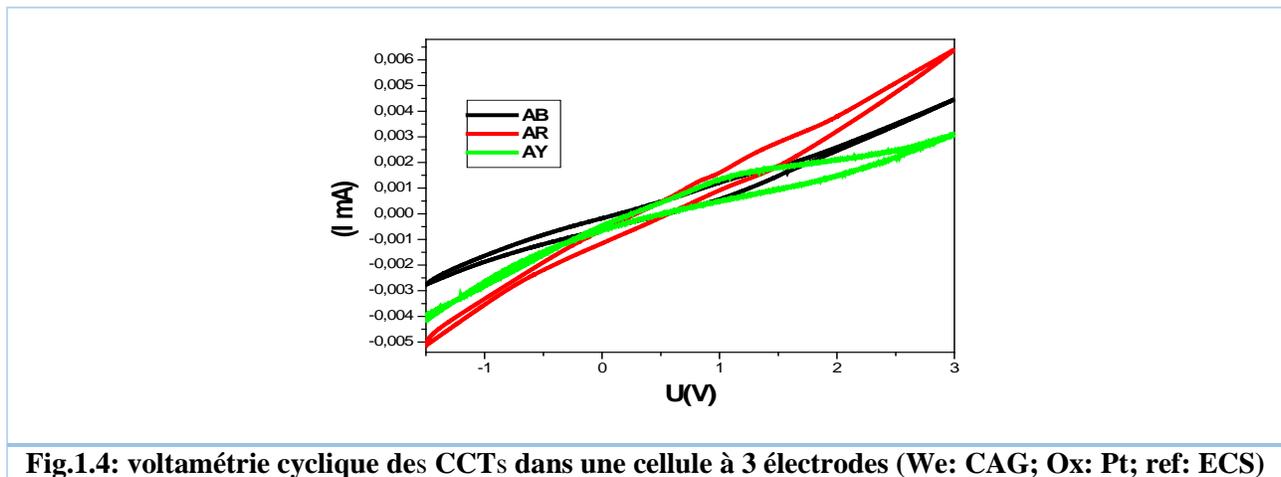


Fig.1.4: voltamétrie cyclique des CCTs dans une cellule à 3 électrodes (We: CAG; Ox: Pt; ref: ECS)

## 1.3. RESULTATS ET DISCUSSION :

### 1.3.1. L'optimisation des paramètres influant sur l'élimination des CCTs par BMCDI :

Cette section a étudié l'influence du pH, du voltage appliqué, et du débit sur l'efficacité d'élimination du colorant cationique par une cellule de CDI en régime batch ou BMCDI. Les courbes concentration – temps ont été tracées faisant varier un paramètre à la fois en maintenant constant tous les autres. L'efficacité de la BMCDI est évaluée par la mesure de la concentration d'équilibre  $C_{fineq}$  en régime permanent à la fin de chaque essai.

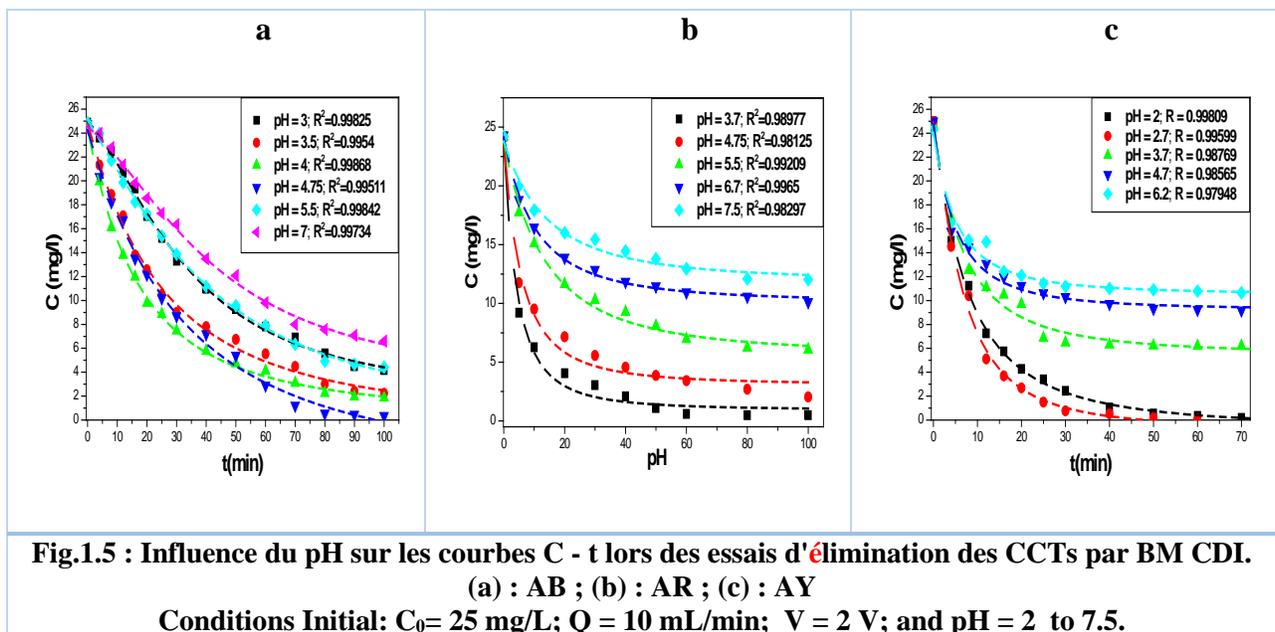
Ces courbes  $C - t$  et  $q (X/M) - t$  ont permis, dans une première étape, de vérifier la faisabilité du procédé et de son efficacité, ainsi que la détermination des conditions optimales

#### 1.3.1.1. L'influence du pH sur l'élimination des CCTs par BM CDI :

Les courbes  $C - t$  présentées dans la (fig.1.5) ont été tracées à différents pH en maintenant constants tous les autres paramètres à leurs valeurs optimales (débit et voltage); elles montrent

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

que l'efficacité finale du procédé augmente lorsque le pH diminue jusqu'au pH seuil de 4,7 pour l'AB et l'AR, et de 3,7 pour l'AY qui correspond au rendement maximal (98 %) (Fig.1.5). Aux faibles valeurs du pH l'efficacité de l'élimination diminue où l'on observe un dégagement d'hydrogène qui peut affecter négativement l'électrosorption des colorants ; le milieu fortement acide ( $\leq 2.7$ ) est ainsi défavorable. De même, le rendement d'élimination des CTCs diminue aux pH relativement élevés ; ainsi le passage de pH = 3,7 à pH = 7.5 le rendement chute de 98 à 48 % pour l'AR, ainsi le passage de pH = 4,7 à pH = 7 le rendement chute de 99 à 70 % pour l'AB et ainsi le passage de pH = 2,7 à pH = 7.5 le rendement chute de 99 à 32 % pour l'AY. Cela confirme notre hypothèse initiale : le rendement augmente lorsque prédomine l'espèce chargée tel que présenté sur la (Fig.1.2).



L'étude antérieure a permis de mettre en évidence les propriétés acido-basiques du colorant cationique et leur influence sur le pH optimal ; elle a aussi permis de démontrer la faisabilité du procédé dont l'efficacité atteint 99 %. La figure.1.6 présente les capacités d'élimination de CCTs à l'équilibre en fonction du pH. Elle montre que les pH optimaux d'élimination des CCTs sont : 4,7 pour l'AB, 3,7 pour l'AR, et 2,7 pour l'AY.

Ces résultats préliminaires très positifs encouragent à une investigation plus détaillée et plus approfondie de l'influence des autres paramètres fondamentaux qui sont essentiellement le voltage et le débit.

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

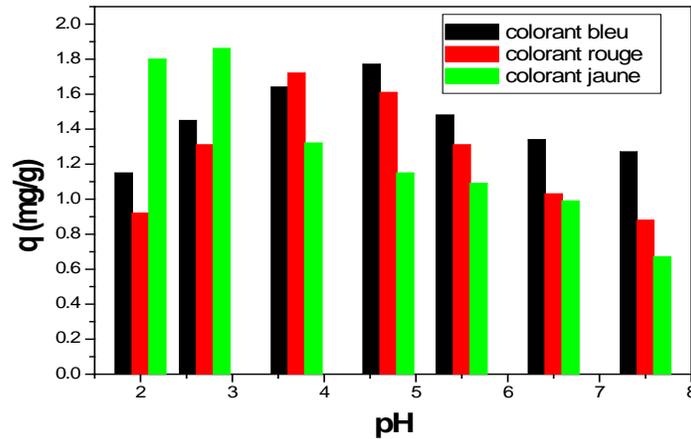
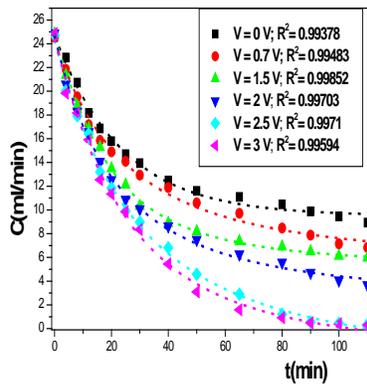


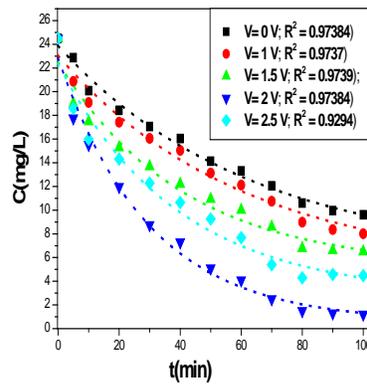
Fig.1.6:: Influence du pH sur la capacité d'élimination des CCTs par BM CDI

### 1.3.1.2. L'influence du voltage appliqué V sur l'élimination des CCTs par BM CDI :

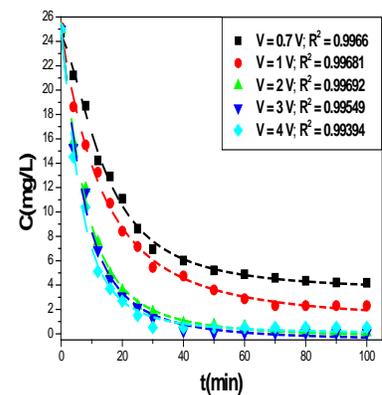
Les figure.1.7 a, 1.7 b, et 1.7 c présentent l'influence du voltage sur l'élimination des CCTs (AB, AR, et AY) par BM CDI. Elles présentent les courbes C - t en circuit fermé et avec polarisation des électrodes de CAG, à débit constant (14 mL / min) et à pH optimal (3,7 pour l'AR, 4.7 pour l'AB, et 2.7 pour l'AY). Ces courbes C - t présentent une allure exponentielle décroissante ; tout à fait similaire aux courbes conventionnelles C – t de la CDI de NaCl [31, 32], du cuivre [30], du chrome [33], des nitrates et des fluorures [34]; ce colorant cationique a, ainsi, un comportement similaire aux sels ordinaires.



a



b



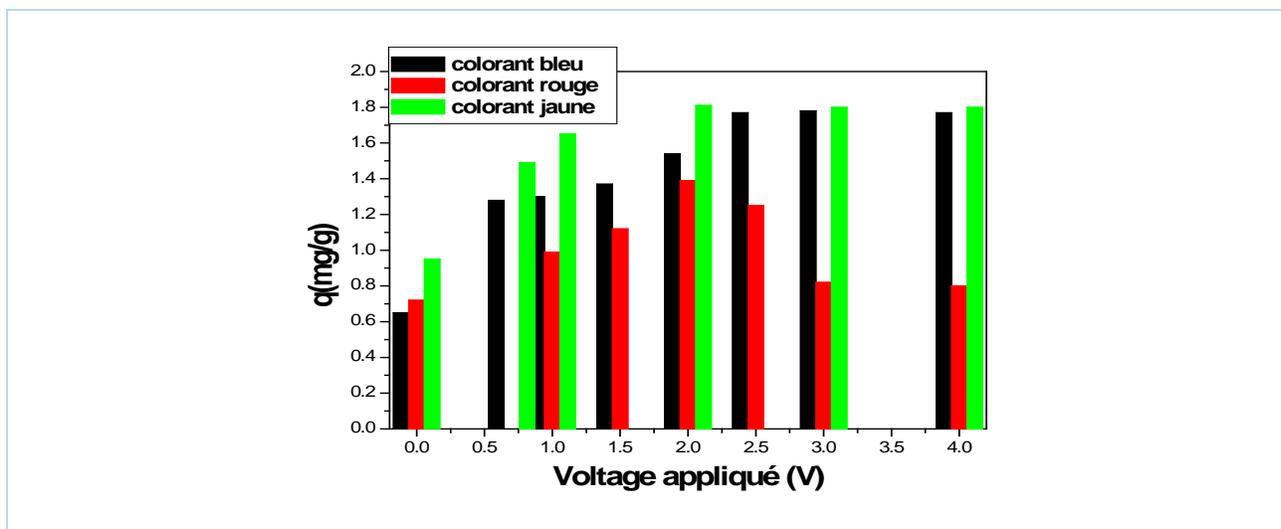
c

Fig.1.7. Influence de voltage appliqué V sur les courbes C - t lors des essais d'elimination des CCTs par BM CDI. (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY  
Conditions Initial: C<sub>0</sub> = 25 mg/L; pH = 3.7; Q = 10 mL/min; and V = 0 to 4 V.

## Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

L'efficacité finale, de l'élimination des CCTs par BM CDI, était excellente (98 à 99%) et confirmait encore la faisabilité du procédé, qui se caractérisait également par une excellente qualité de l'eau traitée. Ceci a démontré la grande supériorité du CDI par rapport à l'adsorption conventionnelle sur CAG et aux traitements biologiques.

La figure.1.8 montre que la capacité spécifique de l'électrode en charbon actif  $q_{fineq}$  (X/M), en régime stationnaire final, augmente avec l'intensité du voltage appliqué jusqu'à une valeur seuil de 2 V pour l'AR et l'AY et de 2.5 V pour l'AB où l'on observe la stagnation de la capacité de l'électrode. Cela pourrait s'expliquer par une élimination totale du colorant. On considère que cette valeur (2V) est le voltage optimal.



**Fig.1.8:: Influence du voltage appliqué sur la capacité d'élimination des CCTs par BM CDI**

Cette valeur de 2,5 V semble excessive du fait que la majorité des études antérieures s'accordent sur une tension limite maximale de 1,5 V, seuil de début de dissociation de la molécule d'eau et limite de la « fenêtre électrochimique ». Cette valeur de 1,5 V est mesurée relativement à une électrode standard de référence : c'est un potentiel électrochimique. Cependant la présente étude expérimentale, le voltage appliqué V, augmenté à 3 V, n'est pas mesuré à une électrode de référence ; cette valeur de 3 V mesure en réalité la différence de potentiel totale entre les deux électrodes, anode – cathode, ce qui correspond à des potentiels absolus symétriques : - 1,5 V sur la cathode et + 1,5 V sur l'anode. Ces valeurs relatives, toutes deux inférieures à 1,5 V, respectent le seuil admis en CDI, expliquant la stabilité interfaciale du pH et l'absence de dissociation de l'eau. Cette différence de potentiel inclut, outre les potentiels électrochimiques d'électrodes, les chutes ohmiques dues aux différentes résistances

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

intermédiaires. Cette discussion avait donc pour but de justifier le voltage optimal de 2V et 2,5 V qui représente en fait une ddp symétrique : -1,25 et +1,25 V. La Fig.1.9 montre une claire corrélation  $q(X/M) - V$  ou  $C_{fin} - V$  suggérant une possible modélisation qui sera étudiée dans le chapitre 3.

### 1.3.1.3. L'influence du débit Q sur l'élimination des CCTs par BM CDI :

La figure.1.9 montre l'influence du débit Q (4 to 20 ml/min) de la solution à traiter sur les courbes C-t qui ont été tracées à voltage et pH optimaux constants. La forme des courbes obtenues est tout à fait similaire à celle relative à l'étude du voltage présentée en figure.1.7. Elles montrent deux régions principales ; une décroissance initiale rapide suivie d'une courbe finale asymptotique tendant vers  $C_{fineq}$  et illustrant le régime permanent final. Rappelons que  $C_{fineq}$  mesure l'efficacité d'élimination du CCTs. Entre temps la capacité spécifique finale de l'électrode en charbon actif,  $q_{fineq}$ , s'accroît avec le débit jusqu'à une valeur seuil de 99 % à 14ml/min (tableau.1.5), où apparaît le régime permanent et ainsi la stagnation de l'efficacité d'élimination. Contrairement à ces résultats, une étude antérieure [34] montre l'absence d'effet du débit sur l'efficacité. La différence entre ces deux études s'expliquerait par la nature du régime hydrodynamique et la conception de la cellule. Dans la référence citée [34], les débits utilisés sont très élevés suggérant la coïncidence de ces débits avec le régime permanent final et ainsi la stagnation. Dans cette présente étude, la conception de la cellule de CDI la solution percole à travers les grains de charbon actif, contrairement aux cellules de CDI conventionnelles.

L'influence du débit est ainsi liée aux considérations hydrodynamiques que sont la couche limite, le nombre de Reynolds et la porosité interne du charbon actif

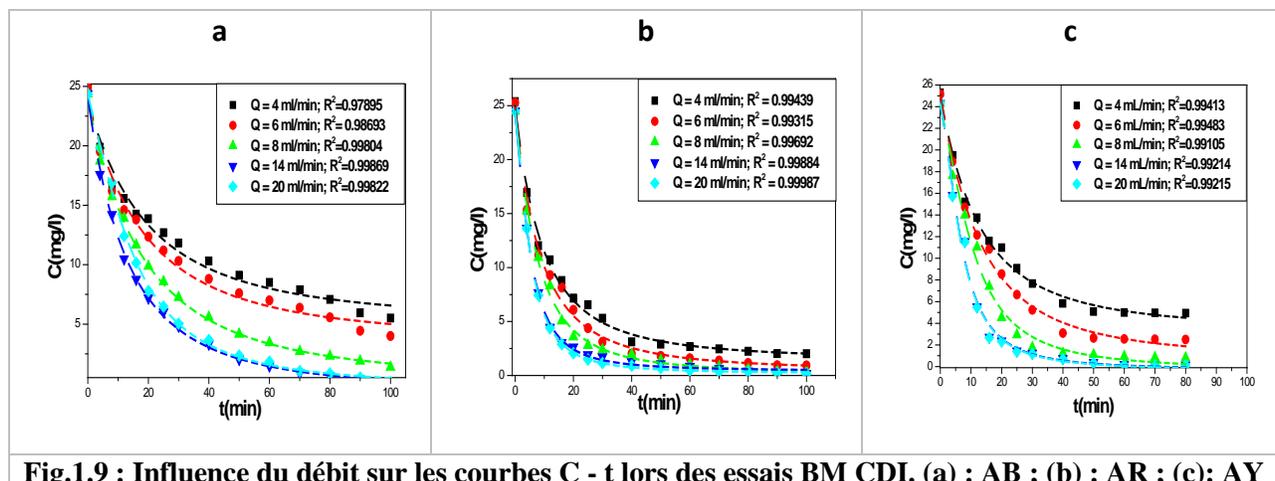


Fig.1.9 : Influence du débit sur les courbes C - t lors des essais BM CDI. (a) : AB ; (b) : AR ; (c): AY

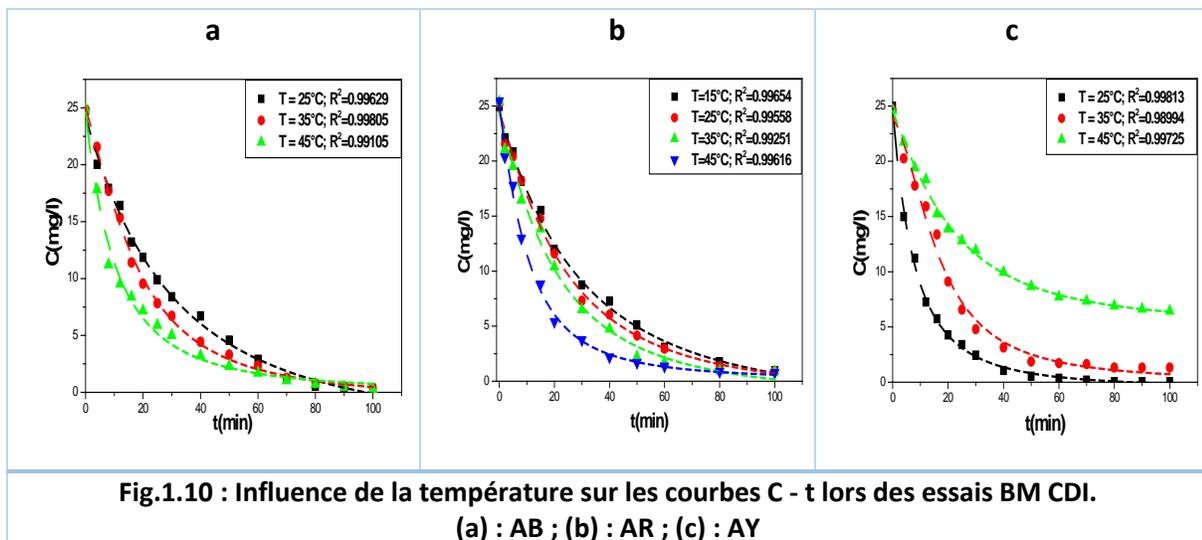
# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

**Tableau.1.5: Influence et optimisation du débit sur l'efficacité d'élimination des CCTs par BM CDI :**

Débit (mL/min)	AB			AR			AY		
	$t_{eq}$ (min)	R%	q(mg/g)	$t_{eq}$ (min)	R%	q(mg/g)	$t_{eq}$ (min)	R%	q(mg/g)
4	150	77,3	1,39	80	77,9	1,67	65	80,7	1,45
6	130	83,3	1,50	70	83,9	1,76	60	90,3	1,65
8	100	93,7	1,65	60	94,4	1,81	50	96,8	1,71
14	80	99,3	1,75	50	99,9	1,82	45	99,6	1,75
20	80	98,6	1,74	50	99,5	1,83	45	99,8	1,76

### 1.3.1.4. L'influence de la température sur l'élimination des CCTs par BM CDI :

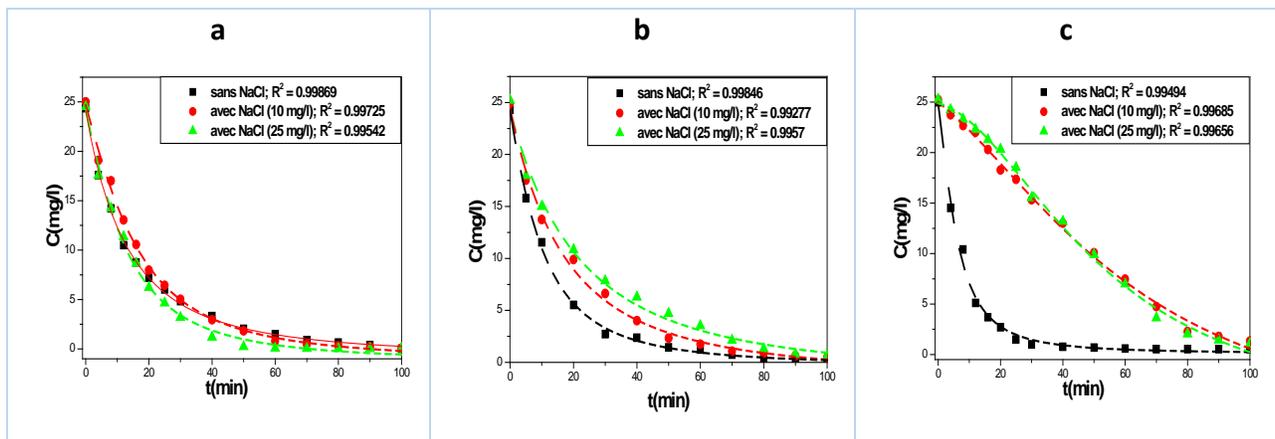
La température du milieu est un paramètre très important pour l'élimination des CCTs; car **les** eaux usées textiles chargées de teintures de l'usine **sont** à une température assez élevée. L'effet de la température a été étudié à 15, 25, 35, et 45 ° C, ainsi qu'aux conditions de fonctionnement optimales. La fig.1.10 présente clairement l'influence de la température sur les courbes C - t. Il a été observé que la concentration à l'équilibre diminuait de 3 à 0,8 mg / L pour l'AR, et de 1.5 à 0,2 mg/L pour l'AB, avec une augmentation de la température de 15 à 60 ° C, indiquant le caractère exothermique de la réaction d'électrosorption, mais pour l'AY, la concentration à l'équilibre a été augmentée avec l'augmentation de la température de 25 à 45° C, indiquant le caractère endothermique de la réaction d'électrosorption



# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

## 1.3.1.5. L'influence de l'électrolyte support sur l'élimination des CCTs par BM CDI :

L'effet de l'électrolyte support (NaCl) sur l'élimination des trois CCTs a été étudié dans les conditions de fonctionnement optimales avec une variation de la concentration en NaCl de 0 à 25 mg / L. La fig.1.11 présente l'influence de l'augmentation de la concentration en NaCl sur les courbes C - t pour les trois CCTs. Il a été observé que l'augmentation de la concentration en NaCl de 0 à 25 mg / L entraînait une augmentation significative du temps d'équilibre, le NaCl ayant une conductivité élevée lui permettant de migrer vers les électrodes de GAC avant les CCTs, ce qui entravait le processus d'élimination, mais cela n'a pas affecté la capacité d'élimination et le taux d'élimination (tableau1.6),



**Fig.1.11 : Influence de la concentration de NaCl sur les courbes C - t lors des essais BM CDI (a) : AB ; (b) : AR ; (c) : AY**

**Tableau.1.6 : Influence de la concentration de NaCl sur le temps d'équilibre et l'efficacité d'élimination des CCTs par BM CDI :**

[NaCl] (mg/l)	AB			AR			AY		
	t <sub>eq</sub> (min)	R%	q(mg/g)	t <sub>eq</sub> (min)	R%	q(mg/g)	t <sub>eq</sub> (min)	R%	q(mg/g)
0	100	96.18	1,743	70	99.25	1.75	42	97.91	1.77
10	90	99.68	1,806	80	98.08	1.77	90	94.68	1.71
25	80	99.86	1,809	100	97.58	1.76	100	94.01	1.7

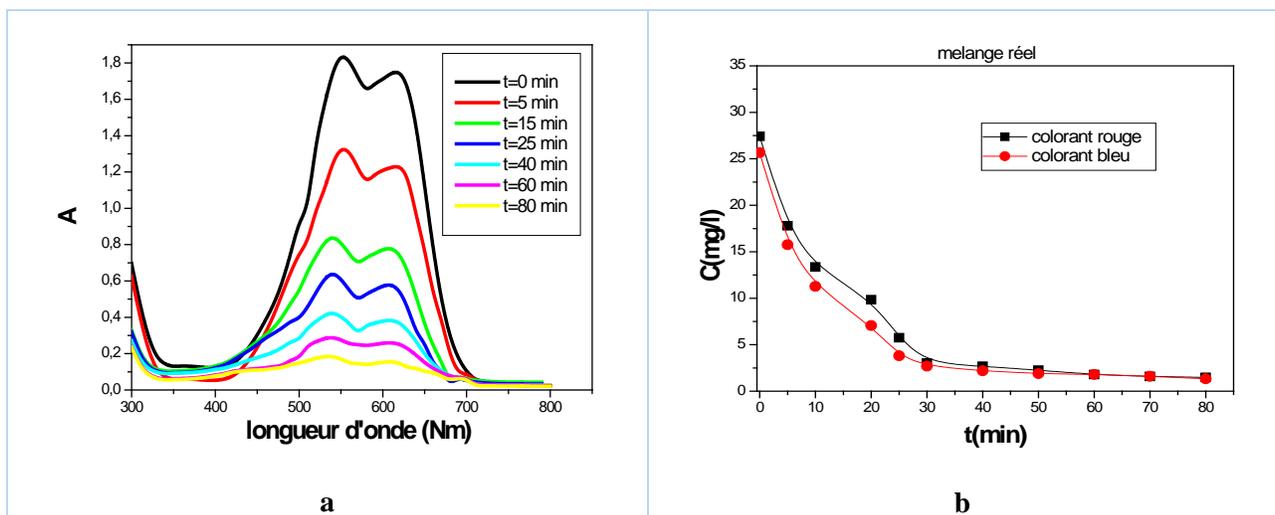
## 1.3.2. L'élimination des mélange des CCTs par BM CDI :

Dans cette partie expérimentale, on a étudié l'élimination des mélanges des CCTs et la possibilité de leur séparation par BM CDI. Afin de comprendre le comportement des mélanges des CCTs lors des essais de BM CDI, on a préparé quatre solutions synthétiques et de différents

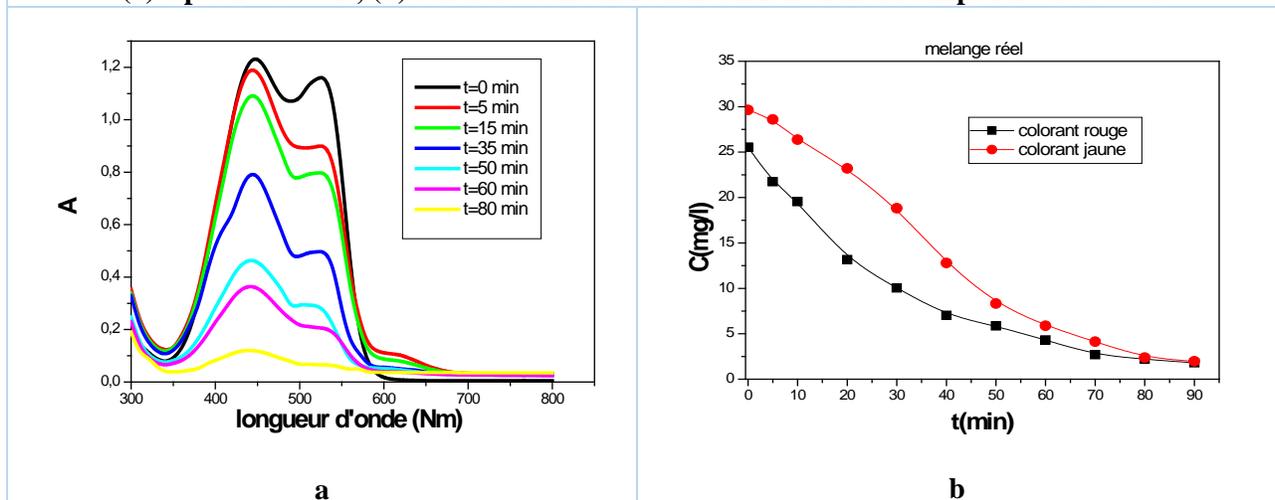
# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

mélanges de deux ou trois colorants de même concentration 25 mg / L (AR + AY, AY + AB, AB + AR, AB + AR + AY). Tous les essais de BM CDI sont effectués dans des conditions de fonctionnement optimales.

Les figures. 1.12, 1.13, 1.14, et 1.15 présentent les courbes C – t et les spectres UV-vis lors de l'élimination des quatre mélanges de CCTs par BM CDI. Ces figures montrent que la BM CDI est très efficace pour l'élimination des CCTs sans leurs destructions même si l'effluent contient des mélanges de CCTs, mais la BM CDI n'est pas efficace pour la séparation totale des colorants

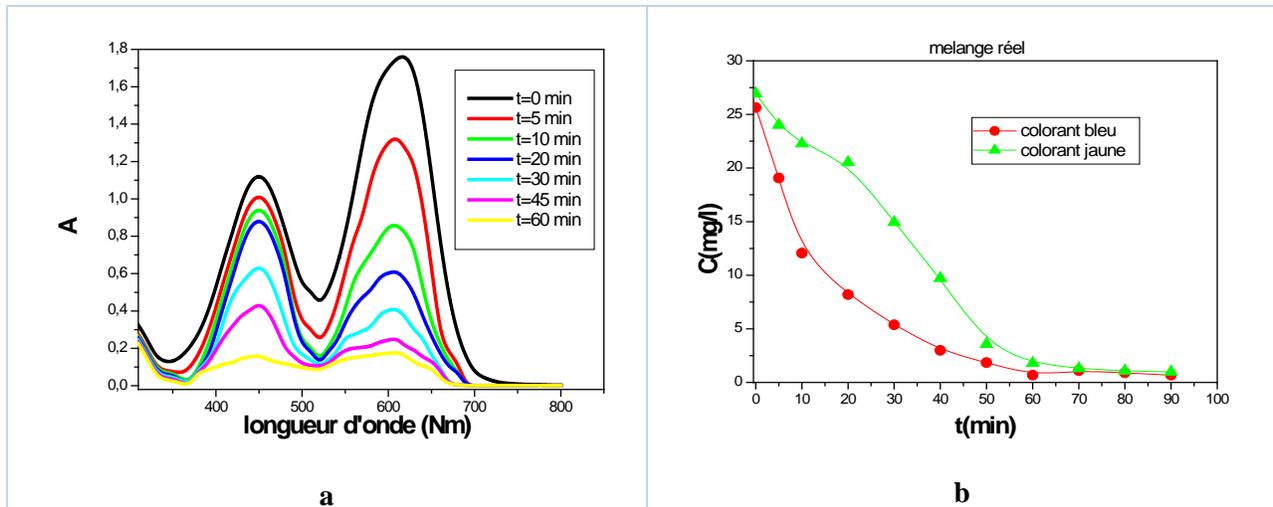


**Fig.1.12. : Elimination d'un mélange des CCTs (AR + AB) par BM CDI ; (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais**

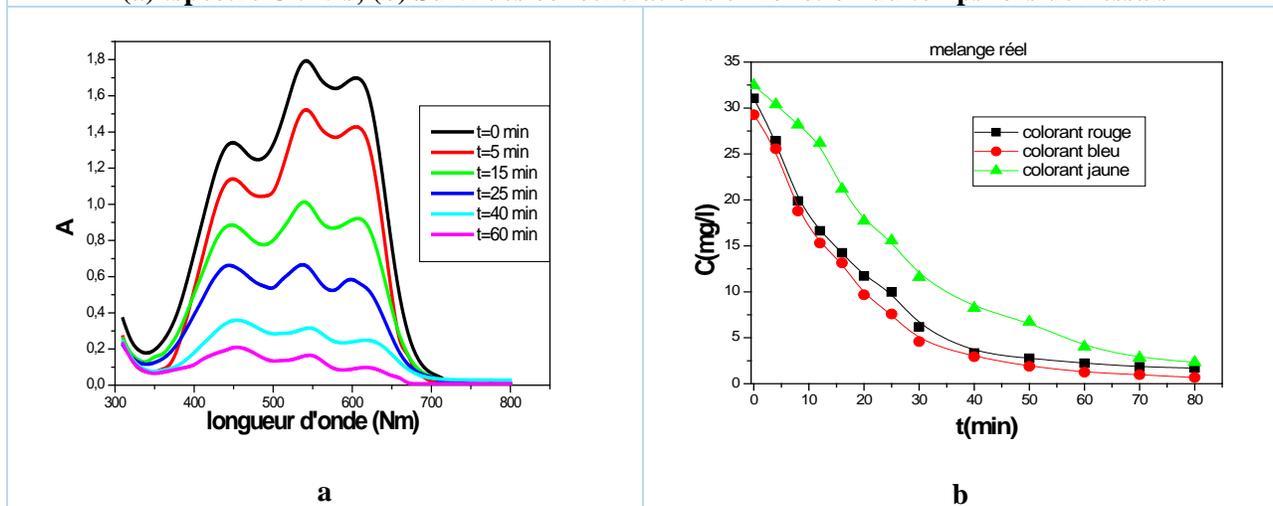


**Fig.1.13. : Elimination d'un mélange des CCTs (AR + AY) par BM CDI ; (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais**

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)



**Fig.1.14. : Elimination d'un mélange des CCTs ( AB + AY ) par BM CDI ;  
 (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais**



**Fig.1.15. : Elimination d'un mélange des CCTs (AR + AB + AY) par BM CDI ;  
 (a) :spectre UV-vis; (b) Suivi des concentrations en fonction du temps lors de l'essais**

### 1.3.3. Comparaison adsorption / BM CDI :

L'élimination des CCTs par BM CDI a été réalisée à différentes concentrations [de 25 à 5000... mg / L] dans un volume de solution aqueuse de 50 ml et dans des conditions de fonctionnement optimales avec et sans polarisation, ce qui nous a permis d'étudier l'isotherme de ces processus BM CDI (électrosorption) / adsorption. Les figures 1.16 .1.17 .1.18 présentent les courbes q - t pour différentes concentrations initiales des trois CCTs avec et sans polarisation. Ces figures ont montré que les capacités d'adsorption et d'électrosorption au temps d'équilibre ont été augmentée proportionnellement à la concentration initiale des CCTs, mais le taux d'augmentation est assez élevé dans le cas d'électrosorption (BM CDI), de 1,77 à 53,02 mg / g

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

pour AB, de 1,74 à 55,72 mg / g et de 2,1 à 56 mg / g avec l'augmentation de la concentration initiale des CCTs de 25 à 5000 mg / L lors les essais de BM CDI. Cela a confirmé que les CCTs étaient fixés sur la surface du CAG en plusieurs couches avec une capacité maximale d'électrosorption élevée.

La bonne capacité d'adsorption des CCTs combinée aux électrodes de CAG et la bonne conductance de la solution pourraient favoriser les effets d'élimination synergique dans la BM-CDI. Cette hypothèse de synergie a été vérifiée et mesurée par l'efficacité élevée du BM CDI qui est trois fois supérieure à celle de l'adsorption conventionnelle, démontrant ainsi l'intensification de l'élimination du CCTs par le BM-CDI.

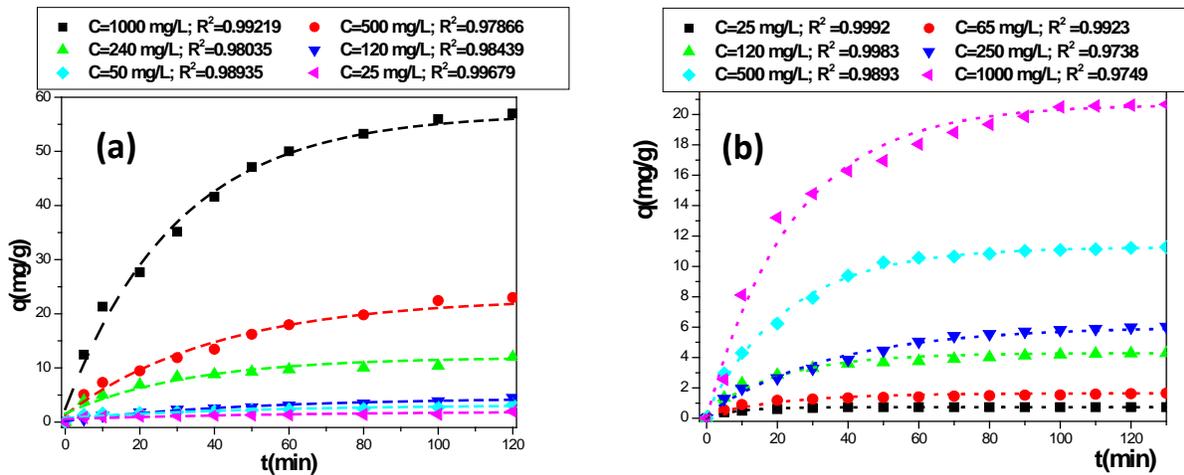


Fig.1.16 : Influence de la concentration initiale de AR sur les courbes C - t lors des essais BM CDI avec polarisation (BM CDI) (a) et sans polarisation (Adsorption) (b)

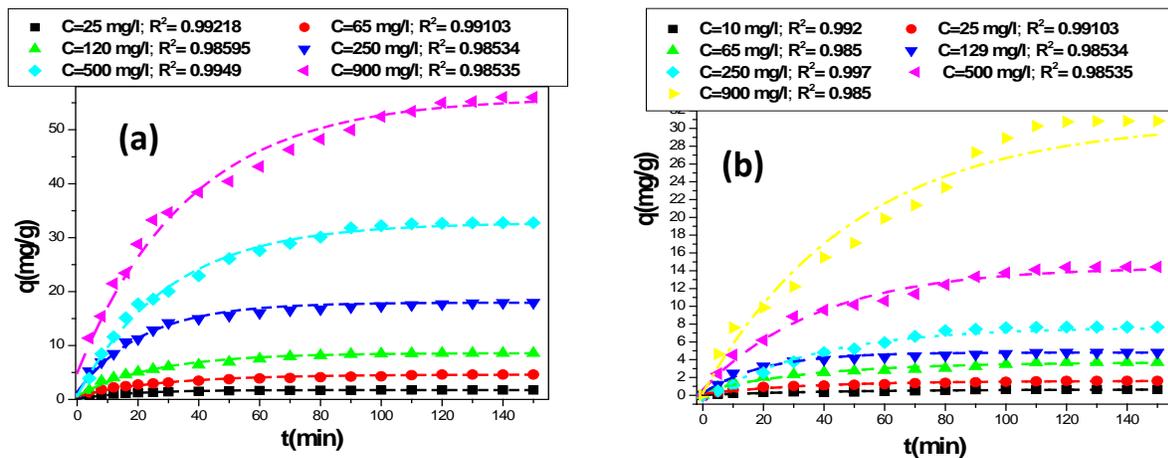
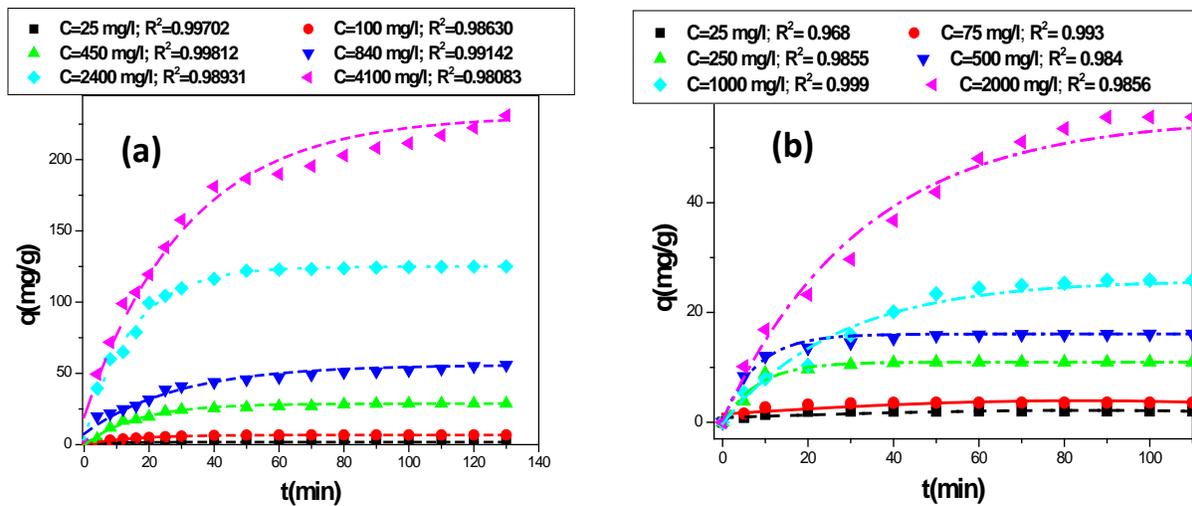


Fig.1.17 : Influence de la concentration initiale de AB sur les courbes C - t lors des essais BM CDI avec polarisation (BM CDI) (a) et sans polarisation (Adsorption) (b)

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)



**Fig.1.18 : Influence de la concentration initiale de AB sur les courbes C - t lors des essais BM CDI avec polarisation (BM CDI) (a) et sans polarisation (Adsorption) (b)**

Le tableau.1.7 indique les quantités maximales ( $q_{max}$ ) d'élimination des CCTs dans notre travail de recherche et dans d'autres recherches tirées de la bibliographie. Ces quantités  $q_{max}$  ont été déterminées par l'isotherme de Langmuir.

Dyes	adsorbents	process	$q_{max}$ (mg/g)	reference
<b>AB</b>	GAC (Norit PK 1-3)	Adsorption	67.71	This research [28]
	Sepiolite		209	
	Cendres volantes		152	
	Charbon actif de pierre d'abricot		202	
	macroalgue Caulerpa lentillifera		37.17	
	GAC (Norit PK 1-3)	électrosorption	<b>334.4</b>	This research
<b>AR</b>	GAC (Norit PK 1-3)	Adsorption	50.78	This research [27]
	déchets minéraux provenant des mines de charbon		45.89	
	GAC (Norit PK 1-3)	électrosorption	<b>381.7</b>	This research
<b>AY</b>	GAC (Norit PK 1-3)	Adsorption	107.5	This research [26]
	son de blé		69.06	
	GAC (Norit PK 1-3)	électrosorption	<b>396.8</b>	This research

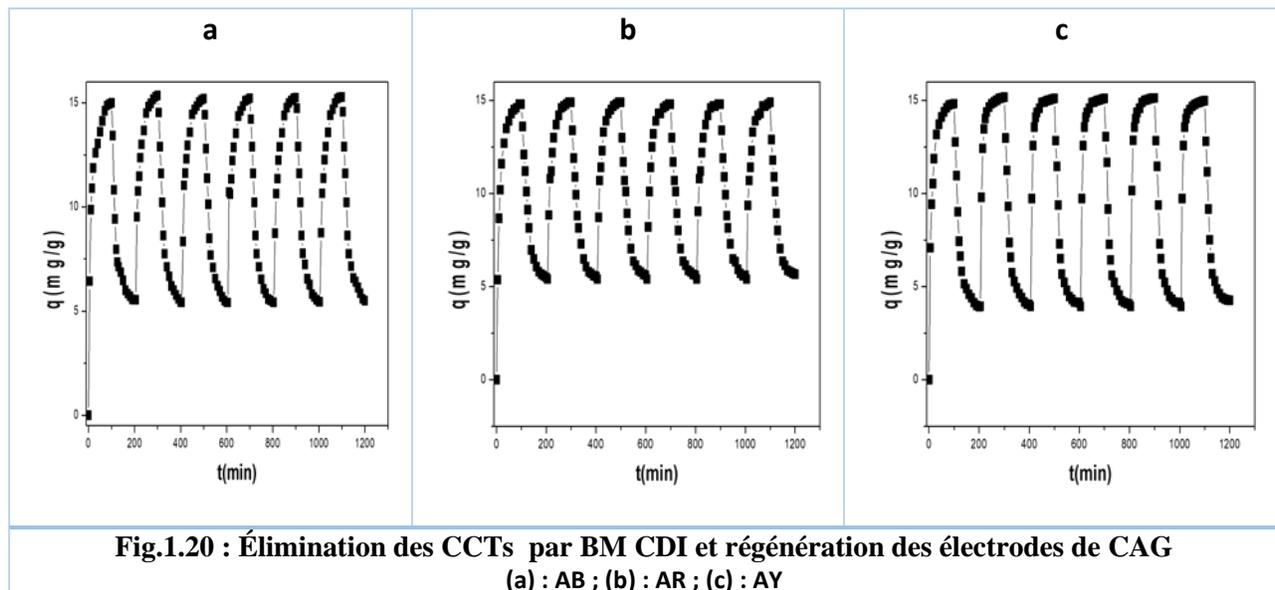
# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

## 1.3.4. Régénération des électrodes de charbon actif granulée

Les figures 1.19 a, 1.19 b, 1.19 c, et 1.20 présentent l'efficacité de l'inversion du voltage appliquée à la régénération des électrodes (anode) de CAG dans des conditions optimisées. L'influence du nombre de cycles de régénération a également été étudiée. Les résultats du premier cycle ont montré que les électrodes chargées par AB, AR, et AY ont le même comportement au cours de la régénération et les rendements de régénération sont respectivement de 63.00, 64.51, et 73,54% pour le AB, AR, et AY. Cependant, les cycles suivants ont montré une excellente efficacité de régénération (99,8%).

La figure.1.20 (a) montre une diminution de la capacité d'électrosorption de l'électrode de CAG de 15 mg/g dans le premier cycle à environ de 10 mg/g dans les autres cycles. On peut expliquer cette diminution de la capacité d'électrosorption de l'électrode de CAG par la présence de micropores et de nanopores qui ne peuvent pas désorber les molécules des CCTs dans la première régénération de l'électrode de CAG ; donc on considère que ces pores deviennent inefficaces après le premier cycle d'électrosorption - d'électrodesorption

Certaines études portant sur d'autres types de polluants ont trouvé des résultats similaires [30, 36].



# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

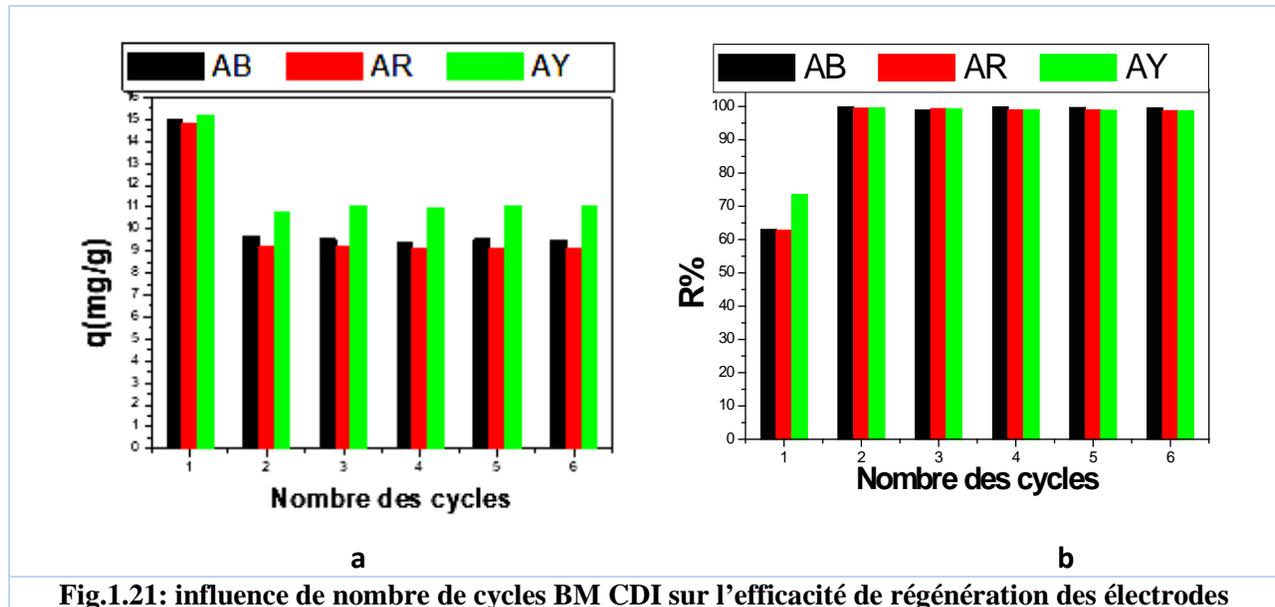


Fig.1.21: influence de nombre de cycles BM CDI sur l'efficacité de régénération des électrodes

## 1.4. CONCLUSION :

Ce chapitre a étudié l'élimination et la récupération des colorants textiles cationiques (CCTs) à partir d'eaux usées industrielles synthétiques et réelles, au moyen d'une cellule de CDI en mode batch (BM CDI). Une partie de ce travail est publiée dans la revue cleaner production [37].

Les principaux résultats et les nouvelles découvertes sont la démonstration de la faisabilité du procédé et l'optimisation de ses paramètres (pH, voltage V, débit Q...). Ces résultats sont résumés ici:

- La faisabilité du procédé: une excellente élimination ( $\geq 98\%$ ) et une efficacité de récupération des CCTs des eaux traitées. Le recyclage de l'eau et le zéro décharge de pollution ont été démontrés par un pilote de CDI à l'échelle de laboratoire. En effet, la CDI s'agissait d'une technologie propre et durable. Ces avantages confèrent à CDI une grande supériorité par rapport les procédés classiques (adsorption sur charbon actif et traitement biologique) et émergents (membranes et photodégradation) présentant des inconvénients évidents (destruction de CCTs et consommation d'énergie ou coûts élevés). La faisabilité, l'applicabilité et la supériorité du BM-CDI sur les procédés classiques ont été clairement démontrées.

## Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

- Les tests sur les effluents réels: les CCTs utilisés ont été fournis par une importante usine de teinture acrylique. Les eaux usées synthétiques testées étaient alors assez similaires aux effluents industriels réalistes.
- L'originalité: l'élimination des CCTs par BM CDI est rarement étudié auparavant. Cela a été confirmé par les articles de synthèse récents [12, 13] traitant l'élimination des colorants textiles par des procédés électrochimiques (absence des référence à la BM CDI).
- Qualité des hypothèses de recherche et leur vérification: La forte adsorption de CCTs sur charbon actif, son caractère double hydrophile - hydrophobe et chargé - non chargé, sa grande fenêtre électrochimique et sa bonne conductance étaient bien établis. Ces propriétés constituaient les principales hypothèses de recherche attendues pour une adsorption synergique - effets d'électrosorption dans une cellule BM CDI avec des électrodes de CAG. Cette synergie a été totalement vérifiée. L'efficacité du CDI était trois fois supérieure à celle de l'adsorption ordinaire sur CAG ..
- Optimisation des paramètres influent sur la BM CDI: l'influence de voltage appliqués V, du débit Q de pH... sur l'efficacité du processus final (en régime permanent) avait été systématiquement étudiée et optimisée. En effet, ils présentaient une efficacité maximale à un pH optimal, V et Q.
- Grâce à l'effet tampon du pH des colorants, cette application BM CDI est restée très efficace même en dehors de la fenêtre électrochimique bien établie 1,5 V des électrodes de CAG, où des réactions faradiques sont susceptibles de se produire..

# Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

## 1.5. REFERENCES :

1. AlMarzooqi, F.A and al, *Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review*. Desalination, 2014. **342**: p. 3-15.
2. Liu, Y and al, *Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization*. Electrochimica Acta, 2015. **151**: p. 489-496.
3. Rasines, G and al, *N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions*. Carbon, 2015. **83**: p. 262-274.
4. Rasines, G and al, *On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water*. Electrochimica Acta, 2015. **170**: p. 154-163.
5. Gu, X and al, *Facile fabrication of graphene-polypyrrole-Mn composites as high-performance electrodes for capacitive deionization*. J. Mater. Chem. A, 2015. **3**(11): p. 5866-5874.
6. Liu, Y and al, *Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization*. RSC Adv., 2015. **5**(20): p. 15205-15225.
7. Jia, B and al, *Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review*. Nanoscale Res Lett, 2016. **11**(1): p. 64.
8. Suss, M.E and al, *Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?* Energy Environ. Sci., 2015. **8**(8): p. 2296-2319.
9. Shi, K and al, *Supercapacitor devices for energy storage and capacitive dye removal from aqueous solutions*. RSC Adv., 2015. **5**(1): p. 320-327.
10. Anderson M and al, *Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?* Electrochimica Acta, 2010. **55**(12): p. 3845-3856.
11. Grimm J and al, *Review of Electro-assisted methods for water purification*. Desalination, 1998. **115**: p. 285-294.
12. Enric B and al, *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review*. Applied Catalysis B: Environmental 2015. **166-167**: p. 603-643.
13. Gaikwad, M.S and al, *Current Progress of Capacitive Deionization for Removal of Pollutant Ions*. Electrochemical Energy Technology, 2016. **2**(1).
14. Salleh, M.A and al, *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review*. Desalination, 2011. **280**(1-3): p. 1-13.
15. Yagub, M.T and al, *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Adv Colloid Interface Sci, 2014. **209**: p. 172-84.
16. Tan, K.B and al, *Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms*. Separation and Purification Technology, 2015. **150**: p. 229-242.
17. Verma, A.K and al, *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. J Environ Manage, 2012. **93**(1): p. 154-68.
18. Dasgupta, J and al, *Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review*. J Environ Manage, 2015. **147**: p. 55-72.
19. Mahida, V.P and al, *Removal of some most hazardous cationic dyes using novel poly (NIPAAm/AA/N-allylisatin) nanohydrogel*. Arabian Journal of Chemistry, 2014.
20. Hassani, A and al, *Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015.
21. Qiao, H and al, *Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals*. Chemosphere, 2015. **141**: p. 297-303.

## Chapitre I | Etude de l'élimination des polluants organiques (colorants textiles cationiques) par CDI en mode batch (BM CDI)

22. Jeon, B.G and al, *Development of a two-dimensional coupled-implicit numerical tool for the optimal design of CDI electrodes*. Desalination, 2011. **274**(1-3): p. 226-236.
23. Zhao, Y and al, *Optimization of the operational parameters for desalination with response surface methodology during a capacitive deionization process*. Desalination, 2014. **336**: p. 64-71.
24. Jande, Y.A.C. and al, *Modeling the capacitive deionization batch mode operation for desalination*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 3356-3360.
25. Dykstra, J.E and al, *Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization*. Water Res, 2016. **88**: p. 358-370.
26. Sulak, M.T and al, *Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran*. Bioresour Technol, 2007. **98**(13): p. 2590-8.
27. Almeida, C.A.P and al, *Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions*. Desalination, 2010. **264**(3): p. 181-187.
28. Karagozoglu, B and al, *The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies*. J Hazard Mater, 2007. **147**(1-2): p. 297-306.
29. Marczenko, Z., *Spectrophotometric determination of elements*, ed. C. Lelles Horwood, UK, . 1986.
30. Huang, S.Y and al, *Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2014. **278**: p. 8-15.
31. Hou, C.H and al, *A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*. Desalination, 2013. **314**: p. 124-129.
32. Hou, C.H and al, *Application of capacitive deionization technology to the removal of sodium chloride from aqueous solutions*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013. **10**(4): p. 753-760.
33. Liu, Y.X and al, *Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 473-480.
34. Tang, Wand al, *Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization*. Water Res, 2015. **84**: p. 342-9.
35. Marungrueng, K and al, *Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera**. J Environ Manage, 2006. **78**(3): p. 268-74.
36. Delpoux-O.S and al, *The role played by local pH and pore size distribution in the electrochemical regeneration of carbon fabrics loaded with bentazon*. Carbon, 2015. **94**: p. 816-825.
37. Senoussi, H and al, *Feasibility and optimisation of a batch mode capacitive deionization (BM CDI) process for textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from industrial wastewaters*. Journal of Cleaner Production, 2018. **205**: p. 721-727.

**Chapitre II | Etude de  
l'élimination des polluants  
métalliques (Cr (VI)) par CDI  
et IX CDI**

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

### 2.1. INTRODUCTION :

Malgré sa haute toxicité et son impact très négatif sur l'environnement [1, 2], le chrome hexavalent reste très utilisé dans les bains d'électrodéposition de chromage dur et de passivation chromique (chromatation). Contrairement aux cyanures, substitués ou interdits, le chrome hexavalent n'a pas encore d'alternative fiable ; en effet la qualité de ses dépôts, dureté brillance et résistance à la corrosion, est encore très appréciée et irremplaçable. L'industrie des revêtements de chrome dur sera donc un acteur omniprésent dans toutes les stratégies futures de métallisation.

Malheureusement, le Cr (VI), composant essentiel du bain d'électrodéposition, reste donc un défi environnemental. Les eaux résiduaires de ce procédé, bains concentrés usés, économiques et dilués, constituent donc un problème environnemental majeur [3] ; il constituera un sérieux obstacle au succès du chromage dont l'avenir sera donc intimement lié à la protection de l'environnement et plus spécifiquement aux technologies d'élimination du Cr VI.

Les traitements actuels des rejets de Cr VI reposent principalement sur les détoxifications destructives par un agent réducteur chimique (fer ferreux, bisulfite,...), [4], ou par réduction électrochimique en flux continu qui ont été largement utilisées [5, 6]. Cependant, le transfert de la pollution aux boues précipitées et le non-recyclage illustrent les inconvénients de ces méthodes destructives.

Outre ces traitements conventionnels par réduction - précipitation, il existe des solutions de traitement alternatives. Dans les années 1980, de nouvelles idées, concepts et technologies ont vu le jour, basés sur les principes du «zéro rejet», «prévention de la pollution», «réduction des déchets», etc., avec un succès indéniable dans l'industrie du traitement de surface des revêtements métalliques (Cr, Cu, Ni) , Zn ...). Des technologies propres (régénération des bains concentrés usés, recyclage de l'eau et valorisation du chrome hexavalent) ont été également utilisées, principalement les procédés échangeurs d'ions [7], membranaires [8, 9] , électro - membranaires et évaporatifs.. Ces techniques permettent des séparations sélectives et efficaces [10], Elles permettent donc de séparer les impuretés résultant de l'électrolyse, le chrome trivalent et les cations du fer, du Cr (VI). Cependant l'agressivité et la corrosivité du chrome VI constituent un inconvénient; outre cela, la gestion des rejets de métaux concentrés de la

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

régénération des résines, le coût et la complexité des technologies membranaires rendent ces alternatives moins attrayantes..

Ce chapitre propose donc La CDI comme traitement alternatif pour les eaux usées chargées de Cr VI; en effet par sa simplicité et son coût modéré, la CDI pourrait constituer une solution très adaptée. Grâce à l'inertie des électrodes en charbon actif, à la séparation anions-cations, et à la valence extrême du chrome, la CDI pourrait constituer la technique de choix pour récupérer et concentrer ce polluant. Une nouvelle configuration de ce procédé (IX CDI), basée sur l'intercalation d'un lit mélangé de résines échangeuses d'ions, est aussi proposée.

Outre son prometteuse application en dessalement et ses avantages énergétiques présentés dans l'étude bibliographique, la CDI pourrait également être une technologie propre polyvalente pour la prévention de la pollution industrielle. En effet, divers polluants chargés peuvent être éliminés proprement, concentrés, récupérés et recyclés [11-13]; cela constitue l'objet de ce présent travail de recherche qui vise à appliquer les technologies propres (CDI) pour l'élimination du chrome hexavalent où plusieurs travaux ont montré son applicabilité. Farmer et al [14] ont montré que le chrome hexavalent peut être éliminé des eaux souterraines contaminées à l'aide d'une anode d'aérogel de carbone. Afkhami et Conway [15] ont étudié l'adsorption et l'électrosorption du Cr VI et d'autres oxy-anions métalliques, permanganate, ..., à partir d'échantillons d'eau prélevés sur des électrodes en tissu de carbone à grande surface spécifique. Zhang, X.F et al. [16] ont étudié l'élimination électrosorptive du Cr VI à l'aide d'une électrode HPC 3D, obtenant une efficacité d'élimination de 91,5%. Cela a confirmé la faisabilité de l'élimination du chrome hexavalent par CDI. L'élimination du chrome hexavalent par CDI n'est donc pas une découverte nouvelle, mais sa désorption cyclique par inversion de courant était inefficace et restait donc un sérieux inconvénient de la CDI. En effet, la désorption du Cr (VI) et son mécanisme, un sujet d'intérêt actuel, ont également été étudiés ici.

Comme on a vu dans le deuxième chapitre (partie bibliographique), il existe différentes configurations d'amélioration de l'efficacité de la CDI (CDI avec membranes échangeuses d'ions MCDI [17], processus à base d'électrodes de matériaux modifiés et sophistiqués [18], et d'électrodes fluidisées [19]) ont été largement étudiées avec des améliorations sensibles de l'efficacité mais avec des coûts plus élevés, des matériaux sophistiqués et des conceptions compliquées [20, 21]. Cette étude apporte une nouvelle configuration de la CDI, fiable, efficace

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

et économique; elle combine l'échange d'ions (IX) avec la CDI donnant le procédé hybride IX CDI. Ceci est similaire du processus d'électrodésionisation (EDI) [22, 23], largement utilisé pour la déminéralisation des eaux à faible salinité.

La CDI conventionnelle a été simplement modifiée: l'espace central de la cellule, entre les électrodes de charbon actif, a été rempli d'un lit mélangé de résine échangeuse d'ions; ceci visait à réduire sensiblement la résistance électrique de l'espace central de la cellule, comme dans le cas de l'électrodésionisation (EDI) [22]. Malgré sa simplicité, cette configuration était rarement étudiée auparavant. Telle était l'hypothèse et la nouveauté de ces travaux.

Ce travail de recherche vise ainsi deux objectifs principaux ; Le premier consiste à comparer l'efficacité d'élimination du Cr VI par IX CDI, avec la CDI classique et avec l'adsorption sur du charbon actif ordinaire. L'élimination du chrome hexavalent à l'aide de la CDI n'est pas une découverte nouvelle, mais sa désorption cyclique par inversion du courant était inefficace et restait donc un des puzzles de la CDI. Le deuxième objectif de la recherche est donc d'étudier la désorption du Cr (VI) et son mécanisme. Mais avant tout ça, nous étudierons systématiquement l'influence des principaux paramètres de la CDI (pH, tension, débit, concentration...) et leur optimisation en mode batch.

### **2.2. MATERIELS ET METHODES :**

#### **2.2.1. Préparation des solutions :**

- Une solution mère de Cr (VI) (1 g/L) a été préparée par dissolution de 1.41 g de  $K_2Cr_2O_7$  dans 0.25 L d'eau déminéralisée.
- Une solution mère de Pb (II) (1 g/L) a été préparée par dissolution de 0,37 g de  $Pb(SO_4)$  dans 0.25 L d'eau déminéralisée.
- Une solution mère de  $MnO_4^-$  (1 g/L) a été préparée par dissolution de 0,41 g de  $K_2MnO_4$  dans 0.25 L d'eau déminéralisée.

A partir de ces solutions nous préparons des solutions filles à différentes concentrations (10, 20, 50,75 et 100 ppm) par dilution pour faire les essais de CDI et l'analyse par spectrophotométrie.

L'ajustement du pH se fait à l'aide des solutions d'acide sulfurique et hydroxyde de sodium 0.1M.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

### 2.2.2. Préparation du charbon actif :

Le CAG Norit PK 1-3 a été lavé par l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de rinçage ne change pas. Ensuite, le CAG lavé a été séché à 120 °C. Les caractéristiques du CAG sont présentées dans le chapitre I (partie expérimentale) section 2.2.

### 2.2.3. L'analyse :

Les modifications de la conductivité des solutions, au cours du traitement, ont été surveillées en continu à l'aide d'un conductimètre (CDM210 Radiometer Analytical). Le pH a été contrôlé et mesuré par pH-mètre WTW 720.

Les quantités de Cr (VI), Pb (II),  $MnO_4^-$  ont été déterminées par analyse spectrophotométrique visible, à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700 UV-VIS à longueur d'onde 550 nm, 520 nm, et 545 nm, correspondant au maximum d'absorption des ions Cr (VI), Pb (II),  $MnO_4^-$  respectivement. Les concentrations sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage  $A=f(C)$  [24]. Les analyses de Cr (VI), et de Pb (II) ont été confirmées par quelques analyses d'SAA.

Les quantités des polluants adsorbés par unité de masse d'électrode CAG  $q$  (mg / g) et les efficacités d'élimination  $R$  (%) ont été calculées à l'aide de ces équations :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \dots\dots\dots \text{Eq (2.1)}$$

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq (2.2)}$$

- $C_0$  : est la concentration initiale du polluant (mg / L).
- $C$  : est la concentration de polluant dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg / L).
- $V$  : est le volume (L) de la solution traitée.
- $M$  : est la masse d'électrode GAC.

Le balayage en voltamétrie cyclique (VC) a été effectué dans une cellule classique à trois électrodes, dans les mêmes conditions de fonctionnement du procédé CDI. Le potentiostat / galvanostat AutoLAB Metrohm PGSTAT302 avec une vitesse de balayage de 50 mV / s et une

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

plage de potentiel -2 V à +3 V a été utilisé (fig. 4). La capacité spécifique de l'électrode a été calculée à l'aide de l'équation suivante [25]:

$$C_s = \frac{1}{M \cdot \nu} \int_{V_a}^{V_c} I dV \dots\dots\dots \text{Eq (2.3)}$$

- $C_s$  : est la capacité spécifique.
- $I$  : le courant instantané.
- $M$  : la masse de l'électrode de charbon actif.
- $\nu$  : le taux de balayage du potentiel.
- $V_c$  et  $V_a$  représentent les limites de potentiel en haut et bas de la courbe voltamétrique.

### 2.2.4. Description du système CDI en Mode Batch :

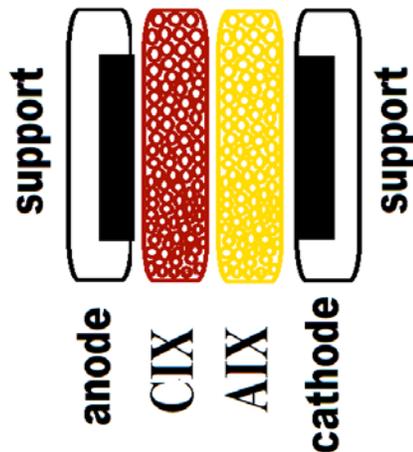
La Fig.1.1 du chapitre I (partie expérimentale) section 2.4 présente la configuration expérimentale de notre travail de recherche

L'élimination du polluant par CDI a été effectuée en appliquant un voltage continu entre les électrodes de CAG à l'aide d'une alimentation en courant continu réglable. Cette tension, notée "V", mesurait la chute de tension totale, y compris les résistances de cellule (entre les deux électrodes) ; ce voltage "V" n'est pas un potentiel électrochimique tel que le potentiel mesuré classiquement par rapport à une électrode de référence.

### 2.2.5. Description de la CDI à échange d'ions (IX CDI) en Mode Batch :

Le but de cette deuxième étape était d'étudier une nouvelle configuration de CDI, appelée CDI à échange d'ions (IX CDI) ; Le compartiment central de la cellule CDI, l'espace entre les électrodes du CAG, constituait la principale résistance électrique de l'empilement CDI. Afin de minimiser la résistance des cellules CDI et d'améliorer l'efficacité de l'élimination des polluants, l'espace central a été rempli d'un lit mélangé de résine, dans une configuration à lit mélangé ordonné, comme on a présenté dans la fig.2.1 ; cette configuration est similaire à l'électrodéionisation (EDI). L'objectif final était la comparaison du comportement et de l'efficacité des 2 configurations (sans et avec les grains de résine).

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI



AIX : résine échangeuse d'anions.

CIX : résine échangeuse de cations

Fig.2.1 : Présentation de la cellule IX CDI.

### **2.3. RESULTATS ET DISCUSSION :**

Dans la première partie on va étudier l'influence des principaux paramètres (pH, débit, voltage appliqué, et concentration) sur l'efficacité d'élimination du chrome hexavalent par CDI. Dans la deuxième partie on a utilisé la nouvelle configuration pour éliminer le Cr (VI), puis on a comparé l'efficacité de traitement par cette configuration avec celle de CDI et l'adsorption ordinaire. Dans la dernière partie on a vérifié la faisabilité de la CDI pour éliminer d'autres polluants (Pb (II) et  $MnO_4^-$ ).

#### **2.3.1. L'influence du pH sur l'élimination du Cr VI par BM CDI :**

Les bains d'électrodéposition de chrome dur sont généralement très acides et très concentrés. Les eaux usées de rinçage résultantes seront également acides. Donc, ce pH acide est-il optimal pour un traitement ultérieur des effluents par CDI ? La littérature ne donne pas de réponses claires [15, 16]. Cependant, les études d'adsorption utilisant le CAG ont confirmé un pH optimal acide (1 à 2) pour l'élimination du Cr VI; cela s'expliquait généralement par le principe du «pH de zéro charge». Cette dernière est liée à la charge de surface du CAG qui est positive à pH acide ( $\leq 4$  à 5), attirant les espèces chromate négatives, et chargée négativement à pH basique, créant des effets répulsifs envers les espèces chromates et réduisant le rendements d'élimination. Le diagramme de spéciation du chrome (fig.2.2) montrait les propriétés acido-basiques explicites d'espèces de chrome hexavalent en fonction des valeurs de pH.  $H_2Cr_2O_7$ ,

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

$\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  étaient les principales espèces présentes. Le principe de « zéro charge » explique-t-il les résultats de CDI présentés à la fig.2.3 a et 2.3 b ? La réponse est non pour diverses raisons...

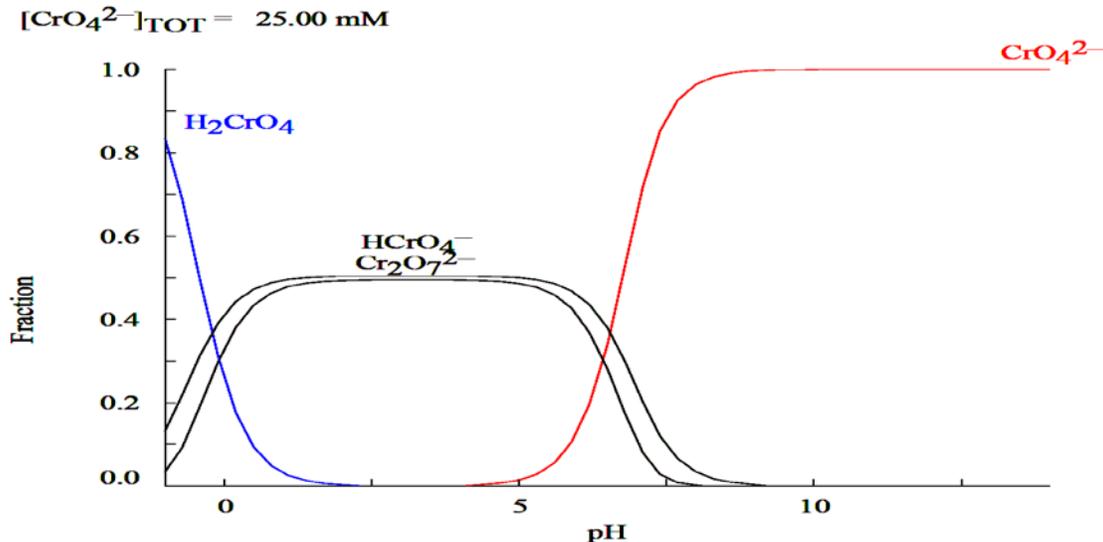
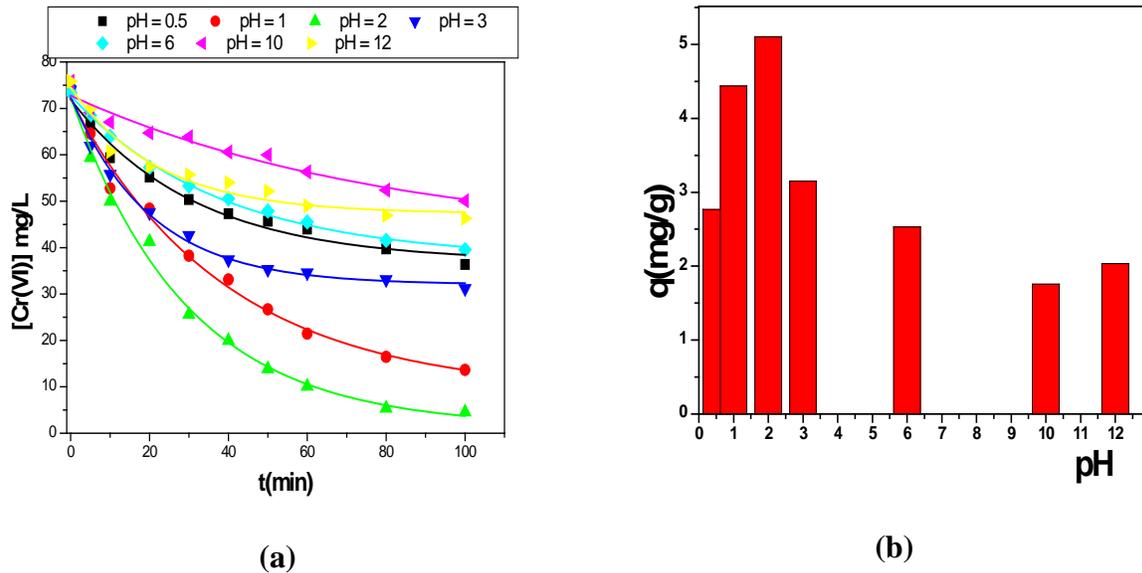


Fig.2.2: Diagramme de spéciation du chrome hexavalent Cr (VI)[26, 27]

Les courbes de concentration en fonction du temps (C - t), présentées dans la fig.2.3, montrent le comportement des espèces de Cr et leur efficacité d'élimination en BM CDI à divers pH (0,5, 1, 2, 3, 6, 10 et 12) ; le pH optimal d'élimination était d'environ 2, ce qui correspond à une efficacité maximale de 95%. À des pH plus élevés, l'efficacité d'élimination diminuait de 95% à 35% à  $\text{pH} \approx 10$ . L'argument « Zéro Charge pH », largement utilisé pour expliquer l'adsorption de Cr VI sur charbon actif non polarisé, ne peut pas être utilisé avec des électrodes polarisées en CDI, pour différentes raisons. Tout d'abord, l'anode de CAG est chargée positivement, ce qui suggère une migration du chromate vers cette électrode positive ; cela suggère également une forte attraction des anions chromate à sa surface et la formation de la double couche électrochimique (EDL). Malheureusement, ces effets n'ont pas du tout été observés dans la gamme de pH 3 - 12, ce qui a nécessité des arguments plus convaincants pour expliquer ces faibles rendements. Il est bien établi que l'adsorption du Cr VI sur du CAG ordinaire est plus élevée dans l'intervalle de pH 1 - 2 ; ceci suggère une interaction hydrophobe GAC - Cr (VI) ; en effet, à ces pH bas, les espèces de Cr dominantes sont les espèces  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  /  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  neutres (diagramme de la fig.2.2) et probablement hydrophobes

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI



**Fig.2.3 : Influence du pH sur : (a) les courbes de concentration en fonction du temps et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI. Conditions Initial:  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 75 \text{ mg/L}$ ;  $Q = 10 \text{ mL/min}$ ;  $V = 1 \text{ V}$ ; et  $\text{pH} = 0.5 - 12$ .**

Cette nouvelle explication et hypothèse ne concorde pas bien avec la théorie de la charge de surface, mais elle semble concorder avec les résultats de CDI (fig.2.3 a et 2.3 b). En effet, ces derniers ont montré une efficacité d'élimination maximale à pH 2, ce pH est mesuré dans la solution, mais une meilleure compréhension du mécanisme d'élimination des espèces de Cr est nécessaire pour estimer les changements de pH et de voltage à la surface de l'anode CAG. Le voltage appliquée est de 1,0 volt ; combinés à un pH bas, ce voltage permettait une bonne conductivité de la solution et des courants de migration élevés, mais aussi des réactions anodiques faradiques possibles ; en effet, des phénomènes électrochimiques sont attendus pour le dégagement de  $\text{O}_2$  anodique et, par conséquent, pour un pH interfacial inférieur ( $\leq 2$ ). En raison du faible pH de la surface anodique, cela permet la formation simultanée de  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (voir fig.2.2) et l'adsorption à l'interface hydrophobe de CAG.

En résumé, ces travaux de recherche proposent un nouveau mécanisme d'élimination du Cr (VI) par BM CDI ; il s'explique par des réactions faradiques anodiques interfaciales (dégagement d' $\text{O}_2$ ) accompagnées d'une diminution du pH ( $\leq 2$ ), justifiant la formation des molécules neutres,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  et  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  et leur adsorption hydrophobe. Cette nouvelle hypothèse sera vérifiée, dans le paragraphe (3.6), par les expériences de régénération utilisant l'inversion de

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

courant ; en effet, cette dernière ne peut pas régénérer la surface anodique justifiant le caractère neutre de l'adsorbat.

### 2.3.2. L'influence du débit Q sur l'élimination du Cr (VI) par BM CDI :

Contrairement à une étude précédente [28], dans laquelle le débit n'avait aucun effet, la Fig.2.4 a montré les effets du débit sur l'élimination du Cr (VI); ces courbes C - t ont été tracées à tension constante (1,0 V) et un pH optimal (2,0). En effet, la fig.2.4 b a mis en évidence la capacité d'élimination du Cr (VI) en régime stationnaire après équilibre ; l'élimination a augmenté avec l'augmentation du débit jusqu'à atteindre une valeur seuil et optimale du débit (10 ml / min), correspondant à une efficacité maximale d'élimination du chrome hexavalent (90%). La différence avec [28] pourrait s'expliquer par la conception de la cellule et le régime d'écoulement; dans cette étude, la solution traitée a traversé les électrodes de CAG, justifiant l'influence du régime d'écoulement. Des études antérieures sur des processus électrochimiques similaires avec des électrodes en milieu granulaire ont confirmé ce comportement et le débit optimal [29], ce qui peut s'expliquer par des considérations d'hydrodynamique telles que la couche limite, la cinétique de transfert de masse en électrochimie.

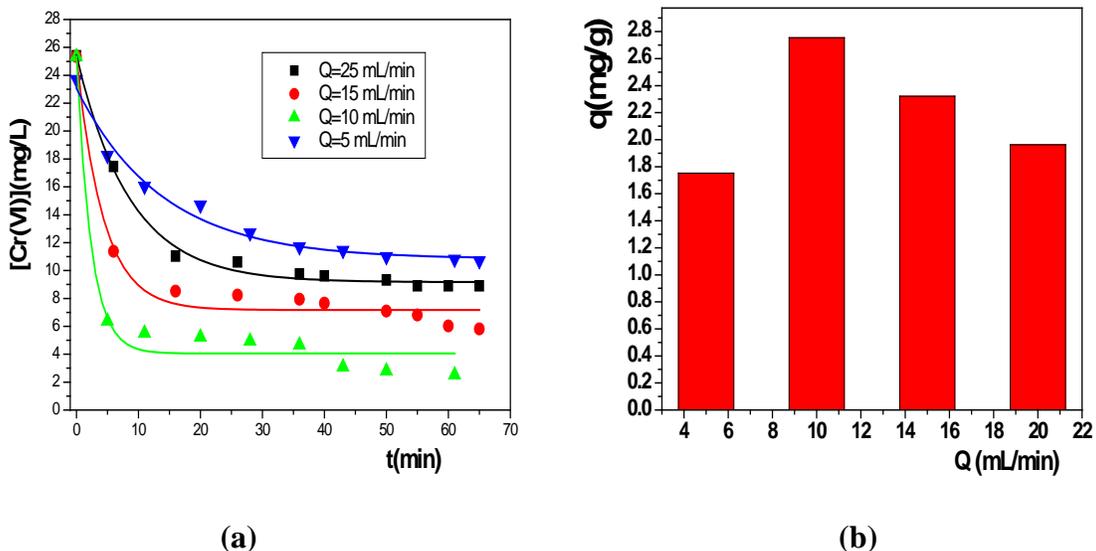


Fig.2.4 : influence du débit sur : (a) les courbes de concentration - temps et (b): l'efficacité de l'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI  
Conditions Initial :  $[Cr(VI)]_0 = 25\text{mg/L}$  ;  $\text{pH} = 2$  ;  $V=1.0\text{ V}$  et débit  $Q = 5, 10, \text{ et } 25\text{ mL/min}$ .

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

### 2.3.3. L'influence du voltage appliqué V sur l'élimination du Cr (VI) par BM CDI :

La Fig.2.5 a présenté les courbes de concentration- temps de Cr (VI) en circuit fermé et sous différents voltages (0,0–3 V). Le pH de la solution étudiée (63 mg / L) était de 2,0. Les rendements d'élimination du Cr (VI), à différentes tensions, sont présentés à la Fig.2.5. b. Les valeurs de pH sont restées stables (entre 2 et 2,5), évitant toute précipitation. À 0,0 V, adsorption ordinaire, une capacité d'élimination de 2,25 mg / g a été atteinte après 100 min. La polarisation progressive des électrodes de CAG, de 0 vers 2,5 V, a montré d'excellentes efficacités d'élimination, de 2,25 à 4,58 mg / g à une tension optimale de 1,6 V (fig.2.5 b).

Le diagramme E – pH de Pourbaix pour les espèces du chrome (Fig.2.6) indique les différents états d'oxydation et les formes chimiques qui existent dans les plages de voltage et de pH étudiées. Ce diagramme peut aider à une meilleure compréhension du comportement du Cr VI lors des essais de CDI et peut aider à élucider les résultats anormaux et déroutants tels que les mécanismes de de désorption. Le chrome hexavalent existe principalement sous forme d'acide chromique ( $H_2CrO_4$ ), d'ion chromate d'hydrogène ( $HCrO_4^-$ ) et d'ion chromate ( $CrO_4^{2-}$ ), en fonction du pH. Le Cr (VI) est l'état d'oxydation le plus élevé du chrome, il ne pourrait être plus oxydé (fig.2.6). Les ions Cr (VI) ont été déplacés vers l'anode par une force d'électro-migration, où ils ont été absorbés et accumulés à la surface du CAG.

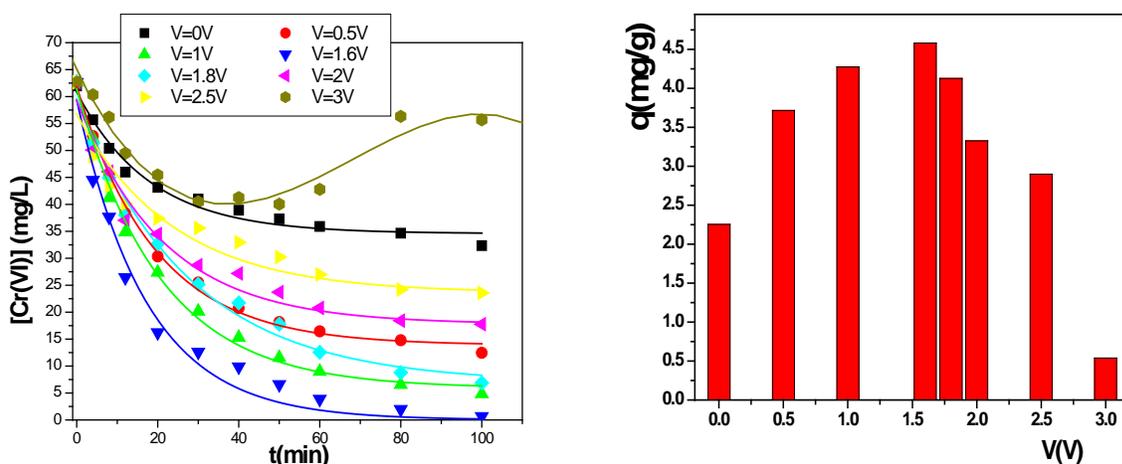


Fig2.5 : influence de la tension appliquée sur : (a) les courbes de concentration - temps, et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI.

Conditions Initial :  $[Cr(VI)]_0 = 63 \text{ mg/L}$ ; pH= 2; Q= 10 mL/min; voltage appliqué de 0 vers 3 V

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

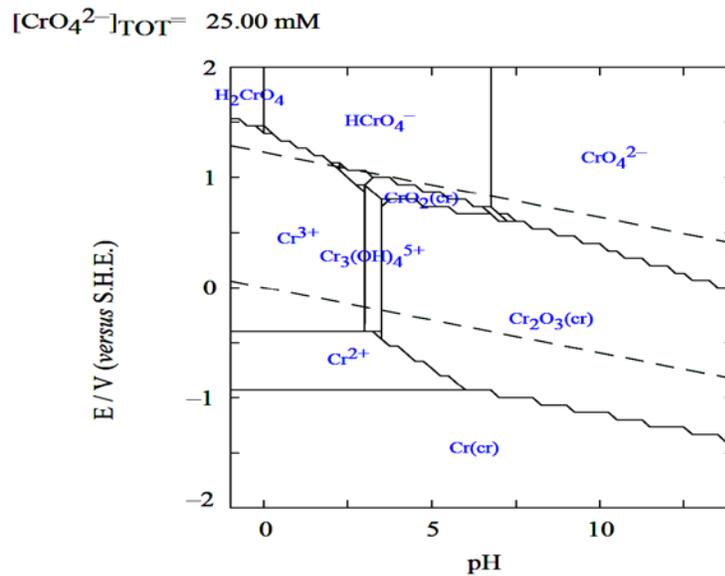


Fig.2.6: Diagramme E – pH pour le chrome par le programmes HYDRA et MEDUSA [26, 27]

Le voltamogramme cyclique (fig.2.7) ne montre aucun pic d'oxydation ni de réduction. En outre, il présentait une capacitance spécifique des électrodes de CAG, 882,35 mF / g. Par conséquent, les performances du condensateur électrique à double couche constituée d'électrodes CAG pourraient être améliorées, ce qui se traduirait par une plus grande capacité d'élimination du Cr (VI).

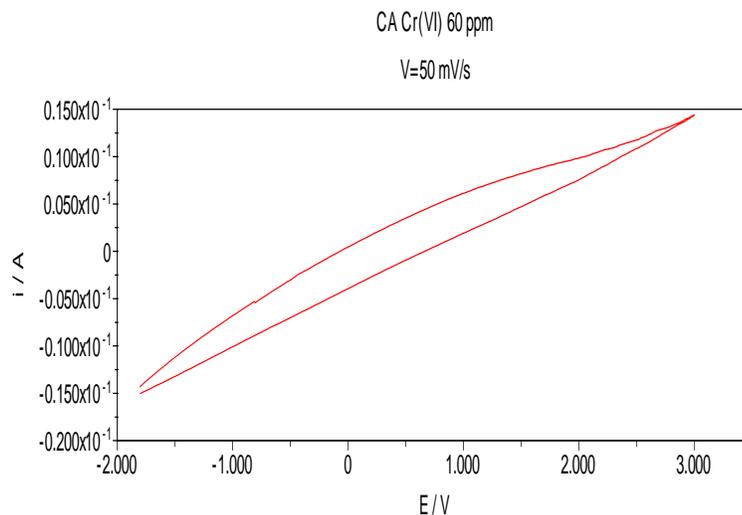


Fig.2.7. Voltamogramme cyclique pour le CAG : dans une solution de 65 mg / L de Cr (VI) acidifiée par de l'acide sulfurique (pH = 2). Une vitesse de balayage de 50 mV / s a été utilisée.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

La tension optimale de 1,6 V n'est pas mesurée par rapport à une électrode de référence; Cette valeur mesurait la chute de tension totale cathode – anode correspondant aux potentiels absolus symétriques: - 0,8 V sur la cathode et + 0,8 sur l'anode; Ces valeurs, inférieures à + 1,23 V le seuil maximal accepté pour les applications de CDI, expliquent la stabilité du pH interfacial et l'absence de toute dissociation de l'eau [16].

L'efficacité des cellules diminuait à des voltage plus élevés; cela pourrait s'expliquer par des réactions faradiques [30]. En effet, la production anodique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sa réaction avec le chrome hexavalent peuvent expliquer la baisse d'efficacité.

### 2.3.4. L'influence de la concentration initiale sur l'élimination du Cr (VI) :

L'adsorption conventionnelle sur charbon actif a toujours été modélisée par les équations d'isothermes de Langmuir et Freundlich; il y a eu des études spécifiques sur l'adsorption du Cr (VI), mais l'effet de la polarisation et du voltage sur le charbon actif, utilisé comme électrode, n'a pas été suffisamment étudié. Les essais suivants décriront donc la capacité d'élimination  $q$  (mg / g) du CAG lorsqu'il est polarisé et utilisé comme électrode CDI. Afin de vérifier l'applicabilité des équations isothermes aux systèmes CDI, les effets de la concentration initiale sur l'efficacité d'élimination du Cr (VI) par BM CDI, à un pH optimal (2,0), un débit (10 mL / min) et un voltage (1,6 V), ont été systématiquement étudiés ici ; on a étudié aussi les effets de la concentration initiale sur l'efficacité d'élimination du Cr (VI) par l'adsorption conventionnelle.

Afin de simuler les eaux usées de l'industrie des traitements de surfaces métalliques, les concentrations de Cr (VI) ont été variées de 10 à 100 mg / L. Cet intervalle de concentration correspond aux eaux usées de rinçage réelles, juste après le bain d'électrodéposition de Cr. Les figures 2.8 a et 2.8 b montrent une augmentation de la capacité d'élimination du Cr (VI) par BM CDI (de 0,7 à 8,3 mg / g) avec l'augmentation de la concentration (de 10 à 120 mg/L). Les figures 2.9 a et 2.9 b montrent une augmentation de la capacité d'élimination du Cr (VI) par L'adsorption conventionnelle, mais avec une efficacité moindre que celle de la CDI (de 0,23 à 4.96 mg / g) avec l'augmentation de la concentration (de 10 à 160 mg/L).

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

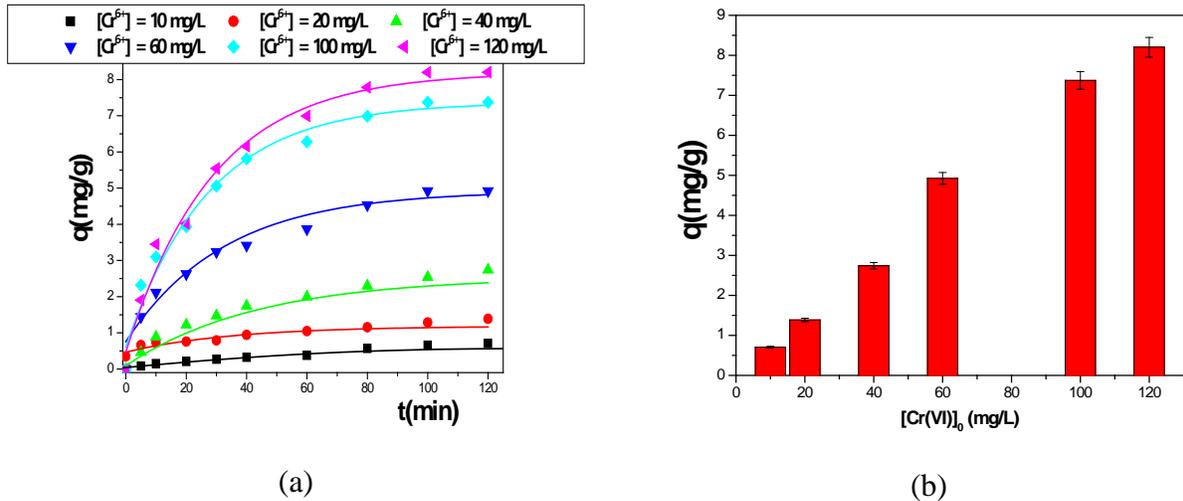


Fig.2.8: influence de la concentration sur: (a) les courbes de capacité de Cr (VI)  $q$  - temps et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais de BM CDI.

Conditions Initial:  $[Cr(VI)]_0$  de 10 vers 120 mg/L; pH = 2; U = 1.6 V; et Q = 10 mL/min

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont fondamentales pour examiner le mécanisme d'élimination du Cr (VI) par adsorption conventionnelle, ou sur les électrodes de charbon actif. En effet, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été testés sur des données d'équilibre de la fig.2.10.

Les figures 2.10 a et 2.10 b ont respectivement confirmé l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour les électrodes à charbon actif non polarisées et polarisées, permettant la détermination des paramètres d'isothermes ; Le tableau.2.1 présente ces valeurs.

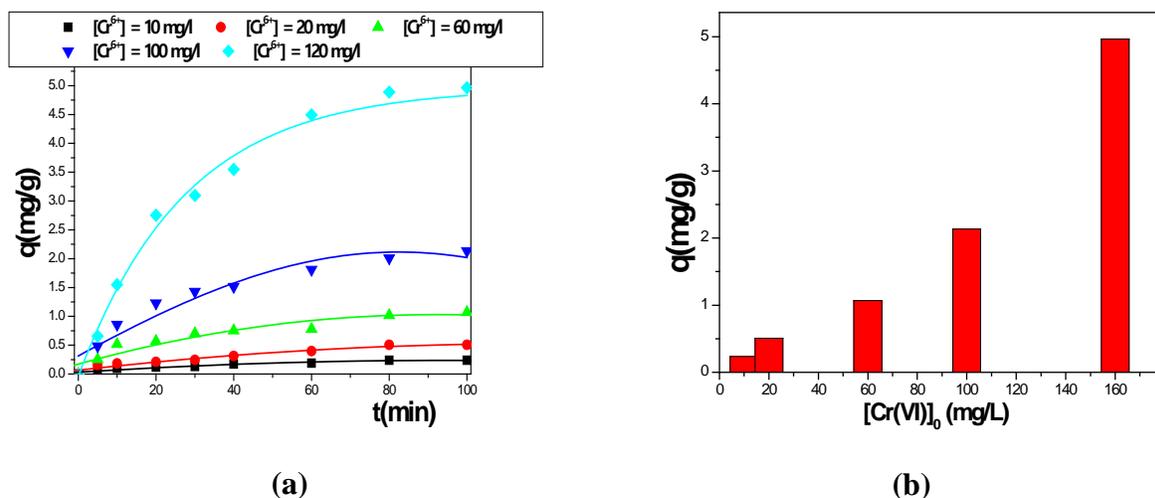


Fig.2.9: influence de la concentration sur: (a) les courbes de capacité de Cr (VI)  $q$  - temps et (b) la capacité d'élimination du Cr (VI) au cours des essais d'adsorption conventionnelle.

Conditions Initial:  $[Cr(VI)]_0$  de 10 vers 120 mg/L; pH = 2; et Q = 10 mL/min

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

En évaluant les deux coefficients de corrélation, il est clair que le modèle de Langmuir correspond mieux aux données expérimentales que le modèle de Freundlich. De plus, la valeur  $K_L$  était très proche du zéro, ce qui indique l'adsorption irréversible du Cr (VI) sur les électrodes à charbon actif, d'où une interaction assez forte entre les espèces de chrome et la surface du carbone.

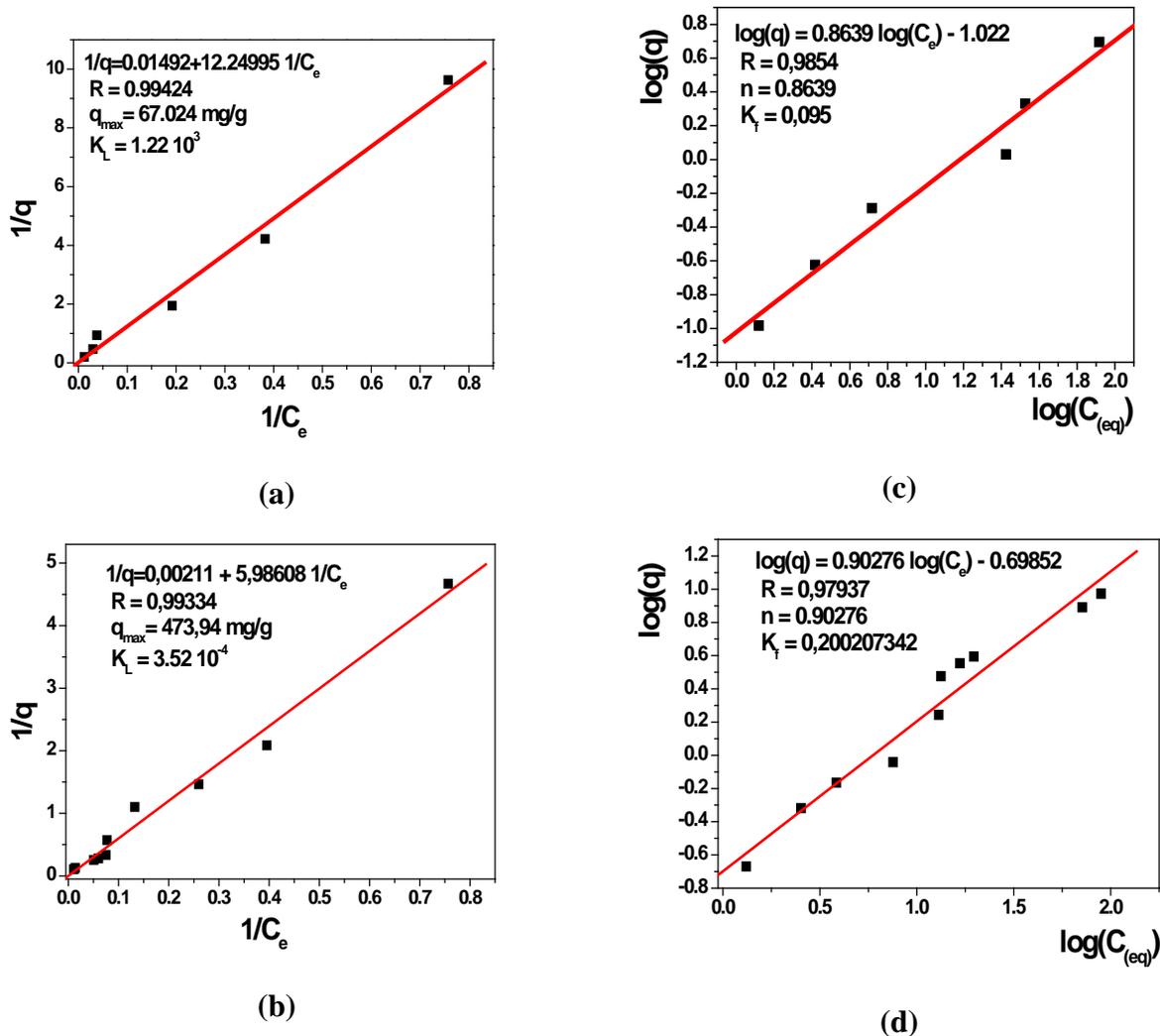


Fig.2.10: Les isothermes d'adsorption (a) et d'électrosorption (b), et les modèles isothermes de Freundlich d'adsorption (c) et d'électrosorption (d)

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

Tableau 2.1: Constantes du modèle d'isotherme pour l'élimination du Cr (VI).

Modèles d'isothermes	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R	n	K <sub>f</sub>	R
<b>BM-CDI</b>	493.94	$3.52 \times 10^{-4}$	0.9933	0.903	0.20	0.9703
<b>adsorption</b>	67.024	$1.22 \times 10^3$	0.99424	0.8639	0.095	

Les principaux résultats de cette étude montrent l'applicabilité des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption et l'électrosorption du chrome hexavalent sur le CAG dans la BM CDI. Ces dernières sont résumées dans le tableau.2.1 qui montre clairement les capacités de stockage de CAG Q<sub>m</sub> pour l'adsorption (67,024 mg / g) et l'électrosorption (493,94 mg / g). La comparaison adsorption - électrosorption a montré les propriétés capacitatives remarquables du CAG dont la capacité est passée de 67 à 493 mg / g, augmentant de 735%. La section suivante présente l'amélioration de CDI par échange d'ions (IX CDI).

### 2.3.5. Comparaison adsorption / CDI et BM-CDI améliorée par IX

Cette section présente une configuration de CDI assez nouvelle, la CDI couplée à l'échange d'ions IX; En effet, la combinaison IX - CDI est rarement étudiée auparavant. Afin d'évaluer ce procédé IX CDI, il a été comparé à une adsorption ordinaire sur CAG et à la BM CDI classique, en conservant la même cellule et les mêmes paramètres optimisés pour la CDI (pH = 2; débit Q = 10 mL / min et V = 1,6 Volts).

La figure 11 (a) présente la comparaison des courbes C - t et les capacités d'élimination q pour l'adsorption sur CA, la BM CDI ordinaire et l'IX CDI; La fig.2.11 a montré l'ordre d'efficacité de l'élimination : IX CDI ≥ BM CDI ≥ Adsorption sur CA. La concentration en Cr (VI) est passée de 240 à 172 mg / L pour l'adsorption (cellule CDI en mode batch sans polarisation), de 240 à 85,45 mg / L pour la BM-CDI (cellule CDI en mode batch avec polarisation de 1,6 V) et de 240 à 18,73 mg / L pour le IX-CDI (Cellule CDI en mode batch avec polarisation et intercalation de résines).

La comparaison des trois configurations, présentée à la fig.2.11 (b), montre des résultats remarquables ; en effet, en ce qui concerne l'EDI, l'introduction de résine échangeuse d'ion (IX) a considérablement amélioré l'efficacité de la BM CDI, qui est passée de 5,0 mg / g pour l'adsorption à 10,95 mg / g pour la BM-CDI et a finalement atteint 16,3 mg / g pour le IX CDI.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

Le lit de résine échangeuse d'ion mixte avec une configuration ordonnée, a considérablement réduit la résistance électrique de la cellule CDI, en particulier du compartiment central, et a augmenté la mobilité ionique dans le milieu échangeur "pris en sandwich" [22].

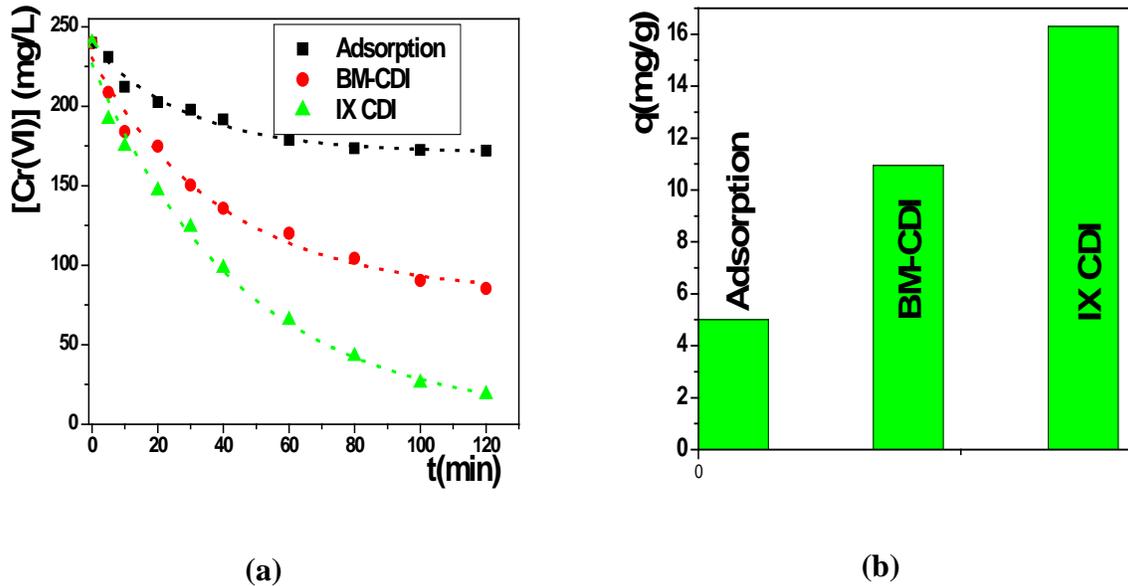


Fig.2.11: Comparaison des courbes (a) de concentration en fonction du temps et (b) des capacités d'élimination du Cr (VI) au cours de l'adsorption, BM-CDI et IX-CDI du Cr(VI).

Le tableau suivant compare nos résultats actuels aux données de la littérature.

Table.2.2: comparaison des quantités maximales adsorbées ( $q_{max}$ ) des Cr (VI) par adsorption / électrosorption

<i>Adsorbants</i>	<i>processus</i>	<i>d'temps d'équilibre</i>	<i>q<sub>max</sub> (mg/g)</i>	<i>références</i>
GAC (Norit PK 1-3)	<i>Adsorption</i>	120	67.02	<i>This research</i>
Coque De Café		150	52.6	[31]
CA préparé à partir de pelures de pomme		300	36.01	[32]
GAC (Norit PK 1-3)	<i>BM-CDI</i>	120	493.94	<i>This research</i>
GAC (Norit PK 1-3)	<i>IX CDI</i>	120	1187.31	<i>This research</i>

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

### 2.3.6. Régénération des électrodes de charbon actif granulée

La régénération des électrodes de CAG par inversion du courant est l'un des principaux atouts du processus de dessalement par CDI ; Contrairement au NaCl, ce procédé est malheureusement inefficace pour la désorption du chrome hexavalent (fig.2.12 a). Une meilleure connaissance et compréhension du mécanisme d'électrosorption du CrVI et sa spéciation à l'interface anodique pourraient aider à concevoir une régénération adaptée aux électrodes. Outre les propriétés du charbon actif (structure, porosité, taille des pores...), la chimie et l'électrochimie en solution de Cr (VI) et au niveau des interfaces des électrodes pourraient aider à expliquer l'inefficacité de l'électro-désorption.

Une discussion précédente sur les effets du pH permet de démontrer la formation simultanée de  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  /  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  et son adsorption à l'interface hydrophobe du CAG. Cette explication peut justifier l'inefficacité de l'inversion de courant due à la charge neutre de  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  qui ne peut pas être retirée électriquement de la surface anodique ou cathodique de la cellule CDI. L'inversion de courant transforme l'anode en une cathode chargée négativement ; ce dernier favorise la réduction électrochimique de l'acide chromique en chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  qui reste attiré à la surface de l'électrode en évitant toute régénération. Ces résultats suggèrent la conception d'une méthode de régénération différente. Ce mécanisme d'électrosorption des molécules neutres d'acide chromique suggérait une simple neutralisation par NaOH comme méthode de régénération; en effet, l'étude de désorption a été réalisée avec une solution de NaOH 1,0 M comme agent de désorption. Le pourcentage de désorption de 97,38 a été obtenu pour les électrodes à charbon actif chargées en Cr (VI) (fig.2.12). Par conséquent, les électrodes peuvent être régénérées efficacement et peuvent être soumises à plusieurs recyclages successifs.

La régénération totale de Cr (VI) et la couleur jaune de la solution après désorption (couleur des ions chromates en milieu basique) montrent que le Cr (VI) s'accumule sur les électrodes de CAG en tant qu'espèce neutre acide.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

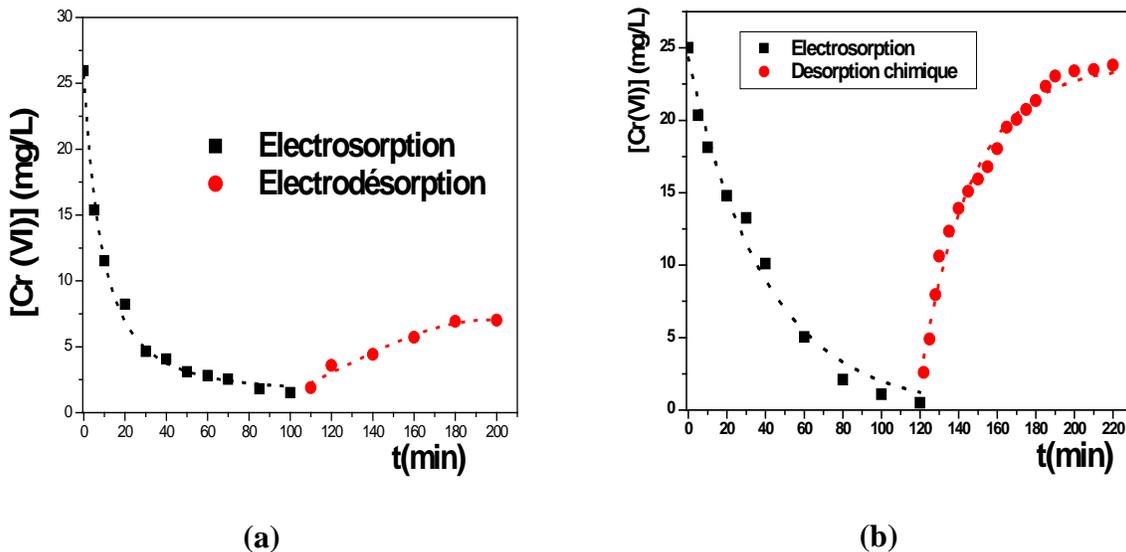


Fig.2.12: L'élimination du Cr (VI) par BM CDI et la régénération des électrodes GAC par : inversion de courant et (b) par régénération chimique (NaOH 1M)

### 2.3.7. Faisabilité de la CDI pour éliminer d'autres polluants inorganiques :

Dans cette partie on a vérifié la faisabilité de la CDI pour éliminer le permanganate  $MnO_4^-$  et le plomb Pb (II)

### 2.3.8. Élimination du permanganate par BM CDI :

Le permanganate  $MnO_4^-$  est un oxy-anions qui ont des propriétés électrochimiques similaires au Cr (VI); ils ont l'état d'oxydation le plus élevé (fig.2.13), et ainsi ils peuvent être électrosorbés sur l'anode du CAG sans réagir.

On a étudié l'influence du pH sur l'élimination du permanganate par BM CDI dans les mêmes conditions d'élimination que le Cr(VI): voltage (1.6 V), débit (10 ml/min), et de concentration initiale (25 mg/L). La fig.2.14 présente l'influence du pH sur l'efficacité d'électrosorption de  $MnO_4^-$  sur l'anode de CAG. Les résultats montrent une bonne efficacité d'élimination de  $MnO_4^-$  (86 %), mais un faible effet du pH sur cette élimination, par contre le pH influence fortement sur l'élimination de Cr (VI). On pourrait expliquer cette différence de comportement par la spéciation des éléments, où le chrome hexavalent existe principalement sous forme de  $H_2CrO_4$ ,  $HCrO_4^-$  et  $CrO_4^{2-}$  en fonction du pH, mais la seule forme de Mn (VII)

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

est le  $MnO_4^-$  sans aucune espèce neutre. Notons que la comparaison des oxyanions a déjà été étudiée antérieurement [15] et a montré des différences que pourraient expliquer notre approche.

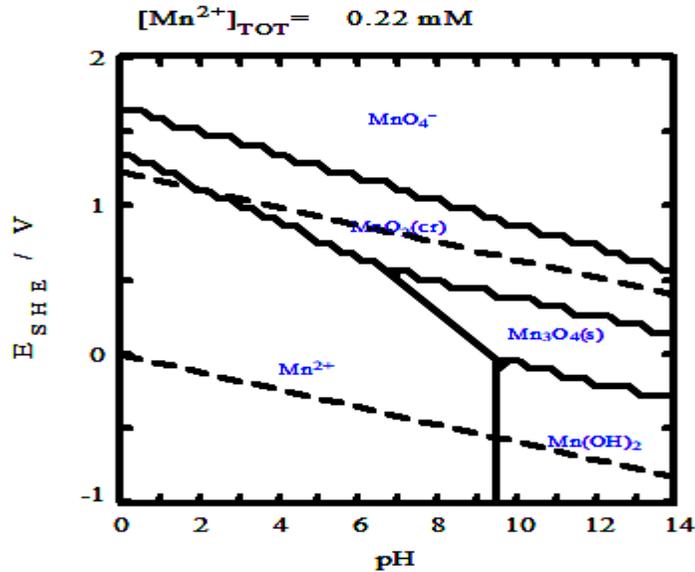


Fig.2.13: Diagramme E – pH pour le manganèse par le programmes HYDRA et MEDUSA

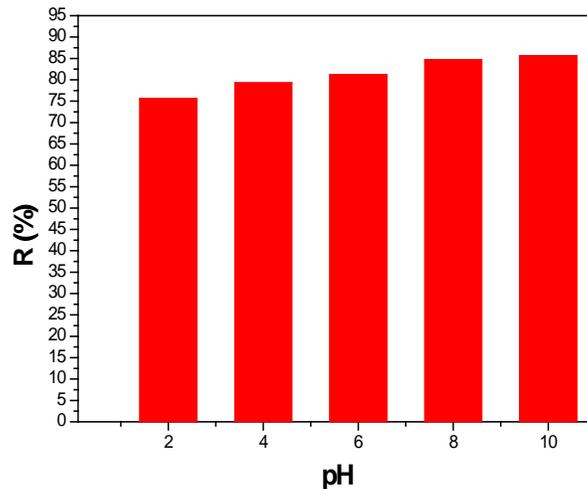


Fig.2.14: Influence du pH sur l'efficacité d'élimination de  $MnO_4^-$  par BM CDI

### 2.3.9. Elimination de plomb par BM CDI :

Dans le cas de l'élimination du plomb par BM CDI, il faut travailler à pH acide ( $<6$ ) pour éviter la précipitation du Pb (II) sous forme de  $Pb(OH)_2$ , et dans un voltage ( $0.2 < V < 1.6$ ) pour éviter l'oxydation du Pb (II) à Pb (IV) sur l'anode et leur réduction sur la cathode; le diagramme E – pH de Pourbaix du plomb (fig.2.15) le justifie.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

Les résultats de l'essai de l'élimination du Pb (II) à pH = 3, voltage 1V (-0.5V à +0.6V), et débit (10 ML/min), montrent une bonne efficacité d'élimination de Pb (II) (18.6 mg/g).

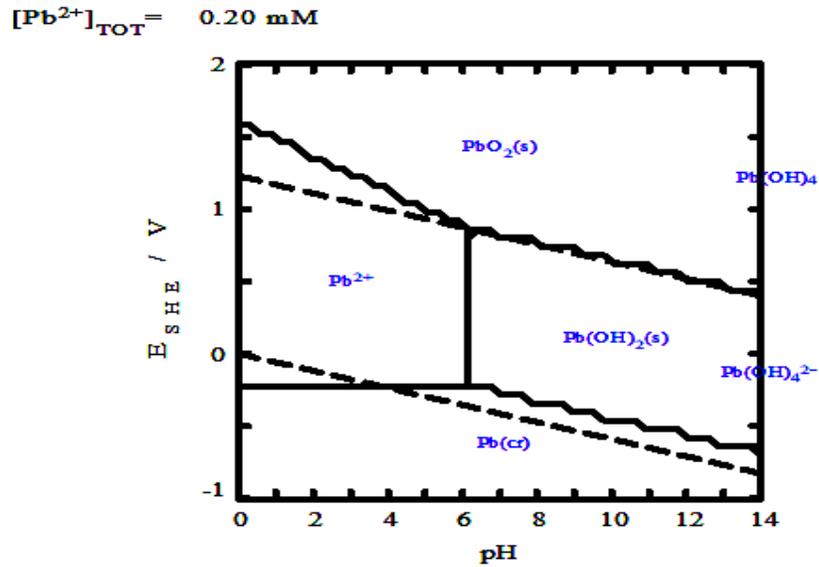


Fig.2.15: Diagramme E – pH pour le Plomb par le programmes HYDRA et MEDUSA

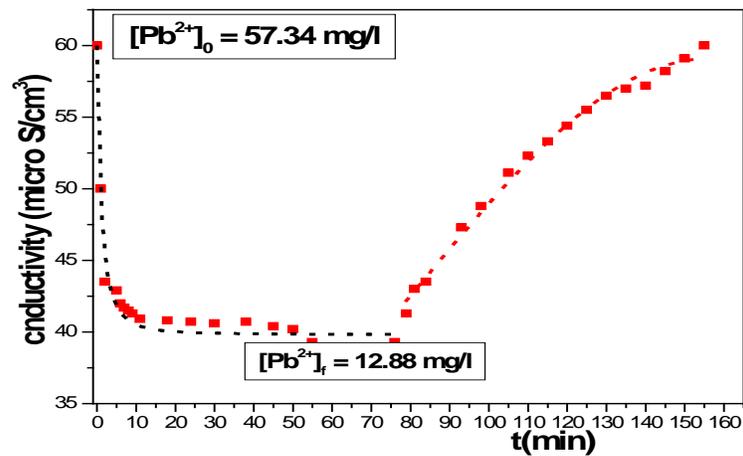


Fig.2.16: La courbe conductivité – temps lors de l'électrosorption et l'électrodésorption du Pb(II) par BM CDI

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

### 2.4. CONCLUSION :

Ces travaux de recherche ont porté sur une nouvelle configuration de la CDI, appelée CDI à échange d'ions (IX CDI) ; l'espace central de la cellule conventionnelle de CDI a été rempli d'un lit mélangé des résines échangeuses, de la même manière qu'en électrodéionisation (EDI). Des électrodes en charbon actif granulé et des pilotes CDI et IX CDI sans membrane ont été utilisés.

Cette cellule IX CDI a été testée sur des solutions de chrome hexavalent pour la prévention de la pollution industrielle. Une excellente efficacité (plus de 99%) a été le principal résultat de cette recherche, pour les deux études de cas; la synergie charbon actif - IX - Electrosorption était remarquable. En effet, l'efficacité d'élimination de CrVI est passée de 11 mg / g, avec la CDI, à 16 mg / g, avec l'IX CDI.

Les effets des paramètres de fonctionnement de la CDI et IX CDI sur les performances des cellules ont été systématiquement étudiés et optimisés donnant: pH = 2, débit Q = 10 mL /min, voltage V = 1,6 V) ; En outre, le problème bien connu de la difficulté de régénération du Cr VI (électrodesorption anodique difficile) a été résolu chimiquement et expliqué par les propriétés redox du Cr VI.

l'IX CDI présentait ainsi des avantages remarquables pour la déminéralisation et les polluants chargés dans les effluents industriels dilués.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

### 2.5. Références :

1. Mishra, A.K and al, *Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, Channa punctatus (Bloch)*. Environ Toxicol Pharmacol, 2008. **26**(2): p. 136-41.
2. Tseng, C.H and al, *Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan*. Journal of Cleaner Production, 2018. **172**: p. 819-826.
3. Sinha, V and al, *Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview*. J Environ Manage, 2018. **206**: p. 715-730.
4. Ramakrishnaiah C.R and al, *Hexavalent chromium removal from industrial wastewater by chemical precipitation method*. International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), 2012. **2**(2): p. 599-603.
5. Xiaohong F and al, Fenglin Yang, *Electrochemical Reduction of Hexavalent Chromium on Two-step Electrosynthesized One-dimensional Polyaniline Nanowire*. International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2012. **7**: p. 11847 - 11858.
6. Wang, G and al, *Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr(VI)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells*. Biotechnology Letters, 2008. **30**(11): p. 1959-1966.
7. S R Kuchekar and al, *Removal of hexavalent chromium from industrial effluents by natural ion exchanger*. Indian Journal of Chemical Technology, 2014. **21**: p. 338-344.
8. Pavel K and al, *Chromium Removal from Wastewater by Reverse Osmosis*. Wseas transactions on environment and development, 2014. **10**.
9. Aroua, M.K and al, *Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**(3): p. 752-758.
10. Kumar, R.G and al, *Recovery and reuse of hexavalent chromium from aqueous solutions by a hybrid technique of electrodialysis and ion exchange*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2010. **27**(01): p. 71 - 78.
11. Garcia-Q and al, *On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization*. Desalination and Water Treatment, 2014. **57**(5): p. 2315-2324.
12. Gaikwad, M.S and al, *Current Progress of Capacitive Deionization for Removal of Pollutant Ions*. Electrochemical Energy Technology, 2016. **2**(1).
13. Huyskens, C., J and al, *Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions*. Desalination, 2013. **328**: p. 8-16.
14. Farmer J. C and al, *Electrosorption Of Chromium Ions On Carbon Aerogel Electrodes as a Means of Remediating Ground Water*. A CS Energy, 1996. **960137**(1).
15. Afkhami, A and al, *Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth*. J Colloid Interface Sci, 2002. **251**(2): p. 248-55.
16. Zhang, X.F and al, *Three-dimensional honeycomb-like porous carbon derived from corncob for the removal of heavy metals from water by capacitive deionization*. RSC Advances, 2018. **8**(3): p. 1159-1167.
17. Junjun C and al, *Application of anion exchange membrane and the effect of its properties on asymmetric membrane capacitive deionization*. Separation and Purification Technology, 2018. **SEPPUR 14717**.
18. Katarzyna S and al, *Carbon paste electrodes modified with various carbonaceous materials for the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by differential pulse voltammetry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **766** p. 8-15.

## Chapitre II | Etude de l'élimination des polluants métalliques (Cr (VI)) par CDI et IX CDI

19. Guyes, E.N and al, *A one-dimensional model for water desalination by flow-through electrode capacitive deionization*. Desalination, 2017. **415**: p. 8-13.
20. Fritz, P.A and al, *Exergy analysis of membrane capacitive deionization (MCDI)*. Desalination, 2018.
21. Oladunni, J and al, *A Comprehensive Review on Recently developed Carbon based nanocomposites for Capacitive Deionization: From Theory to Practice*. Separation and Purification Technology, 2018.
22. Lakehal, A and al, *Optimization of the electrodeionization process: comparison of different resin bed configurations*. Desalination and Water Treatment, 2017. **86**: p. 96-101.
23. Bouhidel, K.E and al, *The prevention of the concentration polarization and the water dissociation in electrodeionization by an amphoteric salt  $NH_4CH_3COO$* . Desalination, 2006. **200**(1-3): p. 627-628.
24. Marczenko, Z., *Spectrophotometric determination of elements*, ed. C. Lelles Horwood, UK, . 1986.
25. Huang, S.Y and al, *Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2014. **278**: p. 8-15.
26. Puigdomenech, I and al, *Hydra-Medusa: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, , 2001.
27. Rana, P and al, *Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes*. Water Res, 2004. **38**(12): p. 2811-20.
28. Tang, W and al, *Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization*. Water Res, 2015. **84**: p. 342-9.
29. Faulkner, A.J.B.L.R, *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, INC. New Yorke Chichester • Weinheim. Brisbane e Singapore e Toronto, 1980.
30. He, D and al, *Faradaic Reactions in Water Desalination by Batch-Mode Capacitive Deionization*. Environmental Science & Technology Letters, 2016. **3**(5): p. 222-226.
31. Berihun, D and al, *Removal of Chromium from Industrial Wastewater by Adsorption Using Coffee Husk*. Journal of Material Science & Engineering, 2017. **06**(02).
32. Enniya, I and al, *Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2018. **7**: p. 9-16.

**Chapitre III | Etude de  
l'élimination des sels par CDI/  
IX CDI - modèle  
thermodynamique pour les  
isothermes d'électrosorption,  
l'équation de voltage -  
Freundlich**

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

## 1. INTRODUCTION :

Les technologies de dessalement ont sérieusement contribué à accroître l'approvisionnement en eau potable dans le monde, particulièrement dans les régions côtières arides ou semi – arides telles le Moyen – Orient, le bassin méditerranéen, le sud et l'ouest des Etats-Unis, l'Australie,... L'Algérie, qui dispose de la plus grande station d'osmose inverse au monde (El Magtaa avec une capacité de 500000 m<sup>3</sup>/j) en est un exemple. Les procédés thermiques (MSF) et membranaires (OI) se partagent le marché mondial et sont les plus utilisés [1]; cependant ces méthodes nécessitent d'énormes quantités d'énergie [2, 3]. Le coût et la consommation d'énergie restent élevés, malgré des progrès indéniables dans la maîtrise des coûts et de l'optimisation énergétique; cela limite leur usage aux pays riches avec une main d'œuvre qualifiée et prive les pays arides et pauvres, tel le Sahel africain et d'autres régions sahariennes riches en eaux saumâtres et bien ensoleillées, de profiter de ces progrès. Le besoin de trouver des technologies concurrentielles, moins coûteuses et plus sobres énergétiquement, est devenu impératif pour répondre au déficit d'eau et à l'accroissement galopant de la population mondiale. L'avènement des énergies renouvelables et, surtout, l'émergence d'une nouvelle technologie de dessalement très prometteuse appelée CDI (Capacitive DeIonisation) [4], pourraient ouvrir des perspectives réelles pour un dessalement économique des eaux saumâtres [5, 6]. En effet une production scientifique abondante et des réalisations commerciales réelles confirment ces promesses et la faisabilité [7-9].

La CDI de base se caractérise ainsi par sa simplicité, permet l'élimination des ions à basse pression et à basse tension [8], et peut être alimentée par l'énergie solaire dans les régions désertiques isolées [10]. Il repose sur l'application d'un champ électrique (1 à 2 V) entre deux électrodes de carbone poreuses à grande surface spécifique et par conséquent une capacité d'adsorption des ions élevée [11-14]. Les ions sont alors stockés temporairement dans les doubles couches électriques (EDL) qui se forment à l'interface de la solution dans les micropores des électrodes poreuses [15], à savoir que les cations sont stockés dans l'électrode chargée négativement (cathode) et que les anions sont stockés dans l'électrode de charge positive (anode). En outre la CDI fonctionne sans ajout de produits chimiques ni génération de substances dangereuses (absence de pollution secondaire) [16].

### Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

Des études expérimentales ont démontré la possibilité d'éliminer par CDI des ions tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [17],  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  [18],  $\text{Fe}^{2+}$  [19],  $\text{Cu}^{2+}$  [20],  $\text{AsO}_4^{3-}$  [21], et  $\text{CrO}_4^{2-}$  [22]...

Les théories d'adsorption sur charbon actif sont bien établies et bien décrites par diverses équations d'isothermes (Freundlich, Langmuir,...) [23]; Les théories et les équations à double couche électrochimique (EDL) sont également bien acceptées et bien établies [24]. Cependant, le CDI combine les effets d'adsorption et d'EDL, sans équations de conception claires et acceptées. Où, des recherches ont été consacrées à l'utilisation des équations d'isothermes (Freundlich, Langmuir,...) pour étudier la modélisation de la CDI [25-28]; De nombreux efforts de modélisation ont simulé numériquement la dynamique de charge de la chaîne EDL [29-37], ou avec des modèles de circuit équipés de données expérimentales pour étudier une cellule CDI [38-40]. Certains modèles ont tenté d'utiliser les caractérisations et paramètres de l'électrode et de la cellule pour étudier la conception d'appareils [41-48]. Toutefois, aucun modèle n'a utilisé de paramètres facilement quantifiables et mesurables telle la tension appliquée  $V$ , pour obtenir une équation de conception pratique, facile à utiliser et reliant directement l'efficacité de la CDI au voltage appliqué ; sont l'hypothèse et l'objectif de cette section. Rappelons que les équations et modèles actuels de la CDI sont relativement complexes et n'ont pas encore atteint le degré de maturité souhaité. Outre cela sera effectuée la comparaison du comportement de différents cations et anions des eaux naturelles afin de mieux cerner les mécanismes de l'électrosorption en fonction des propriétés de ces ions (taille, charge, hydratation, valence,...).

Ce travail de recherche propose de nouvelles équations alternatives. Pour ce faire, les courbes de concentration en sels - temps ( $C - t$ ) et  $q (X / M) - \text{temps}$  des essais en batch ont été tracées à différents  $V$ . La concentration à l'équilibre final  $C_{\text{feq}}$ , en régime permanent, mesure l'efficacité du processus et évalue la faisabilité et les conditions optimales de la BM - CDI. Une relation Efficacité - Voltage simple et directe, absente de la littérature actuelle de la CDI, a été spécifiquement étudiée et constitue la force de ce travail. En effet, une équation tout à fait nouvelle a été proposée et vérifiée sur diverses données de la littérature et sur nos propres résultats.

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

## **2. MATERIELS ET METHODES :**

### **2.1. Préparation des solutions :**

Pour simuler les eaux saumâtres, des solutions synthétiques d'une variété de sels ont été testées en BM CDI et comparées pour visualiser le comportement des principaux ions des eaux naturelles. Ces solutions ioniques ont été préparées à partir des sels de haute pureté suivantes NaCl, KCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub>.

### **2.2. Préparation du charbon actif :**

Le CAG Norit PK 1-3 , d'origine commerciale, a été lavé par l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de rinçage ne changera pas. Ensuite, le CAG lavé a été séché à 120 °C. les caractéristiques du CAG sont présentées dans le chapitre I (partie expérimentale) section 2.2.

### **2.3. L'analyse :**

Les modifications de la conductivité des solutions, en cours de traitement, ont été surveillées en continu à l'aide d'un conductimètre (CDM210 Radiometer Analytical). Le pH a été contrôlé et mesuré par un pH-mètre WTW 720.

### **2.4. Description du système CDI en Mode Batch:**

La Fig.1.1 du chapitre I (partie expérimentale) présente la configuration du pilote expérimental de BM CDI.

L'élimination des sels par CDI a été effectuée en appliquant un voltage continu entre les électrodes de CAG à l'aide d'une alimentation stabilisée réglable. Cette tension, notée "V", mesurait la chute de tension totale, y compris les résistances de cellule (entre les deux électrodes); ce voltage "V" n'est pas un potentiel électrochimique tel que le potentiel mesuré classiquement par rapport à une électrode de référence. Cette précision est importante pour bien comprendre et maîtriser la largeur de la fenêtre électrochimique.

### **2.5. Description de la CDI à échange d'ions (IX CDI) en Mode Batch :**

La Fig.2.1 du chapitre II (partie expérimentale) section 2.5 présente la configuration pilote expérimental de BM CDI. de l'IX CDI; cette configuration est similaire à celle de l'électrodéionisation (EDI). L'objectif final était la comparaison du comportement et de l'efficacité des 2 configurations (sans et avec les grains de résine).

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION :

Dans la première partie on va étudier l'influence des principaux paramètres (voltage appliqué) sur l'efficacité d'élimination des sels par CDI et leur comparaison. Dans la deuxième partie on a étudié la modélisation thermodynamique des deux configurations.

### 3.1. L'influence du voltage sur l'élimination des sels par BM CDI et IX CDI :

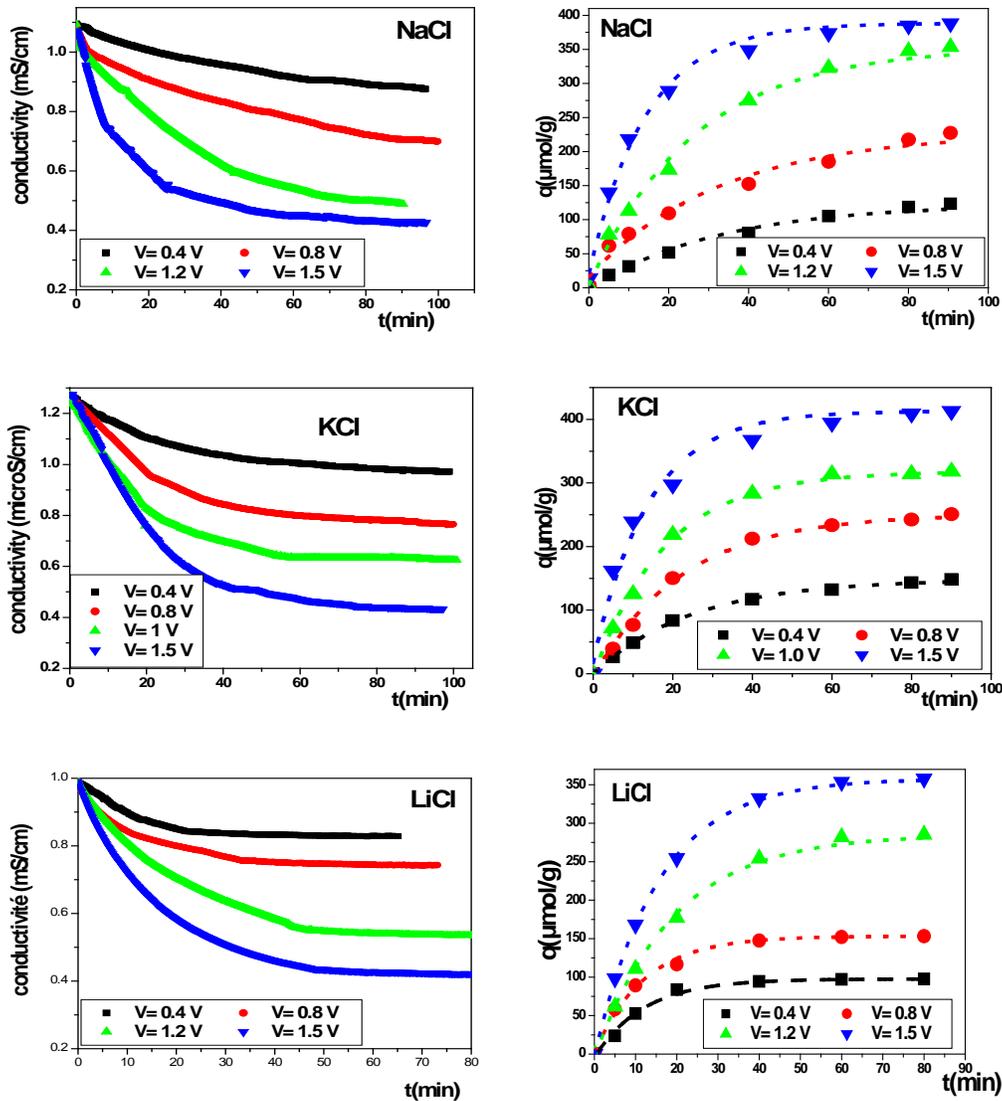
Les figure.3.1 et 3.2 présentent les courbes de conductivité et de capacité d'adsorption des sels (NaCl, KCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) en fonction du temps lors de leurs éliminations par BM CDI et IX CDI. Ces courbes conductivité-temps et  $q (X / M) - \text{temps}$  à différents voltages mais tout en maintenant constants le débit et le pH à leurs conditions optimales (10 mL / min et pH  $\approx 6.2$ ). Les courbes conductivité-temps et  $q - t$  montrent une forme exponentielle décroissante comme les procédés batch conventionnels comme l'adsorption ; elles se composent de deux zones. La première est décroissante avec une certaine pente négative illustrant la cinétique d'élimination des sels ; à un certain temps critique on observe une tendance vers la stagnation de la conductivité qui stabilise et tend vers une courbe asymptotique illustrant l'état d'équilibre final. En bref la courbe présente en premier un régime transitoire qui illustre la cinétique de déminéralisation et se mesure par la valeur de la pente au temps initial qui se mesure par l'angle correspondant; la deuxième zone caractérise le régime permanent où l'on a l'état d'équilibre final qui se mesure par la concentration finale et ainsi caractérise l'efficacité de l'opération batch. Pour la courbe  $q - t$  l'allure est, logiquement, exponentielle croissante, symétrique de la première courbe avec une pente initiale et une fin asymptotique. Cette forme de la courbe est similaire aux courbes CDI classiques obtenues avec NaCl [27, 49], Cr (VI) et F<sup>-</sup> [22] et cuivre [20].

Ces courbes font ressortir un phénomène remarquable pour les deux zones de la courbe; la partie décroissante montre clairement la relation pente de la courbe – voltage ou cinétique de déminéralisation – voltage. Les courbes font ressortir une relation claire pente – voltage mais cette relation a été très peu étudiée en BM CDI. De même la zone asymptotique où la concentration finale d'équilibre semble se corrélérer au voltage appliqué faisant apparaître la possibilité d'une relation thermodynamique.

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

Ces corrélations apparentes nous ont permis d'établir de nouvelles et très importantes hypothèses sur l'établissement de nouvelles équations où le paramètre central sera le voltage, une grandeur facilement mesurable.

Les figures suivantes confirment cette corrélation : plus le voltage augmente plus la pente absolue initiale augmente ; de même pour la zone asymptotique où plus le voltage augmente plus la concentration diminue améliorant l'efficacité de la déminéralisation. Le tableau.3.1 montre une corrélation claire  $q(X / M) - V$  suggérant une modélisation possible. La section suivante présente l'étude de modélisation.



# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

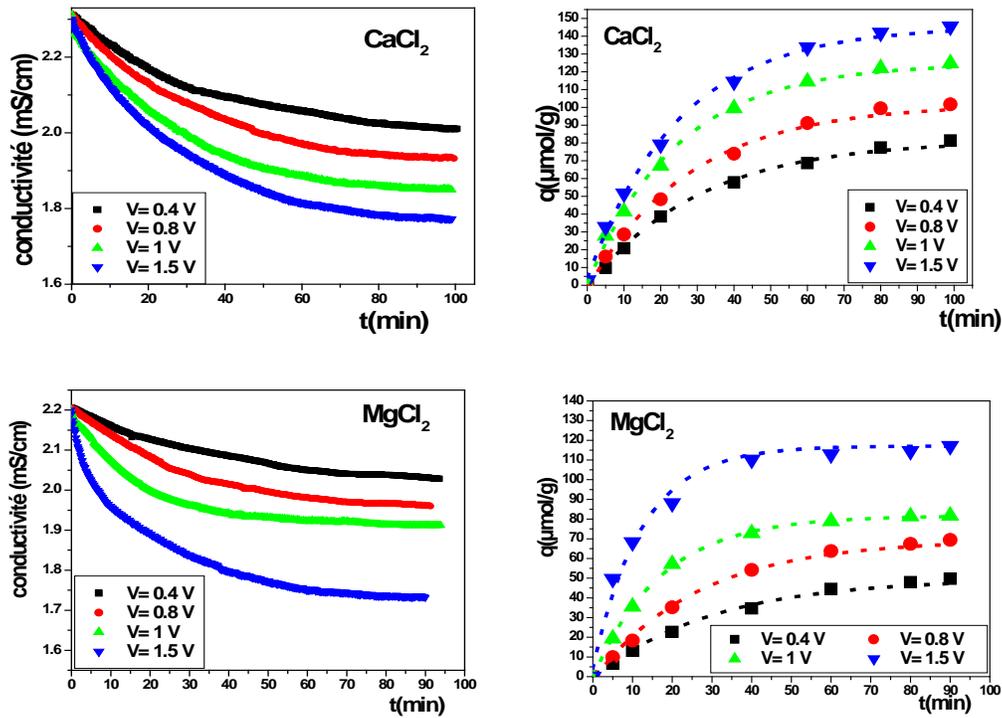
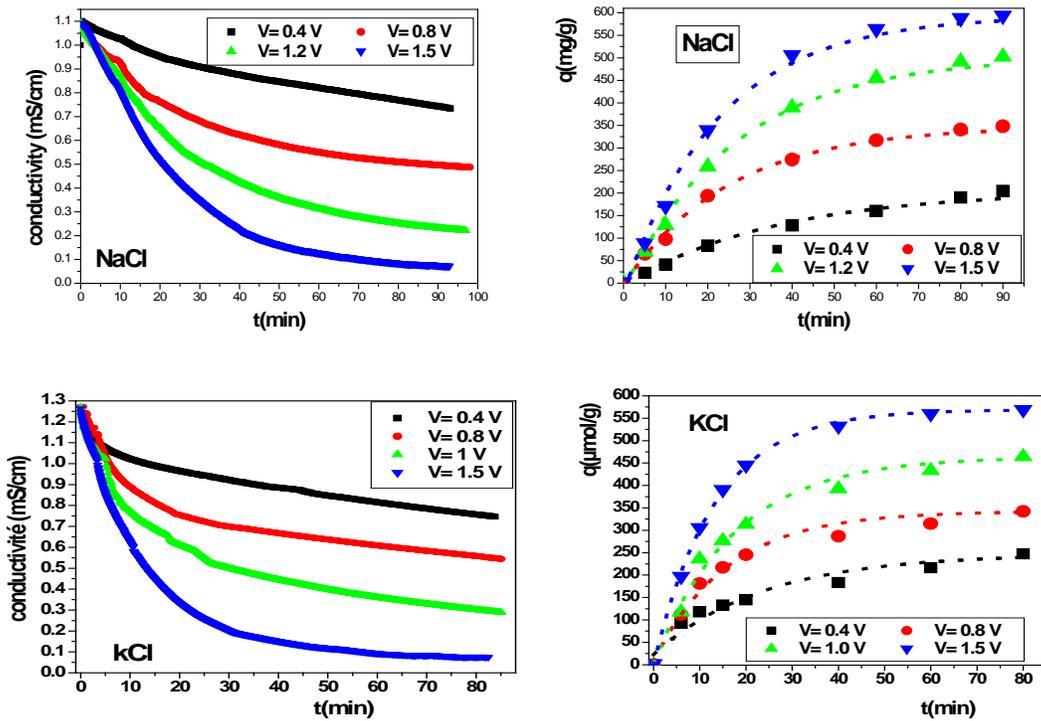


Fig. 3.1. Influence du voltage appliqué  $V$  sur les courbes  $q$  (KCl, NaCl; LiCl;  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{MgCl}_2$ ) - temps lors des essais de BM CDI.

Etat initial :  $C_0 = 8.5 \text{ mmol/L}$ ;  $Q = 10 \text{ mL/min}$ ; and  $V = 0.4 - 1.5 \text{ V}$ .



# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

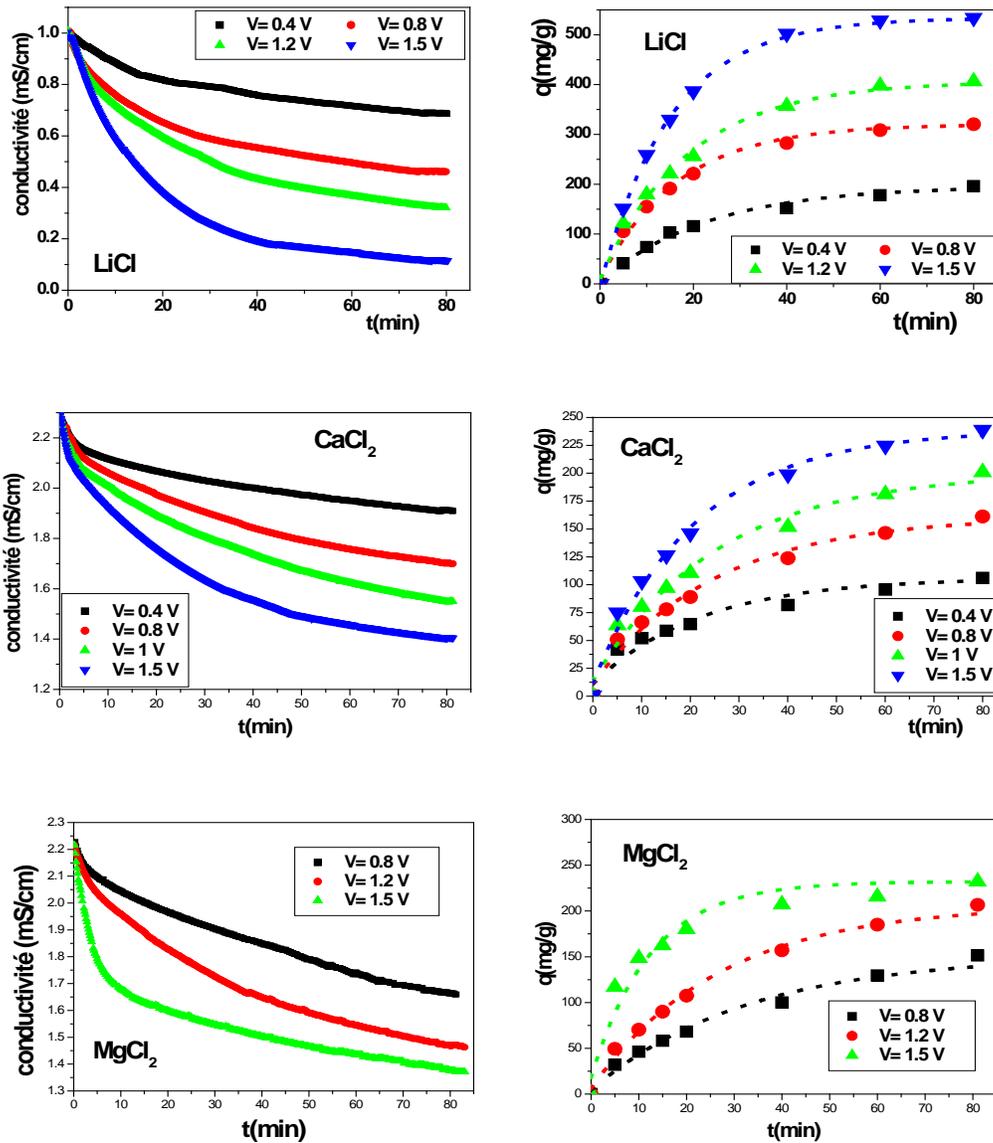


Fig. 3.2. Influence du voltage appliqué V sur les courbes q (KCl, NaCl; LiCl; CaCl<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub>) - lors des essais de l'IX CDI.

Etat initial : C<sub>0</sub> = 8.5 mmol/L; Q = 10 mL/min; and V = 0.4 - 1.5 V.

Cette valeur de 1,5 V semblait appropriée, car la plupart des études antérieures de CDI avaient confirmé le seuil de 1,5 V, limite de la « fenetre électrochimique » de l'électrode du CA, au delà duquel commence la dissociation de l'eau. Cependant, cette valeur bien établie de 1,5 V est mesurée par rapport à l'électrode standard de référence : il s'agit d'un potentiel électrochimique. Alors que, dans la présente étude expérimentale, la tension appliquée V, peut

### Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

augmenter jusqu'à 3 V, elle n'est pas mesurée par rapport à une électrode de référence; Cette valeur de 3V mesurait la chute de tension totale cathode - anode correspondant aux potentiels absolus symétriques: - 1,50 V sur la cathode et + 1,50 sur l'anode; Ces valeurs, inférieures à + 1,50 V par rapport au seuil maximal accepté pour les applications de CDI, expliquent la stabilité du pH interfacial et l'absence de toute dissociation de l'eau. Cette chute de tension inclut également les différentes résistances des cellules.

**Tableau.3.1: Influence du voltage appliqué sur la capacité d'équilibre finale  $q_{f\text{ineq}}$  ( $\mu\text{eq} / \text{g}$ ) de KCl, NaCl; LiCl; CaCl<sub>2</sub>; MgCl<sub>2</sub> lors des essais de BM CDI**

<i>Mode</i>	<b>BM CDI</b>					<b>EX CDI</b>			
<i>V (volts)</i>	<b>0.4</b>	<b>0.8</b>	<b>1</b>	<b>1.2</b>	<b>1.5</b>	<b>0.4</b>	<b>0.8</b>	<b>1.2</b>	<b>1.5</b>
<b>NaCl</b>	123.3	227.3	--	345.5	388.4	204.8	348.4	502.5	593.8
<b>KCl</b>	148.5	255.7	317.9	--	417.1	247.3	342.3	464.2	569.3
<b>LiCl</b>	102.6	158.3	--	280.3	340.9	196.3	320.4	406.6	534
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	142.9	213.4	249.5	--	311.1	212.1	322.4	401.9	477.8
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	99.4	138.8	163.4	--	234.3	--	302.8	413.5	464.2

Nous résumons les principaux résultats de ces données expérimentales compilées dans le tableau précédent :

- Le tableau fait ressortir les efficacités dans la région asymptotique qui illustre l'équilibre thermodynamique final entre les ions de la solution et ceux fixés sur l'électrode en charbon actif : c'est sur ces données que sera testée l'applicabilité des équations des isothermes d'adsorption à un certain voltage. Les données cinétiques (pente de la 1<sup>ière</sup> région de la courbe en fonction du voltage) ne figurent pas sur le tableau.
- Les rendements sont excellents pour les sels monovalents où les conductivités de la solution traitée passent de 1.1 mS à 0.1 mS, soit une déminéralisation de plus de 90 %.
- Quelque soit le sel le rendement de fixation, exprimé en  $q = X/M \mu\text{eq} / \text{g}$ , croit avec le voltage; pour KCl il passe de 148.4 à 0.4 V, à 417  $\mu\text{eq} / \text{g}$  à 1.5 V. ce qui semble presque proportionnel et suggérerait une modélisation qui sera présentée au prochain paragraphe.
- La comparaison des sels entre eux exprime une certaine logique, mais aussi un paradoxe inexplicé :
  - Pour tous les sels, tous chlorures c'est-à-dire à anions identiques et iso concentration, c'est le cation qui a imposé le degré de fixation, ce qui est un résultat très intéressant.

## Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

- Pour des ions à charge égale la capacité de fixation dépend du degré d'hydratation de l'ion; par exemple  $K^+$  est beaucoup mieux retenu que  $Na^+$ . De même pour  $Li^+$ ,  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$ .
  - Pris à titre individuel ces sels montrent une certaine sélectivité où les cations les plus volumineux sont les moins retenus ; cela suggère l'essai de mélanges ou de solutions réelles pour simuler la réalité du dessalement d'eaux saumâtres [17].
- o La comparaison des deux configurations BM CDI et EX CDI, montre des résultats remarquables ; en effet, l'introduction de résine échangeuse d'ion (IX) a considérablement amélioré l'efficacité du BM CDI presque 50% (fig.3.3). Le lit de résine échangeuse d'ion cationique et anionique, mixte avec une configuration ordonnée, a considérablement réduit la résistance électrique de la cellule CDI, en particulier du compartiment central, et a augmenté la mobilité ionique dans le milieu IX "pris en sandwich" [22].

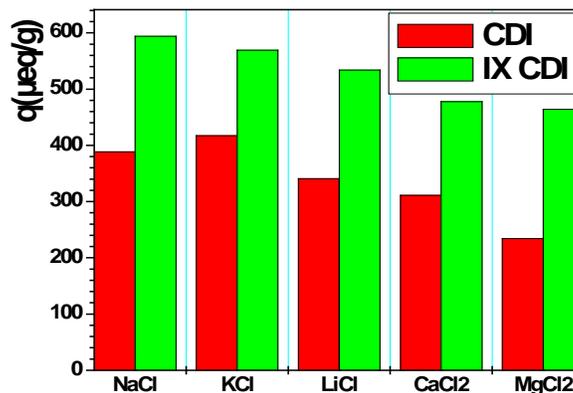


Fig.3.3: Comparaison des capacités d'élimination des sels au cours de leurs élimination par BM- CDI et IX-CDI.

### 3.2. Modélisation de la BM CDI par des équations de conception simple et pratique :

Cette étude de modélisation respecte l'objectif technologique de cette partie. En effet, son but est de proposer des équations de conception utiles, pratiques et simples, sans considérations théoriques ni spéculation. Cette idée et hypothèse a été suggérée par les résultats du tableau précédent qui a fait ressortir une corrélation évidente entre le rendement d'élimination des sels et le voltage appliqué ; cette relation directe, peu soulevée et peu étudiée auparavant, ouvre des perspectives intéressantes pour l'élaboration de nouvelles équations.

### Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

La CDI est une technologie récente de dessalement qui a progressé rapidement. Elle combine des effets adsorptifs et capacitifs [16]. Chacune d'entre elles (adsorption et double couche) est bien décrite par les théories et équations appropriées [23, 24]. Cependant, leur combinaison, donnant la CDI, n'est pas bien étudiée ni modélisée; ainsi l'absence ou le manque d'équations de conception simples est évident. Le but de ce paragraphe est ainsi d'étudier et de relier directement:

- La capacité d'adsorption de l'électrode  $q$  (X / M) à la concentration finale  $C_{\text{fineq}}$ , mesurant l'efficacité de la BM CDI;
- La concentration finale  $C_{\text{fineq}}$  à la tension appliquée, paramètre direct et mesurable, est opposée aux théories compliquées de la double couche et de la capacité.

Pour ce faire, les courbes  $q_{\text{fineq}} - C_{\text{fineq}}$  (Fig.3.4),  $C_{\text{fineq}} - V$  (Fig.3.5) ont été tracées. La linéarité était le résultat le plus important confirmant les attentes et les hypothèses initiales.

Les isothermes d'adsorption de Freundlich ont déjà été appliquées pour modéliser les aspects thermodynamiques dans la CDI [27, 49, 50]. Cependant, elles n'ont jamais été explicitement liées au paramètre principal de la CDI qui est la tension appliquée ; le modeste objectif de cette recherche est de proposer une nouvelle équation reliant directement  $V$  à l'efficacité du process conformément aux hypothèses suggérées par le tableau précédent. En effet, les présents résultats expérimentaux, explicités sur les nombreuses figures précédentes, ont montré de nouvelles découvertes et réalités illustrées par :

- La figure.3.3 qui montre la relation linéaire  $q_{\text{fineq}} = f(C_{\text{fineq}})$  lorsque la tension appliquée  $V$ , force motrice principale, est augmentée de 0 à 1,5 volt. C'était est une équation similaire à celle de Freundlich avec  $n \approx 1$ ; Ces isothermes étaient déjà tracées dans les études antérieures sur la CDI [27, 49, 50]; cependant, la force motrice principale de la CDI, la tension appliquée, était totalement absente des équations proposées dans la littérature spécialisée, malgré une influence explicite et directe de  $V$  sur  $C_{\text{fineq}}$ . (Fig.3.4);

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

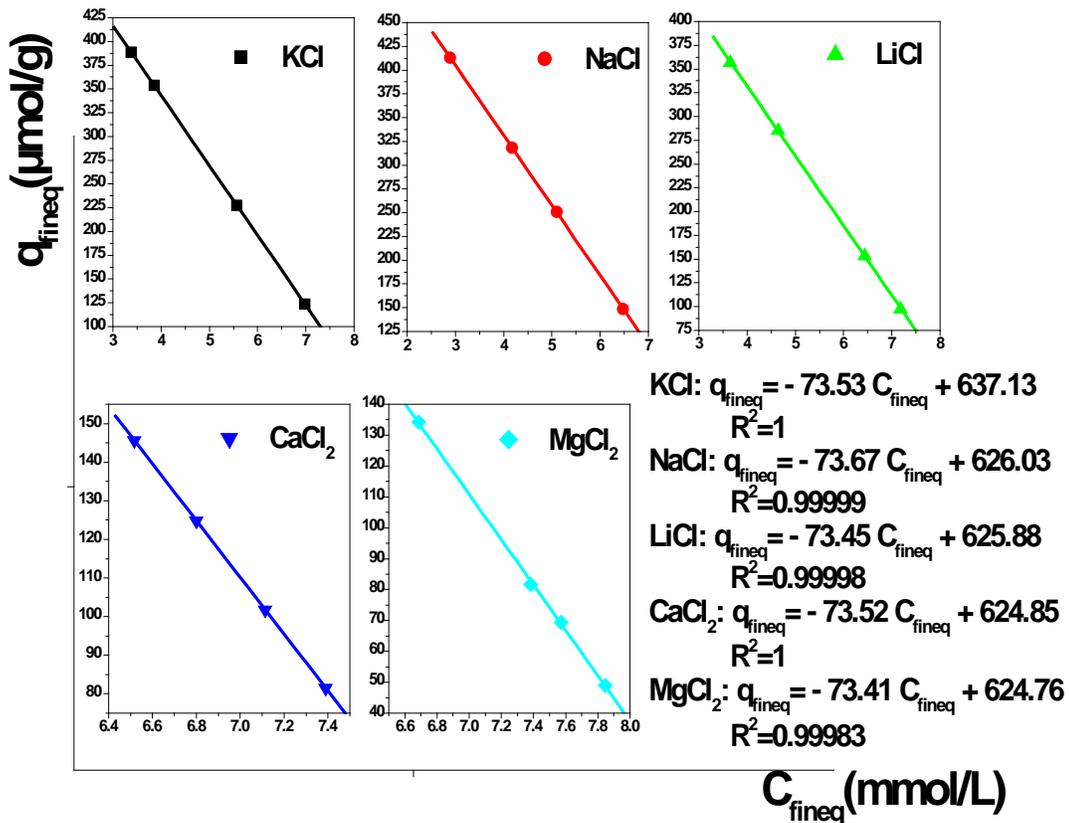


Fig.3.4 : Ajustement des données d'équilibre au modèle de Freundlich,  $q_{fineq}=f(C_{fineq})$  pour les essais BM CDI

- La figure.3.5 montre la relation linéaire concentration d'équilibre final ( $C_{fineq}$ ). - voltage appliquée (V); cela a permis de déduire une équation de conception très simple, mais puissante et assez nouvelle

$$C_{fineq} = k.V + C_{fineq}(0) \dots\dots\dots (3.1)$$

Avec : k est une constante et  $C_{fineq}(0)$  (mg/l) est la concentration d'équilibre initiale à 0V.

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

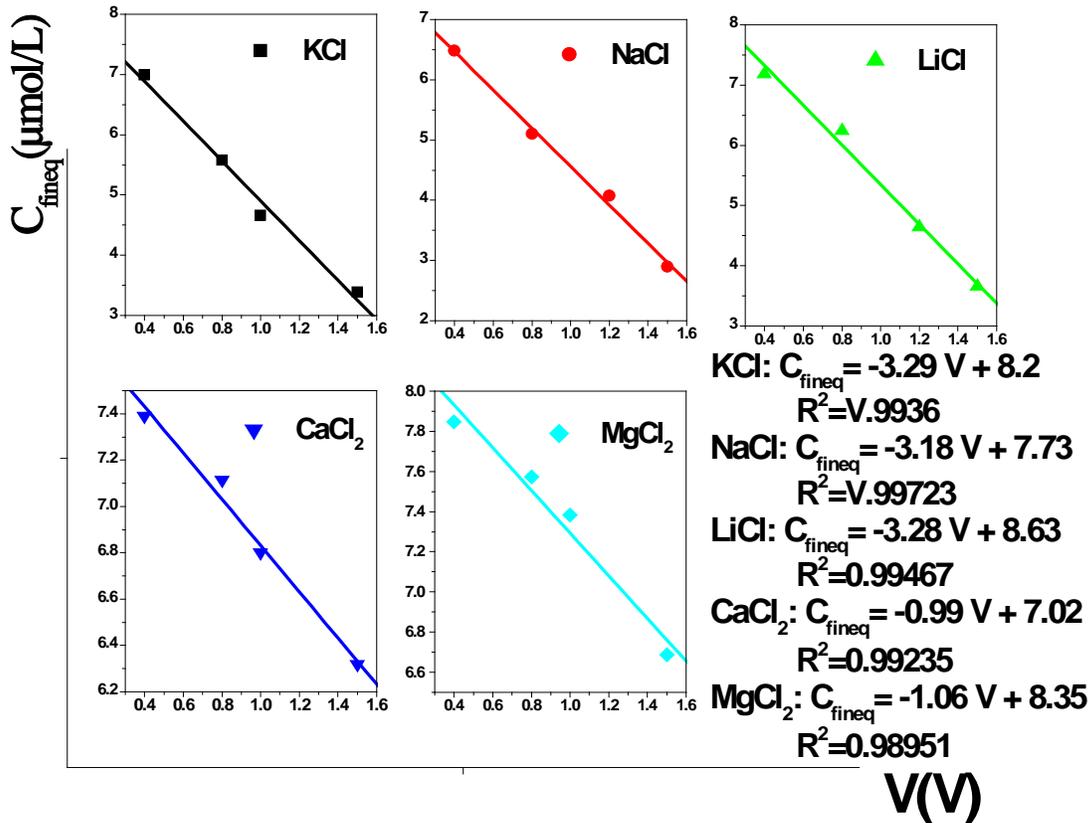


fig.4.5: Influence de la tension appliquée sur la concentration à l'équilibre

L'équilibre d'adsorption conventionnel de Freundlich était généralement illustré par la courbe linéaire  $\text{Log}(X / M) - \text{Log} C_e$ , caractérisée par sa pente  $1 / n$  et son intersection  $\text{Log}K$ . Il a été dérivé de l'équation de Freundlich:

$$q_{fineq} = \frac{X}{M} = K_F \cdot C_{fineq}^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (3.2)$$

Cette courbe logarithmique nécessitait de faire varier les forces motrices d'adsorption qui sont la masse du CAG  $M$  ou la concentration initiale de soluté  $C_0$  et mesure la masse de soluté adsorbé  $X$  en  $\mu\text{mol}$  et  $X / M$  l'adsorption spécifique du GAC en soluté en  $\mu\text{mol}$  par gramme de GAC.

En CDI, la force motrice d'adsorption classique est renforcée par la tension appliquée  $V$ , qui influence directement le  $C_{fineq}$  (fig.3.4); Cette équation linéaire (3.1) n'a jamais été trouvée

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

auparavant et constitue ainsi un résultat remarquable et l'une des originalités de cette recherche. Elle relie directement X / M à V.

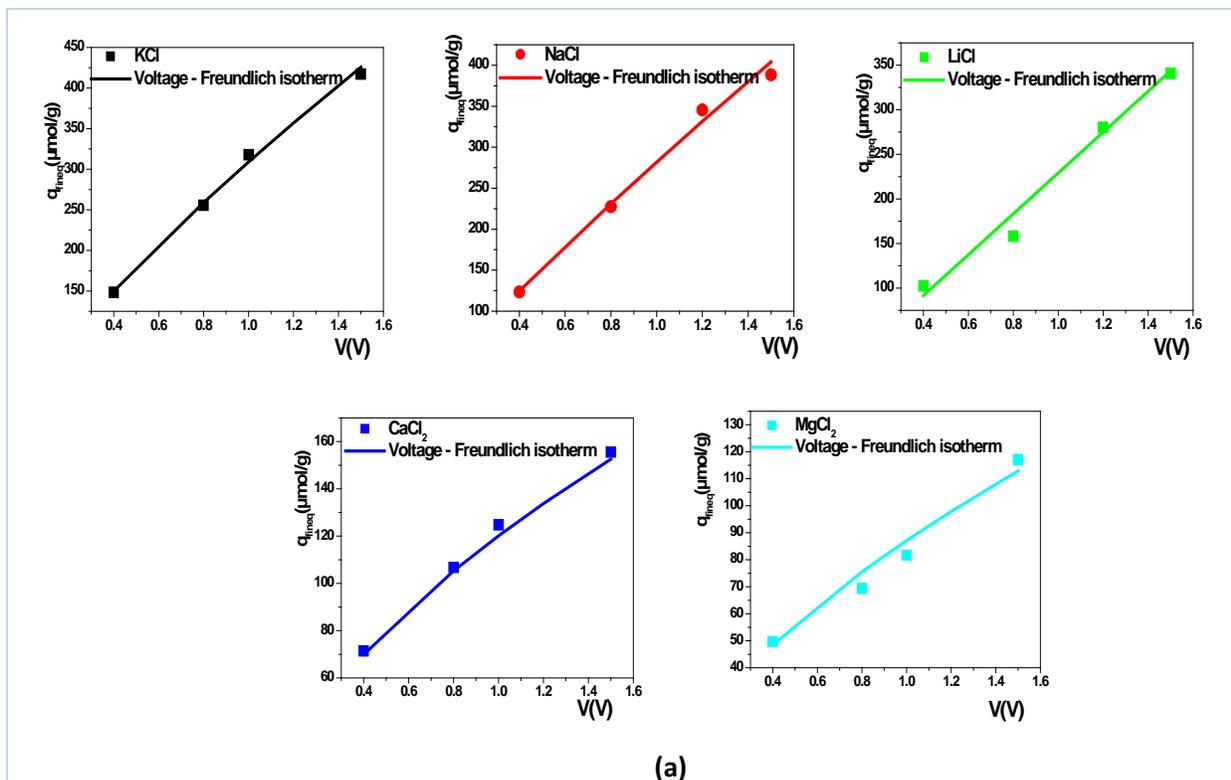
$$q_{\text{fineq}} = K_{F(V)} \cdot V^{\frac{1}{n(V)}} \dots\dots\dots(3.4)$$

$$\log(q_{\text{fineq}}) = \log K_{F(V)} + \frac{1}{n(V)} \log(V) \dots\dots\dots(3.5)$$

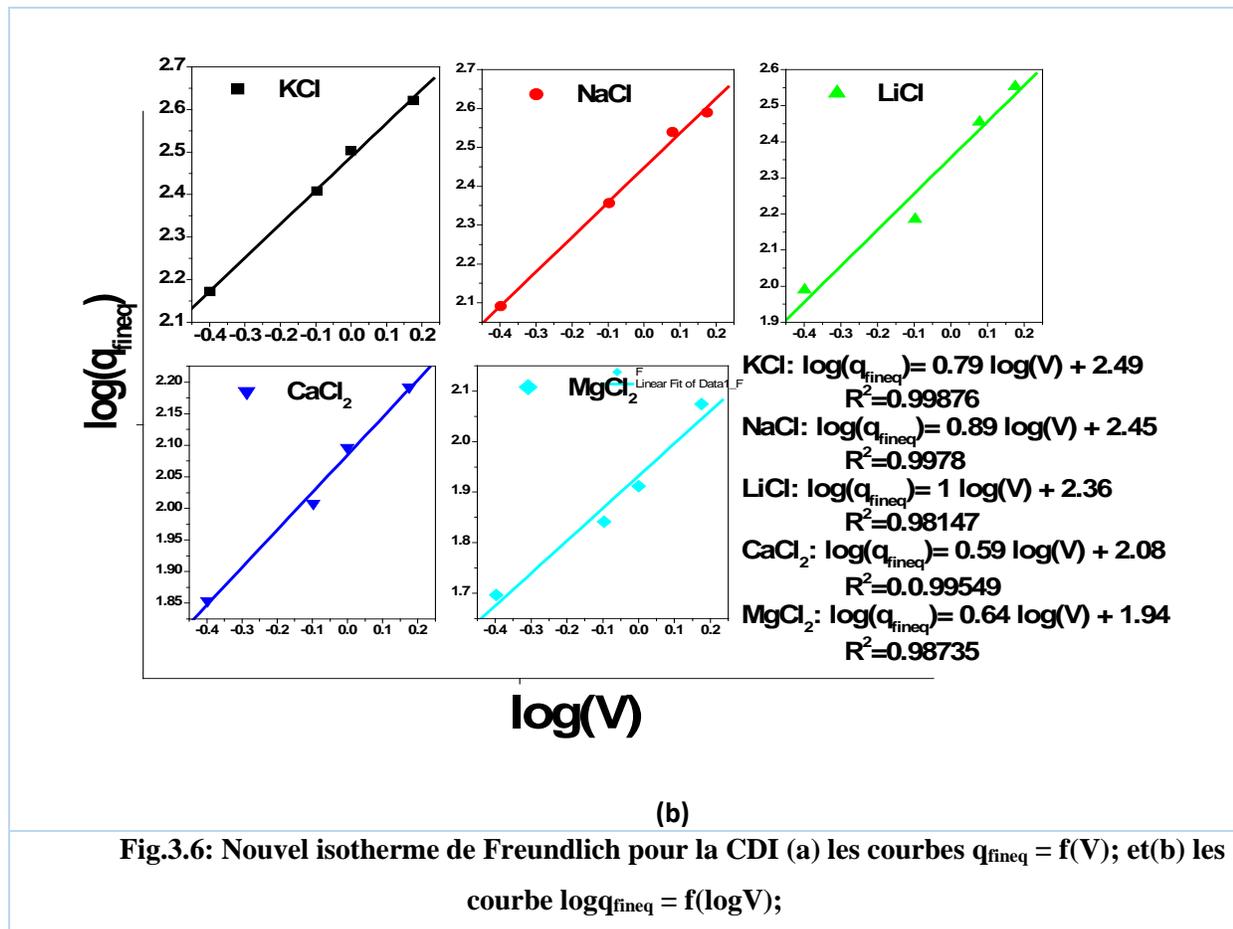
Avec  $K_{F(V)}$  et  $n(V)$  sont les constantes du nouveau modèle de Freundlich où le voltage appliqué devient la force motrice majeure qui remplacerait la concentration

Ces équations mettent explicitement en évidence le double caractère adsorptif – capacitif de la CDI. L'indice V des constantes K et n fait référence aux constantes de Freundlich lorsque la force motrice devient le voltage, à la place de la concentration.

Les courbes isothermes suivantes (fig.3.6) présentent la relation  $q_{\text{fineq}} = f(V)$  et  $\log q_{\text{fineq}} = f(\log V)$  confirmant la validité du modèle de Freundlich et la relation directe  $q_{\text{fineq}} \sim V$ .



# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich



Cette nouvelle équation a été vérifiée à l'aide de nombreuses données de la littérature (tableau 4). On pourrait en conclure que l'efficacité de la BM CDI, mesurée par la concentration à l'équilibre final  $C_{\text{fineq}}$ , est directement liée à la tension appliquée  $V$  par les équations à la fois linéaires et de type Freundlich (fig.3.5).

## Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

Tableau .3.2 : Vérification et confirmation de la nouvelle équation de tension de Freundlich sur diverses données de la littérature.

L'ons	Les constants d'Isothermes Voltage Freundlich			Reference
	$K_{F(\Delta V)}$	$1/n_{(\Delta V)}$	$R^2$	
NaCl,	13.2	0.84	0.9861	[50]
	60.3	0.91	0.9997	[17]
	128.8	1.28	0.9903	[27]
	66.4	1.24	0.9982	[49]
	281.8	0.89	0.9978	Cette étude
KCl,	69.7	0.90	0.9958	[17]
	309	0.79	0.9988	Cette étude
LiCl	229.1	1	0.9815	Cette étude
CaCl <sub>2</sub>	42.7	0.83	0.9978	[17]
	120.2	0.59	0.9955	Cette étude
MgCl <sub>2</sub>	87.1	0.64	0.9874	Cette étude
CTC	1.87	0.12	0.9882	[51]

### 4. CONCLUSION

Ce chapitre a étudié l'élimination des sels d'une eau saumâtre synthétique par une cellule de désionisation capacitive en mode discontinu (BM CDI) conçue et réalisée dans notre laboratoire. Les essais ont été très satisfaisants en termes pratiques de déminéralisation et en termes théoriques et technologiques, par l'élaboration d'une nouvelle équation. Les principaux résultats et nouveautés de ce travail ont été l'optimisation de la tension V et sa modélisation par une équation simple, originale et jamais étudiée auparavant.

$$q_{\text{fineq}} = K_{F(V)} \cdot V^{\frac{1}{n(V)}}$$

Ces résultats sont détaillés dans ce qui suit:

- Démonstration de la faisabilité et de l'applicabilité du procédé de la BM CDI pour le dessalement d'eaux saumâtres; des essais sur des solutions synthétiques de NaCl, KCl,

## Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

CaCl<sub>2</sub>,...ont donné d'excellents rendements de déminéralisation. Pour NaCl, sel typique du dessalement, la conductivité est passée de 1.1 mS à 0.1 mS ouvrant des perspectives d'application remarquable pour les eaux souterraines du Sahara Algérien généralement chaudes et saumâtres.

- Elaboration d'une nouvelle équation de modélisation de la BM CDI:  $q_{\text{fineq}} = K_{F(V)} \cdot V^{\frac{1}{n(V)}}$

C'est une équation qui:

- Relie directement le rendement, exprimé par q, et le voltage appliqué qui est le principal paramètre de la CDI; cette relation est, à notre humble connaissance tout à fait nouvelle et pourrait aider à dimensionner un pilote.
- Est tout à fait similaire à celle de Freundlich justifiant l'utilisation de l'indice F(V) symbolisant la relation Freundlich – voltage.
- Outre nos propres résultats expérimentaux où elle est amplement vérifiée, cette relation vérifie aussi une grande variété de résultats expérimentaux tirés de la littérature universelle.
- Vérifie aussi les résultats des chapitres précédents obtenus sur les colorants cationiques.
- Illustre le phénomène capacitif de la CDI et de l'électrosorption, sachant la proportionnalité C – V des équipements à caractère capacitif tels les condensateurs.
- Cette équation pourrait être affinée par l'introduction des autres paramètres que sont le débit, la concentration initiale, la nature du charbon,...

Cette équation a été vérifiée sur des sels inorganiques extraits de diverses données de la littérature: c'est une équation de conception générale de BM CDI qui a constitué la force de cet article. Une équation linéaire directe V - C<sub>fineq</sub> a également été mise en évidence. La plupart des travaux de recherche antérieurs étaient axés sur la modélisation cinétique des courbes C-t, des théories sophistiquées à double couche ou des équations isothermes simples (sans paramètre de tension). La dernière ligne asymptotique, illustrant l'influence de la tension finale sur le rendement et l'équilibre interfacial thermodynamique, a été mal étudiée avant

# Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

## 5. Références :

1. Burn, S and al, *Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture*. Desalination, 2015. **364**: p. 2-16.
2. Abdelkareem, M.A and al, *Recent progress in the use of renewable energy sources to power water desalination plants*. Desalination, 2018. **435**: p. 97-113.
3. Alkaisi, A and al, *A Review of the Water Desalination Systems Integrated with Renewable Energy*. Energy Procedia, 2017. **110**: p. 268-274.
4. Subramani, A and al, *Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review*. Water Res, 2015. **75**: p. 164-87.
5. Li, H and al, *Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination*. Desalination, 2011. **275**(1-3): p. 62-66.
6. Myint, M and al, *Brackish water desalination by capacitive deionization using zinc oxide micro/nanostructures grafted on activated carbon cloth electrodes*. Desalination, 2014. **344**: p. 236-242.
7. AlMarzooqi, F.A and al, *Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review*. Desalination, 2014. **342**: p. 3-15.
8. Porada, S and al, *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(8): p. 1388-1442.
9. Anderson, M and al, *Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?* Electrochimica Acta, 2010. **55**(12): p. 3845-3856.
10. Mehrabian-N , H and al, *Application of PV and Solar Energy in Water Desalination System*. Journal of Solar Energy Research 2017. **22**: p. 13-18.
11. Oladunni, J and al, *A Comprehensive Review on Recently developed Carbon based nanocomposites for Capacitive Deionization: From Theory to Practice*. Separation and Purification Technology, 2018.
12. Jia, B and al, *Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review*. Nanoscale Res Lett, 2016. **11**(1): p. 64.
13. Liu, Y and al, *Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization*. Electrochimica Acta, 2015. **151**: p. 489-496.
14. Liu, Y and al, *Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization*. RSC Adv., 2015. **5**(20): p. 15205-15225.
15. Biesheuvel, P.M and al, *Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014. **18**(5): p. 1365-1376.
16. Suss, M.E and al, *Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?* Energy Environ. Sci., 2015. **8**(8): p. 2296-2319.
17. Hou, C.H and al, *A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*. Desalination, 2013. **314**: p. 124-129.
18. Quanlong L and al, *Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction of trace anions using a platinum plate coated with single-walled carbon nanotubes*. Talanta, 2011. **85**: p. 1148- 1153.
19. Zhang, Y and al, et al., *Treatment of Reused Comprehensive Wastewater in Iron and Steel Industry With Electrosorption Technology*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011. **18**(6): p. 37-42.
20. Huang, S.Y and al, *Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2014. **278**: p. 8-15.

### Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

21. Fan, C.S and al, *Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2016. **312**: p. 208-15.
22. Gaikwad, M.S and al, *Removal of Cr(VI) and fluoride by membrane capacitive deionization with nanoporous and microporous Limonia acidissima (wood apple) shell activated carbon electrode*. Separation and Purification Technology, 2018. **195**: p. 305-313.
23. Araújo, C.S.T and al, *Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit ( Solanum lycocarpum ) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms*. Microchemical Journal, 2018. **137**: p. 348-354.
24. Uddin, M.S and al, *Influence of designed electrode surfaces on double layer capacitance in aqueous electrolyte: Insights from standard models*. Applied Surface Science, 2018. **449**: p. 445-453.
25. Mahendra S. and al, *Removal of Cr(VI) and fluoride by membrane capacitive deionization with nanoporous and microporous Limonia acidissima (wood apple) shell activated carbon electrode*. Separation and Purification Technology, 2017. **SEPPUR 14239**.
26. Wimalasiri, Y and al, *Thermodynamics and kinetics of adsorption of ammonium ions by graphene laminate electrodes in capacitive deionization*. Desalination, 2015. **357**: p. 178-188.
27. Chen, Z and al, *Kinetic and isotherm studies on the electrosorption of NaCl from aqueous solutions by activated carbon electrodes*. Desalination, 2011. **267**(2-3): p. 239-243.
28. Haibo, L and al, *Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes*. Chemical Physics Letters, 2010. **485**(1-3): p. 161-166.
29. Biesheuvel, P.M and al, *Dynamic Adsorption/Desorption Process Model for Capacitive Deionization*, J. Phys. Chem. C 2009. **113**: p. 5636-5640.
30. Biesheuvel, P.M and al, *Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes*. Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys, 2010. **81**(3 Pt 1): p. 031502.
31. Zhao, R and al, *Charge Efficiency: A Functional Tool to Probe the Double-Layer Structure Inside of Porous Electrodes and Application in the Modeling of Capacitive Deionization*. J. Phys. Chem. Lett., 2010., **10**, p. 205–210.
32. Porada, S and al, *Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization*. Electrochimica Acta, 2012. **75**: p. 148-156.
33. Zhao, R and al, *Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization*. Water Res, 2013. **47**(5): p. 1941-52.
34. Porada, S and al, *Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(12): p. 3700.
35. Hemmatifar, A and al, *Equilibria model for pH variations and ion adsorption in capacitive deionization electrodes*. Water Res, 2017. **122**: p. 387-397.
36. Hawks, S.A and al, *Quantifying the flow efficiency in constant-current capacitive deionization*. Water Res, 2018. **129**: p. 327-336.
37. Ramachandran, A and al, *Self similarities in desalination dynamics and performance using capacitive deionization*. Water Res, 2018. **140**: p. 323-334.
38. Tang, W and al, *Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization*. Water Res, 2015. **84**: p. 342-9.
39. Jande, Y.A.C and al, *Modeling the capacitive deionization batch mode operation for desalination*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 3356-3360.
40. Qu, Y and al, *Energy consumption analysis of constant voltage and constant current operations in capacitive deionization*. Desalination, 2016. **400**: p. 18-24.

### Chapitre III | Etude de l'élimination des sels par CDI/ IX CDI - modèle thermodynamique pour les isothermes d'électrosorption, l'équation de voltage - Freundlich

41. Mutha, H.K and al, *Salt rejection in flow-between capacitive deionization devices*. Desalination, 2018. **437**: p. 154-163.
42. Liu, S and al, *Quantifying the trade-offs between energy consumption and salt removal rate in membrane-free cation intercalation desalination*. Electrochimica Acta, 2018. **271**: p. 652-665.
43. Rommerskirchen, A and al, *Modeling continuous flow-electrode capacitive deionization processes with ion-exchange membranes*. Journal of Membrane Science, 2018. **546**: p. 188-196.
44. Jande, Y.A.C and al, *Predicting the lowest effluent concentration in capacitive deionization*. Separation and Purification Technology, 2013. **115**: p. 224-230.
45. Jande, Y.A.C and al, *Desalination using capacitive deionization at constant current*. Desalination, 2013. **329**: p. 29-34.
46. Perez, C.A.R and al, *Macro Analysis of the Electro-Adsorption Process in Low Concentration NaCl Solutions for Water Desalination Applications*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(3): p. E13-E21.
47. Liu, D and al, *Relation between operating parameters and desalination performance of capacitive deionization with activated carbon electrodes*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2015. **1**(4): p. 516-522.
48. Qu, Y and al, *Charging and Transport Dynamics of a Flow-Through Electrode Capacitive Deionization System*. J Phys Chem B, 2018. **122**(1): p. 240-249.
49. Hou, C.H and al, *Application of capacitive deionization technology to the removal of sodium chloride from aqueous solutions*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013. **10**(4): p. 753-760.
50. Wang, Z and al, *Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material*. Desalination, 2012. **299**: p. 96-102.
51. Senoussi, H and al, *Feasibility and optimisation of a batch mode capacitive deionization (BM CDI) process for textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from industrial wastewaters*. Journal of Cleaner Production, 2018. **205**: p. 721-727.

# **CONCLUSION GENERALE3**

### **CONCLUSION GENERALE**

Cette thèse de Doctorat en Chimie de l'Eau a étudié une nouvelle technologie de traitement et de dessalement de l'eau, la CDI ou « Capacitive De Ionisation ». C'est une technologie d'une grande actualité et d'une grande attractivité; cela est illustré par une très grande production scientifique, par l'intérêt de grands laboratoires (Anderson aux USA, Biesheuvel en Hollande, Porada et Presser en Allemagne, Linda Zou à Singapour,...) et par la commercialisation des premières installations industrielles. La CDI, technologie électrochimique simple à électrodes de charbon actif ou de matériaux innovants en carbone, est qualifiée d' « émergente » et de « prometteuse ».

La simplicité du procédé et son adaptation à l'énergie solaire le rendent très adapté au dessalement d'eaux saumâtres sahariennes; c'est cette idée qui a motivé l'investigation de ce thème. Les objectifs visés étaient la faisabilité, l'applicabilité et la possibilité d'optimiser les paramètres opératoires et de modéliser le procédé; ils ont été atteints dans une large mesure. Les résultats et conclusions détaillés de cette recherche sont présentés ci – après:

- La réalisation d'un pilote expérimental de laboratoire très performant démontre la faisabilité de pilotes semi industriels ou industriels en Algérie.
- La réalisation de nombreuses études de cas montre son applicabilité à des situations industrielles concrètes:
  - Eaux résiduaires de l'industrie textile: dépollution, recyclage de l'eau, valorisation de colorants textiles cationiques; une publication sur « Cleaner Production » / Elsevier, à fort impact (6), illustre cette réalisation. L'originalité de cette application réussie repose sur la qualité des hypothèses qui prévoyaient une grande synergie entre la nature du polluant à éliminer, un colorant cationique à la fois chargé et hydrophobe, et les électrodes en charbon actif. Les essais ont été effectués sur des solutions synthétiques industrielles et 3 colorants différents confirment plus cette applicabilité.
  - Eaux résiduaires de traitement de surface: élimination du chrome hexavalent et nouvelle méthode de régénération des électrodes;
  - Eaux usées domestiques synthétiques : concentration de  $\text{NH}_4^+$ .
  - Elimination de  $\text{Pb}^{++}$ , un polluant très toxique des eaux résiduaires de fabrication de batteries.

## CONCLUSION GENERALE |

- Dessalement d'eaux saumâtres synthétiques et réelles démontrant la possibilité d'application pour les eaux saumâtres Sahariennes; des essais sur NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub>, principaux sels des eaux naturelles ont été testés avec succès.
- o Pour tous les essais précédents une étude systématique sur l'influence des paramètres opératoires (voltage, débit et pH) sur les courbes concentration – temps et q (X/M) – temps a été réalisée; cela a permis de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de la CDI en batch.
- o L'exploitation des courbes expérimentales précédentes a permis de déduire une nouvelle équation reliant directement l'efficacité finale au voltage V réellement appliqué; cette équation, similaire à celle de Freundlich, est de la forme:  
$$q_{fin.}(X/M) = K_{F(V)}V^{1/n}.$$

Cette recherche a ainsi démontré que la CDI était une vraie technologie propre, d'une grande versatilité et aux possibilités illimitées, pour les eaux résiduaires industrielles et présente de réelles perspectives d'application pour les eaux saumâtres sahariennes, en combinaison avec l'énergie solaire et géothermique.

# ANNEX

## ANNEXE 1

Dosage des CTCs :

Dans un spectrophotomètre, la solution contenant une espèce colorée est éclairée par un faisceau considéré comme une source monochromatique de longueur d'onde choisie. Pour chaque longueur d'onde choisie, l'appareil mesure une grandeur appelée absorbance de la solution notée A, qui caractérise l'absorption de cette radiation par l'espèce colorée en solution (CTCs).

A l'aide d'un spectrophotomètre, on obtient les spectres d'absorption des CTCs pour déterminer les longueurs d'onde maximal des colorants qui sont  $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$  pour l'AB,  $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$  pour l'AR,  $\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$  pour l'AY.

**1. Les réactifs :**

) Solutions mère des CTCs 1mg/ml : dissoudre 1 g de colorants dans l'eau distillée, on dilue jusqu'à 1 litre par l'eau distillée.

**2. La procédure :**

Dans 10 fioles jaugées de 50 ml on prépare successivement (0, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg/L) des solutions des CTCs. On laisse les fioles une minute à l'obscurité puis on effectue les lectures.

**3. La courbe d'étalonnage :**

On fait les lectures à  $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$  pour l'AB,  $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$  pour l'AR,  $\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$  pour l'AY. pour obtenir les courbes d'étalonnage présentée dans la figure (1)

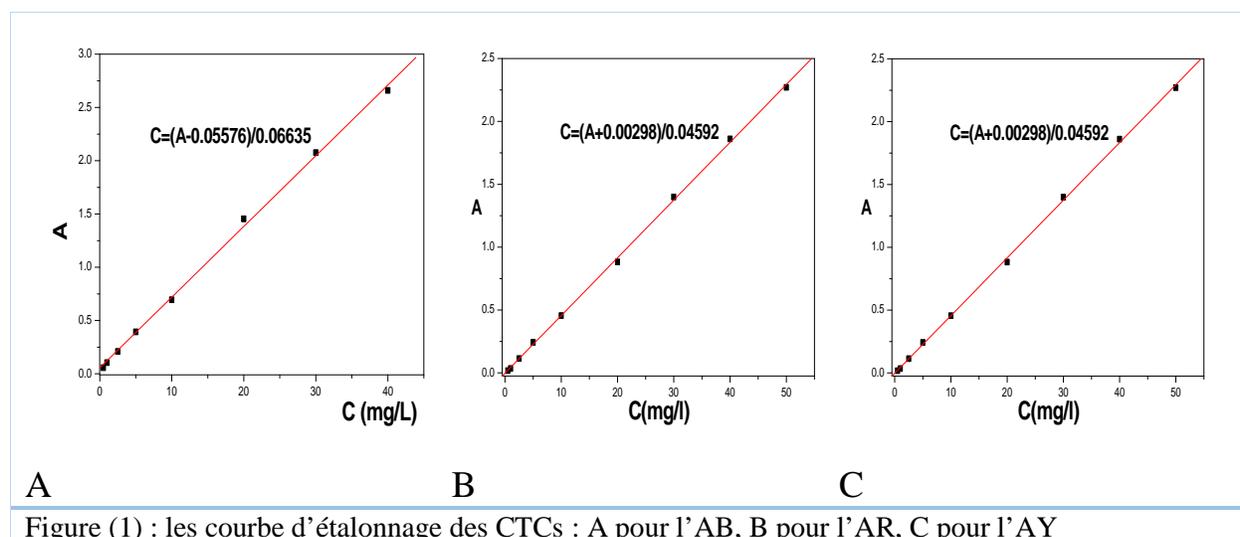


Figure (1) : les courbe d'étalonnage des CTCs : A pour l'AB, B pour l'AR, C pour l'AY

## ANNEXE 2

### La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène, est l'un des paramètres de la qualité de l'eau.

Elle représente l'ensemble de tout ce qui susceptible de consommer l'oxygène dissous, en particulier les sels minéraux oxydable et la majeure partie des composés organiques biodégradable ou non.

Le rejet de ces eaux avec excès, dans le milieu récepteur, entraîne une chute en oxygène dissous qui peut provoquer le phénomène d'eutrophisation.

#### **1. Principe**

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux dans un milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée. La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

#### **2. Matériel et réactifs**

1. Solution de digestion :  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HgSO_4$  ;
2. réactifs acide :  $Ag_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  ;
3. solution  $H_2SO_4$  9M ;
4. réacteur programmable pour le chauffage à reflux ;

#### **3. Mode opératoire :**

On prélève à l'aide d'une pipette 2,5 ml d'échantillon on l'introduit dans un tube de réaction, puis on ajoute l'entement 1,5 ml de la solution de digestion ensuite 3,5 ml du réactifs acide.

Par la suite on porte le tube dans le réacteur à reflux à 150 pendant 2 heures.

A la fin et après refroidissement, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda = 600$  nm (fig.2).

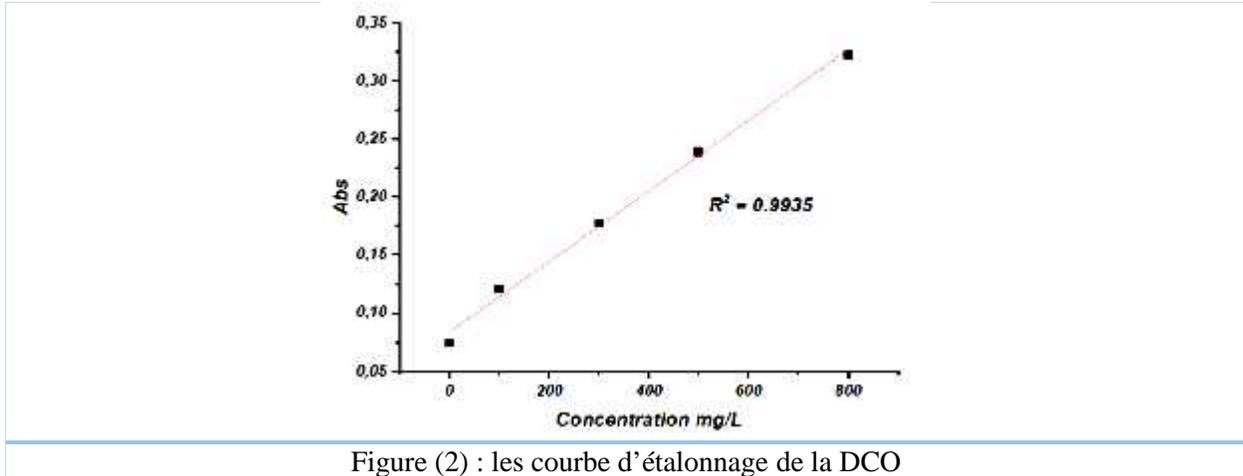


Figure (2) : les courbe d'étalonnage de la DCO

### ANNEXE 3

#### Isothermes d'élimination des CCTs par adsorption et BMCDI :

##### a. Modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q = \frac{X}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (i. 1)$$

Avec :

**q** : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant, (mg/g),

**C<sub>e</sub>** : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

**K<sub>f</sub>** et **n** : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La forme linéaire de la relation de Freundlich s'écrit comme suit :

$$\ln (q_e) = \ln (K_f) + \frac{1}{n} \ln (C_e) \dots \dots \dots (i. 2).$$

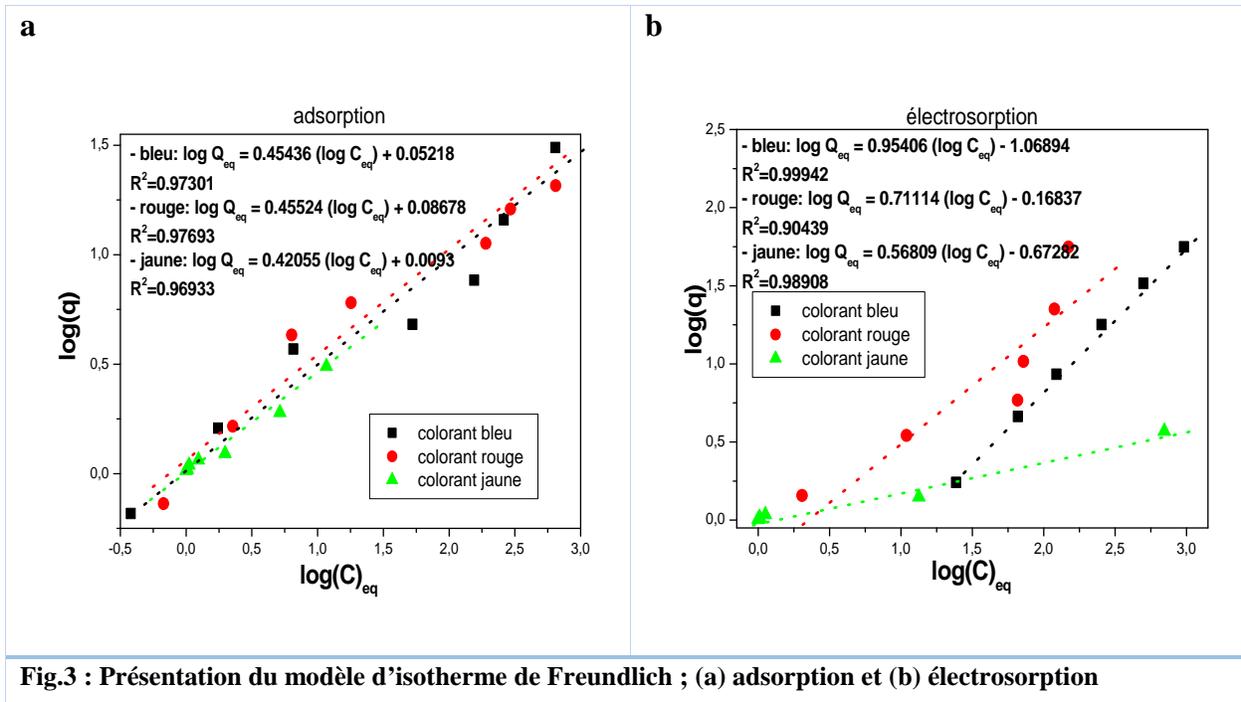


Fig.3 : Présentation du modèle d'isotherme de Freundlich ; (a) adsorption et (b) électrosorption

**b. Modèle de Langmuir:**

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimie sorption des gaz, a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution :

$$q = \frac{K q_m C_e}{1 + K C_e} \dots \dots \dots (i. 3).$$

Avec:

**q** : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),

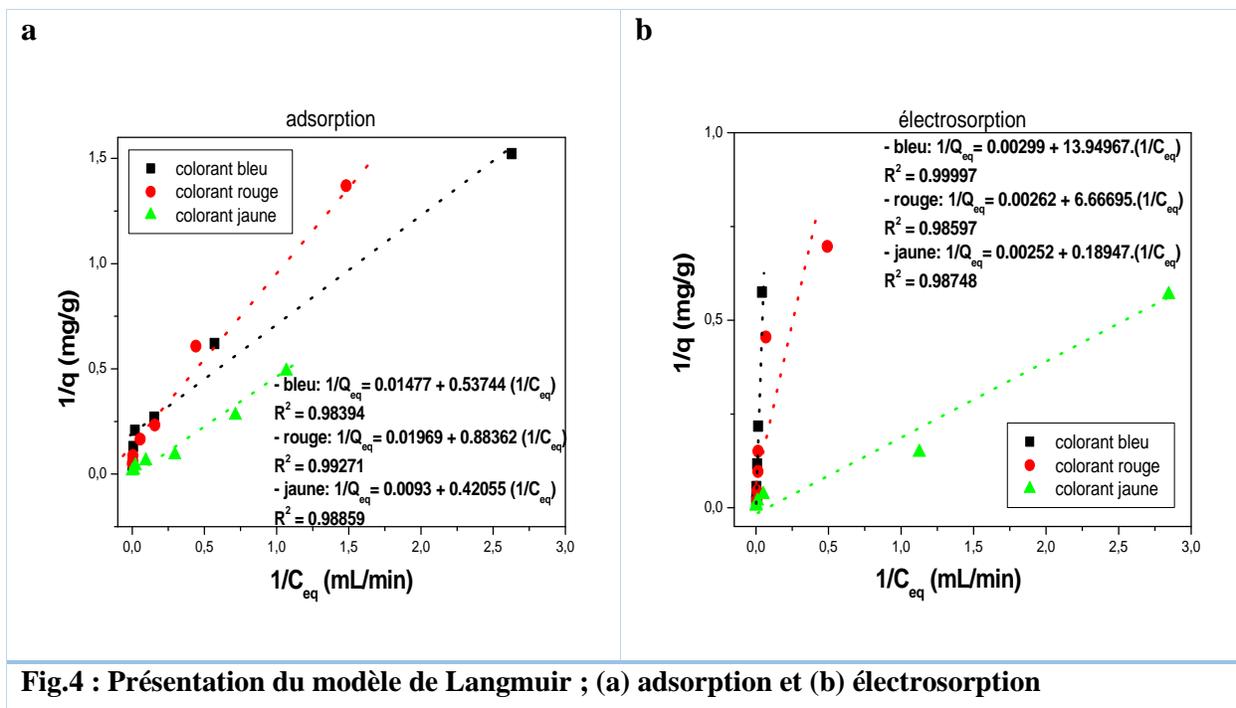
**C<sub>e</sub>**: la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

**q<sub>max</sub>**: la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g),

**K**: la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (mg/mg).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, la forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K q_m} C_e \dots \dots \dots (i. 4).$$



**Fig.4 : Présentation du modèle de Langmuir ; (a) adsorption et (b) électrosorption**

L'application de l'équation de Langmuir et de Freundlich sur nos résultats dans conditions opératoires sont représentés dans les figures (3 et 4). Les paramètres de ces deux équations sont rapportés dans le Tableau.1.

**Tableau.1 : Détermination des constantes thermodynamiques des isothermes d'adsorption et d'électrosorption des CCTs sur CAG**

	Adsorption						Electrosorption					
	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K.10 <sup>-4</sup>
<b>AB</b>	0.973	1.13	0.45	0.984	67.71	0.27	0.999	0.09	0.95	0.999	334.4	2.14
<b>AR</b>	0.977	1.22	0.46	0.992	50.78	0.11	0.904	0.68	0.71	0.985	381.7	3.93
<b>AY</b>	0.969	1.02	0.42	0.988	107.5	0.02	0.989	0.21	0.57	0.987	396.8	133

Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est plus adapté à cette sorption que celui de Freundlich. Ce constat est justifié par les valeurs des coefficients de régression et La quantité maximale calculée tableau.i.1.

## ANNEXE 4

### Dosage de Cr (VI) :

#### 1. Les réactifs :

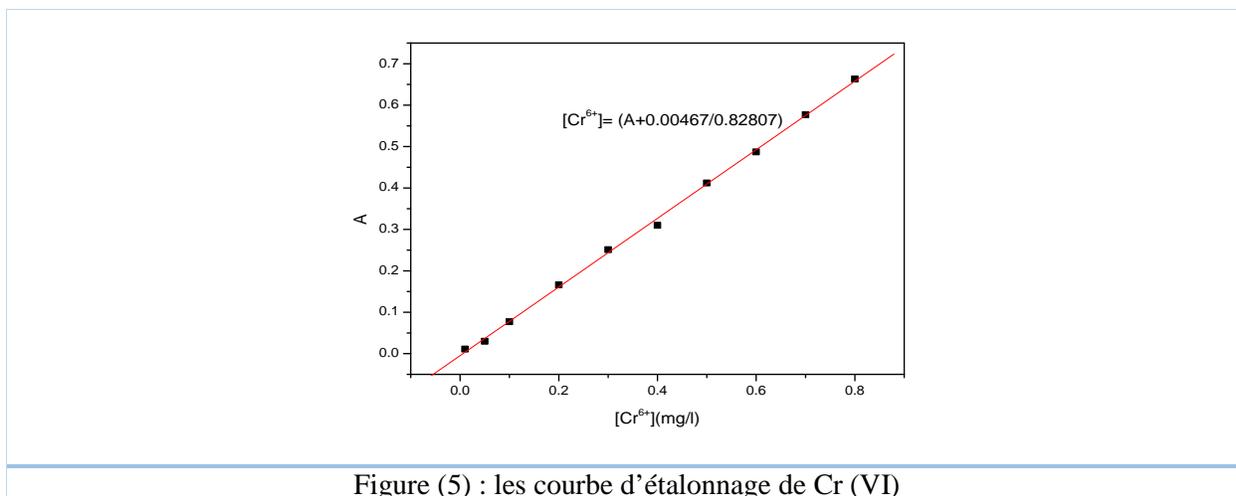
- ) Solution de diphénylcarbazine à 0.25 % dans l'acétone : Dissoudre 0.25g de réactif dans 100 ml d'acétone contient 4ml d'acide sulfurique (1+9).
- ) Solution mère de chrome (VI) 1mg/ml : dissoudre 2.83 g de  $K_2Cr_2O_7$  dans l'eau distillée, on chauffe jusqu'à  $140^\circ C$  puis on dilue jusqu'à 1 litre par l'eau distillée.

#### 2. La procédure :

Dans 10 fioles jaugées de 50 ml on prépare successivement (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 mg/L) de dechrome avec l'ajoute de 2.5 ml de solution de diphénylcarbazine dans chaque fiole. On laisse les fioles 15 minutes à l'obscurité puis on effectue les lectures.

#### 3. La courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à  $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$  pour obtenir la courbe d'étalonnage lainière présentée dans la figure 5



## ANNEXE 5

### Dosage des $MnO_4^-$ :

#### 1. Les réactifs :

- ) Solutions mère des  $MnO_4^-$  1mg/ml : dissoudre de  $KMnO_4$  dans l'eau distillée, on dilue jusqu'à 1 litre par l'eau distillée.

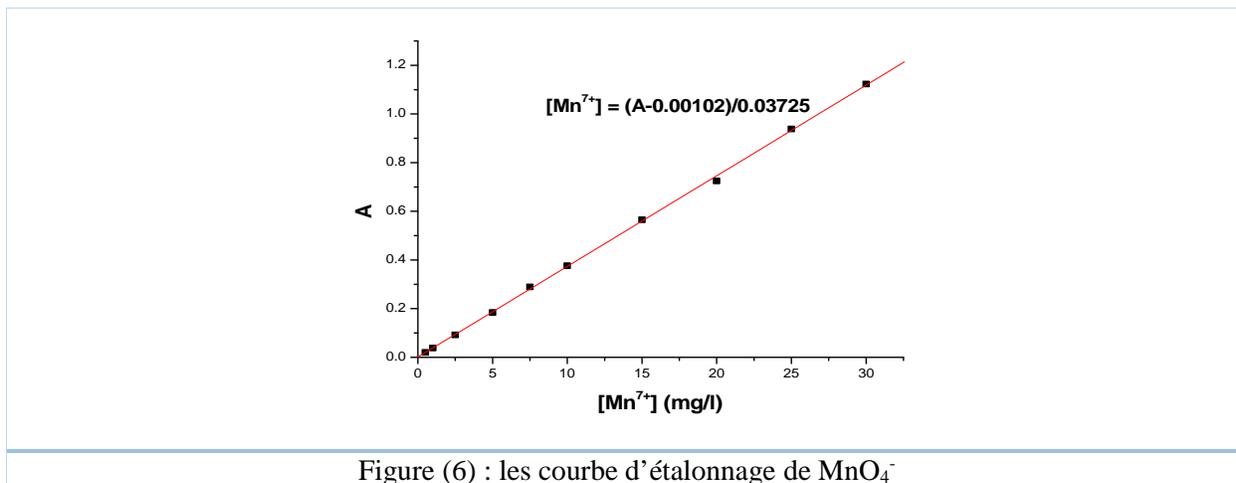
## Annexe |

### 4. La procédure :

Dans 10 fioles jaugées de 50 ml on prépare successivement (0, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg/L) de  $\text{MnO}_4^-$ . On laisse les fioles une minute à l'obscurité puis on effectue les lectures.

### 5. La courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  pour obtenir les courbes d'étalonnage lainière présentée dans la figure (6)



## ANNEXE 6

### Dosage de plomb :

Le plomb donne avec la dithizone en milieu faiblement alcalin (pH 8,5) un complexe coloré, soluble dans le tétrachlorure de carbone. La méthode de la dithizone peut être spécifique au plomb si on utilise les agents masquant et le pH correct. On agite la solution de plomb avec la solution de dithizone dans  $\text{CCl}_4$ , le complexe de dithizonate de plomb formée change la couleur de la phase organique de verte au rose claire. Finalement l'excès de dithizone est récupéré par extraction dans un milieu ammoniacal dilué.

#### 1. Les réactifs :

- Solution tampon PH = 8.5 ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (147.6 ml de solution de chlorure d'ammonium 4M + 52.4g d'une solution d'ammoniac 2 M).
- Solution mère de plomb à 1g/l (On dissous 1.598 g de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans 1l d'eau distillée).
- Solution fille de plomb à 10 mg/l obtenue par la dilution de la solution mère 100 fois.

## Annexe |

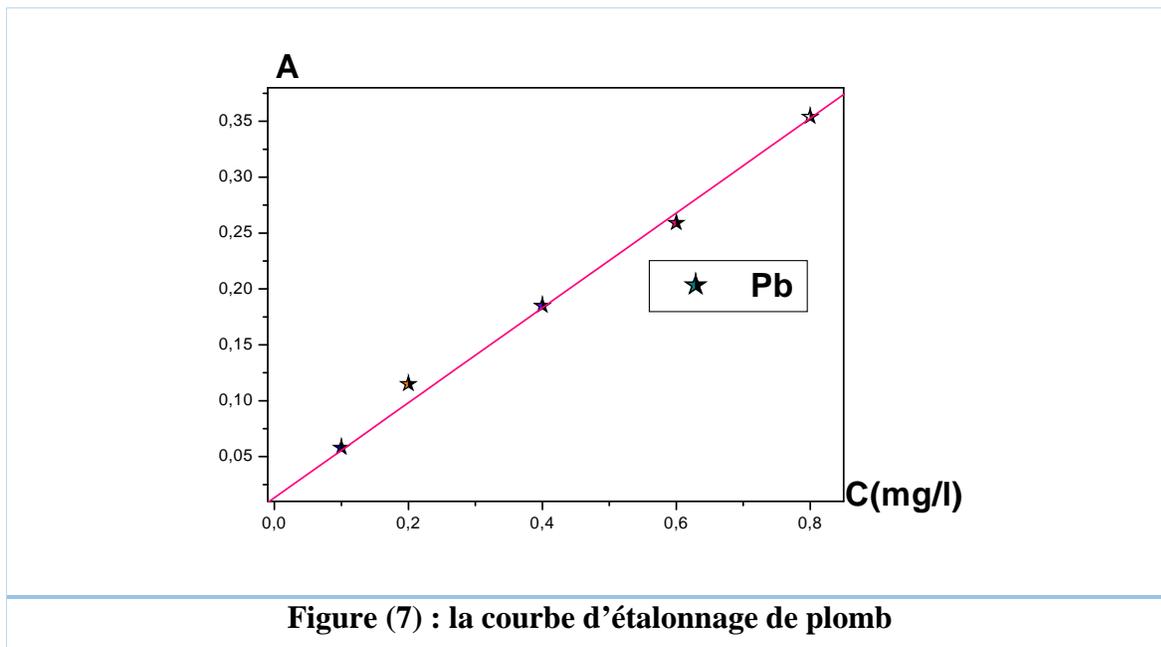
- d. Solution de dithizone a 0.002%
- e. Tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ).
- f. Agent masquant : Solution de KCN (25%) (nouvelle préparation).

### **2. La procédure :**

Dans 6 ampoules à décanter on met (0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 ml) de la solution de plomb 10 mg/l et (25, 24.75, 24.5, 24, 23.5, 23ml) d'eau distillée puis on ajoute 5 ml de la solution tampon et 10 ml de la solution de dithizone dans chaque ampoule et on agite jusqu'au changement de couleur de la phase organique de verte au rose claire. Pour éliminer l'excès de la dithizone on lave la phase organique par une solution d'ammoniaque diluée (1 goutte de  $\text{NH}_3$  concentré dans 25 ml d'eau distillée). Finalement on verse la phase organique de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on ajout  $\text{CCl}_4$  jusqu'à le trait de jauge.

### **3. La courbe d'étalonnage:**

On fait les lectures à  $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ ; pour obtenir la courbe d'étalonnage lainière présentée dans la figure.7



ANNEXE 7

vérification et confirmation de nouvelle équation Freundlich

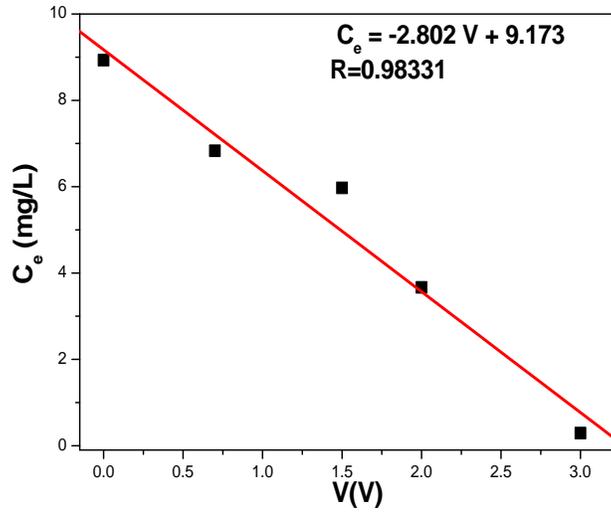


Figure (8) : Influence du voltage appliqué sur la concentration à l'équilibre ;

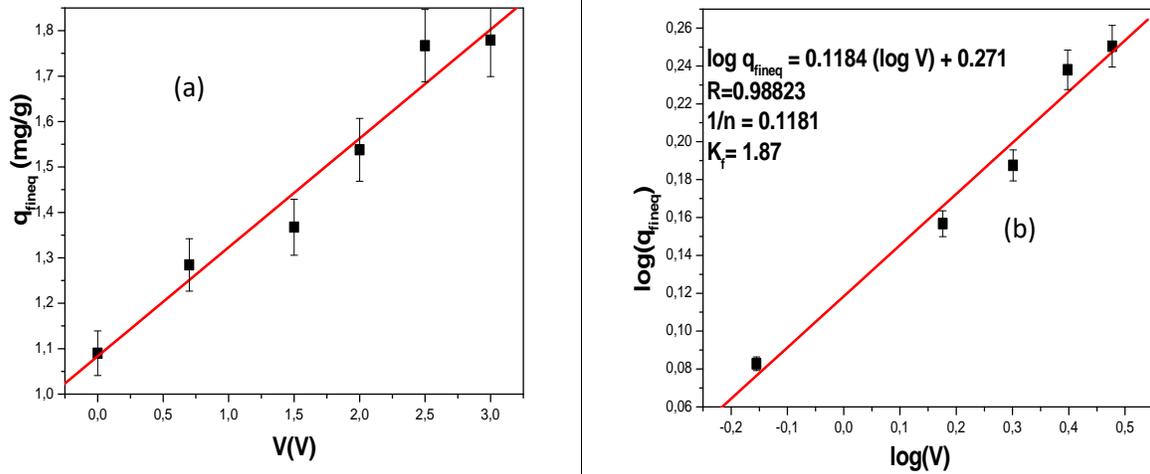


Figure (9) : nouvelle isotherme de Freundlich (a)  $q_{fineq} = f(V)$ ; et (b)  $\log q_{fineq} = f(\log V)$

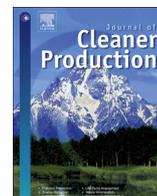
## Annexe |

**Table2: vérification et confirmation de nouvelle équation Freundlich sur diverses données de la littérature.**

Ions	Voltage Freundlich equation constants			Reference
	$K_F$ ( v)	$1/n$ ( v)	$R^2$	
anionic dye orange 7	<u>2.02</u>	<u>0.3438</u>	<u>0.9857</u>	[1]
Copper	<u>1.54</u>	<u>0.424</u>	<u>0.99038</u>	[2]
Arsenic (III)	<u>0.03</u>	<u>0.552</u>	<u>0.99858</u>	[3]
Arsenic (V)	<u>0.014</u>	<u>0.435</u>	<u>0.99372</u>	[3]

### Reference;

1. Han, Y., et al., *Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers*. Separation and Purification Technology, 2008. **59**(1): p. 43-49.
2. Huang, S.Y., C.S. Fan, and C.H. Hou, *Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2014. **278**: p. 8-15.
3. Fan, C.S., et al., *Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization*. J Hazard Mater, 2016. **312**: p. 208-15.



# Feasibility and optimisation of a batch mode capacitive deionization (BM CDI) process for textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from industrial wastewaters

Hasna Senoussi, Kamel - Eddine Bouhidel\*

Laboratory of Chemistry and Environmental Chemistry LCEE (Team: Water Chemistry/Desalination & Environment), Dep. of Chemistry, Fac. of Matter Sciences, University Hadj Lakhdar, Batna 1 05400, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 March 2018  
Received in revised form  
6 July 2018  
Accepted 4 September 2018  
Available online 10 September 2018

### Keywords:

Electro-sorption  
Astrazon red cationic dyes  
Removal  
Capacitive deionization  
Textile wastewater treatment  
Activated carbon electrode

## ABSTRACT

Feasibility, optimisation and modelization of textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from industrial wastewaters by batch mode capacitive deionization (BMCDI), with activated carbon (AC) electrodes, were investigated.

The synergy hypothesis, AC adsorption-electrochemical double layer effects, was verified and measured by the high CDI efficiency ( $\approx 99\%$ ) which was three times higher than conventional AC adsorption, demonstrating the intensification of the TCD removal by CDI. Unlike the adsorption and biological established treatments, the BMCDI presents real environmental performance and sustainability (recycling of pristine treated water, recovery of TCD and clean regeneration of AC electrodes).

This research study was mainly focused on the concentration–time ( $C-t$ ) and  $q(X/M)-t$  curves of batch runs, at different pHs, applied voltages ( $V$ ) or flow rates ( $Q$ ). The BMCDI efficiency was measured by the final equilibrium concentration  $C_{fineq}$  and electrode specific adsorption,  $q(X/M)$ .

CDI has rarely been studied as removal and recovery method of TCD. This BMCDI approach is thus quite novel and potentially applicable.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The capacitive deionization or CDI is an emerging and promising electrochemical desalination process. The ionic solutes removal is based on an electro-sorption effect; under an applied voltage, the ions migrate towards the CDI cell electrodes where they accumulate without reacting, thanks to a non-faradic or capacitive effect, and form an interfacial electric double layer (EDL) (Biesheuvel et al., 2014). The desalination efficiency is then strongly related to the electrodes properties such as a high specific area and a large electrochemical window. The activated carbon and its derivative modern materials (graphene, carbon nano-tube, black carbon ...) are the most used electrodes (Liu et al., 2015a, 2015b; Rasines et al., 2015a, 2015b; Gu et al., 2015; Jia and Zhang, 2016). The cyclic current reversal evacuates the electro-sorbed ions in a separate concentrated circuit and regenerates the electrodes.

This CDI simplicity seemed quite attractive; this what was

confirmed by very important research efforts and high investments, and got illustrated by the first commercial plant success (Suss et al., 2015). Indeed, desalination by CDI and electro-sorption derived processes (super capacitors, etc.) draw increasing interests (Porada et al., 2013; Anderson et al., 2010). These recent intensive scientific production and commercial trends show that CDI may change the future of desalination, pollution prevention and energy storage technologies (Suss et al., 2015; Shi and Zhitomirsky, 2015; AlMarzooqi et al., 2014).

Prevention of industrial pollution is another CDI application with versatile and unlimited possibilities. The treated water may be recycled, and the pollutant removed, concentrated and recovered in a cleanly process. Pollutants removal by electro-sorption is not new. It has already been studied during the 90s to remove sulphur compounds (Brian et al., 2001), thiocyanate (Rong and Xien, 2005) and heavy metals (Afkhami and Conway, 2002). Recent papers dealt with copper (Huang et al., 2014), lead (Liu et al., 2013), chromium (Avila et al., 2014) ..., and organic pollutants. Indeed aromatic acids (Bayram and Ayranci, 2012), pesticides (Kitous et al., 2009) and herbicides (Ania and Beguin, 2007) have also been investigated by CDI. However, recent reviews (Enric Brillasa, 2015; Gaikwad and

\* Corresponding author.

E-mail address: [ke.bouhidel@gmail.com](mailto:ke.bouhidel@gmail.com) (K.E. Bouhidel).

Balomajumder, 2016) on textile dyes treatment by electrochemical processes did not cite this CDI application.

TCDs were widely used for dyeing acrylic fibers (Salleh et al., 2011). Unfortunately, cationic dyes were among the most toxic dyes (Birhanli and Ozmen, 2005). They could lead to adverse effects such as allergic dermatitis, skin irritation, mutations and cancer (Salleh et al., 2011). There were several possible TCDs treatment processes such as adsorption (Yagub et al., 2014; Tan et al., 2015), coagulation – flocculation (Verma et al., 2012), membrane filtration (Dasgupta et al., 2015), biological degradation (Punzi et al., 2015), AOP (Asghar et al., 2015) and electrochemical process (Enric Brillasa, 2015). Only biological and adsorption treatments (Khandare and Govindwar, 2015) were well established in the industrial practice. Most of cited processes were either destructive, expensive, fouling promoters, water consuming or too sophisticated. On the opposite, the CDI presented obvious advantages confirmed by the present research work which has investigated the removal and recovery of cationic dyes (CDs) from textile wastewater, through batch mode CDI (BMCDI) process.

The high adsorption capacity of CD on activated carbon (Mahida and Patel, 2016; Hassani et al., 2015; Qiao et al., 2015), combined to the AC electrodes and solution conductance could promote synergistic removal effects in CDI. This synergy hypothesis was verified and measured by the high CDI efficiency. The influence of CDI process parameters (applied voltage  $V$ , flow rate  $Q$  and  $pH$ ), on TCDs removal efficiency was systematically investigated and optimized.

To do that, TCD concentration – time ( $C - t$ ) and  $q (X/M) - t$  curves of batch runs were plotted at different  $pH$ s,  $V$  or  $Q$ . The final equilibrium concentration  $C_{req}$ , at steady state regime, measured the process efficiency and evaluated the BM – CDI feasibility and optimal conditions.

Finally, a comparative study adsorption/electro-sorption and the activated carbon electrodes regeneration were also studied.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals and materials

- o The cationic dye Astrazon Red FBL (AR):

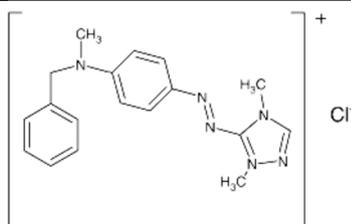
This basic dye (Table 1) (Almeida et al., 2010) was supplied by Dystar Thai Co Ltd to an Algerian textile manufacturing plant.

The used granular activated carbon was Norit PK 1–3, produced by steam activation.

The activated carbon was washed by ultrapure water; the wash operation was tested by conductivity measurements. The washed activated carbon was then dried at 120 °C and kept in desiccators for further use.

High purity chemicals (HCl, NaOH and NaCl), of analytical quality, have been used to prepare the studied solutions.

**Table 1**  
Characteristics of the AR cationic dye.

Dyes commercial name	Structural Formula	Molecular Formula	Molecular Weight (g/mol)	color index	$\lambda_{max}$
AR: Astrazon Red FBL		$C_{18}H_{21}ClN_6$	357.93	basic red 46	530

### 2.2. Description of the batch – mode CDI

Fig. 1 shows the experimental set up of this research work.

The CDI cell was placed in a batch mode recycling system, where the solution was continuously circulated from the pump to the cell, as depicted in Fig. 1. The CDI cell consisted of a pair of GAC electrodes separated by a 3.0 mm gap for the solution flow. The parallel-shaped electrodes were of 18 mm × 29 mm × 3 mm.

The AR dye removal by CDI was performed by applying a direct voltage between the GAC electrodes using a single output adjustable DC power supply. This voltage, noted  $V$ , measured the total voltage drop, including cell resistances, between the two electrodes; it is not an electrochemical potential as conventionally measured against a reference electrode.

The adsorption tests were performed in open circuit ( $V = 0V$ ). The changes in the solution conductivity were also continuously monitored using a conductivity meter (CDM210 Radiometer Analytical). The  $pH$  of the solutions was controlled using either hydrochloric acid or sodium hydroxide standardized solutions and confirmed by  $pH$  measurements (WTW 720  $pH$  meter).

The amount of the AR cationic dye in the aqueous solutions was determined by visible spectrophotometric analysis (Shimadzu UV-1700 UV-VIS Spectrophotometer).

The amount of cationic dyes adsorbed per unit mass of GAC electrode  $q$  (mg/g), and the removal rate efficiency  $R$  (%) were calculated using this equation:

$$R(\%) = (C_0 - C) \cdot V / M$$

Where  $C_0$  is the initial dye concentration (mg/L) and  $C$  is the dye concentration in the aqueous phase at equilibrium (mg/l),  $v$  (treated solution volume) is the total aqueous volume (L), and  $M$  is the mass of GAC.

### 2.3. Characterization of TCD

#### 2.3.1. The TCD acid – base properties

The TCD had established acid – base properties. They were verified here on the studied dye (AR). Its titration by NaOH evidenced equivalent point and an 8.2  $pK_a$  value, which allowed to identify two species, cationic  $AR^+$  and, neutral AR (Fig. 2). This predicted best conductance and CDI efficiency in acidic medium. The following study of  $pH$  influence on BM – CDI confirmed these predictions.

#### 2.3.2. Spectrophotometric characterization of the AR TCD removal

CDI experiment was monitored spectrophotometrically. The VIS absorbance spectrums were shown in Fig. 3. It confirmed  $\lambda_{max}$  stability and reproducibility.

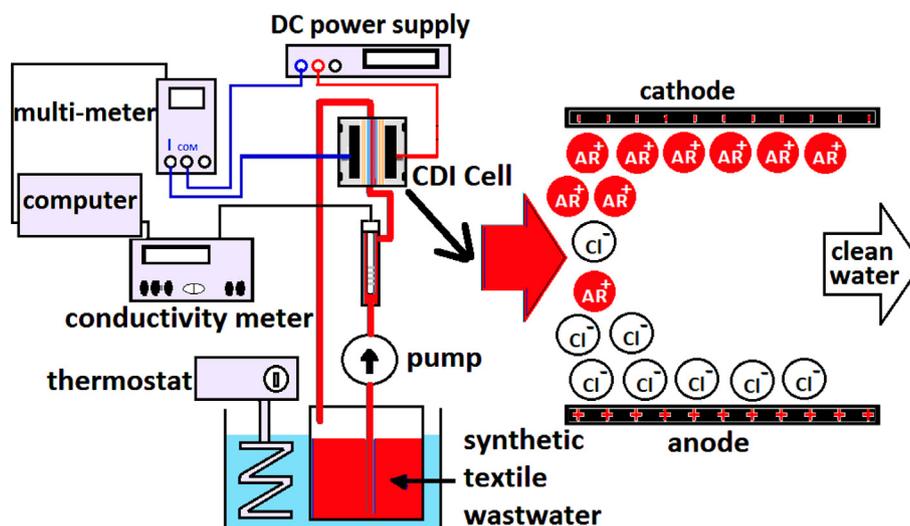


Fig. 1. Schematic diagram of electro-sorption unit cell and experimental system.

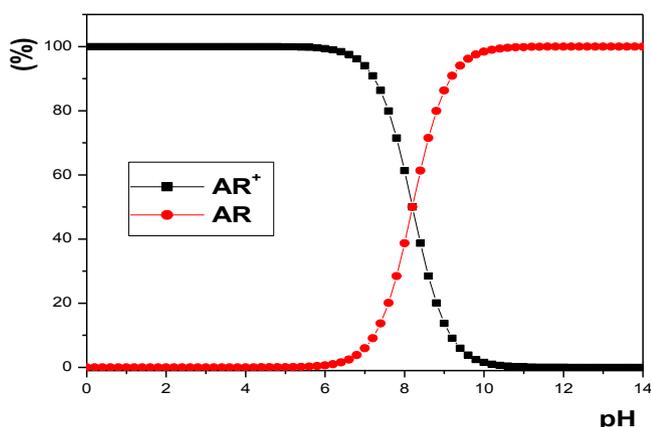


Fig. 2. Species distribution diagrams (%) of the Astrazon Red (AR) molecular dye and the Astrazon Red (AR<sup>+</sup>) cationic dye.

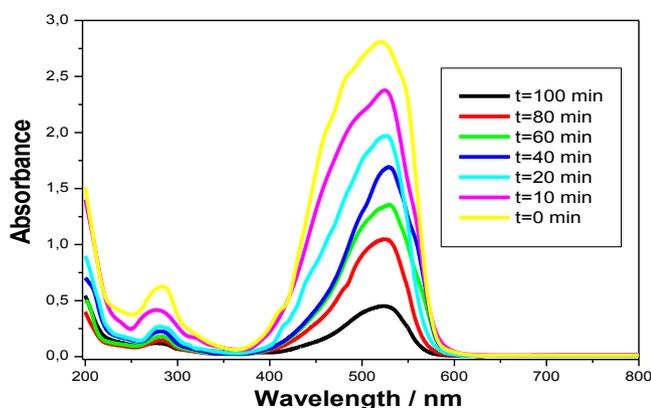


Fig. 3. Visible spectrum of the Astrazon Red (AR) dye removal kinetic by BMCDI.

### 2.3.3. Electrochemical characteristics of the AR dye on GAC

The electrochemical characteristics of the AR cationic dye on GAC electrode, under the same operating condition of the CDI process, were evaluated by cyclic voltammetry measurements. The CV scan was performed in a conventional three-electrode cell. A

potentiostat/galvanostat AutoLAB Metrohm PGSTAT302 Instrument with scan rate of 50 mV/s and a potential range  $-1.5\text{ V} - +3\text{ V}$  were used (Fig. 4).

The cyclic voltamogram in Fig. 4 doesn't show any oxidation nor reduction peak. In addition, it presented a typical capacitive characteristics of the GAC electrodes, 213.62 mF/g. Therefore, the performance of the electric double-layer capacitor of GAC electrodes could be improved, resulting in a larger removal capacity of the dyes (Huang et al., 2014).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Effect of pH on the BM – CDI process

The C – t curves (Fig. 5) were plotted at a constant and optimal applied voltage (2 V) but at various pHs; the BM CDI final efficiency increased with the pH decreased until a threshold pH of 3.7, which was the optimal pH value (Table 2) corresponding to a maximal efficiency (98%). At lower pH values the removal efficiency decreased observing an H<sub>2</sub> evolution, which could affect negatively the dye electro-sorption; the high acidic pH zone was then unfavorable. At higher pH the TCD removal decreased from 98% at pH = 3.7–48% at pH = 7.5. This was easily explained by the species

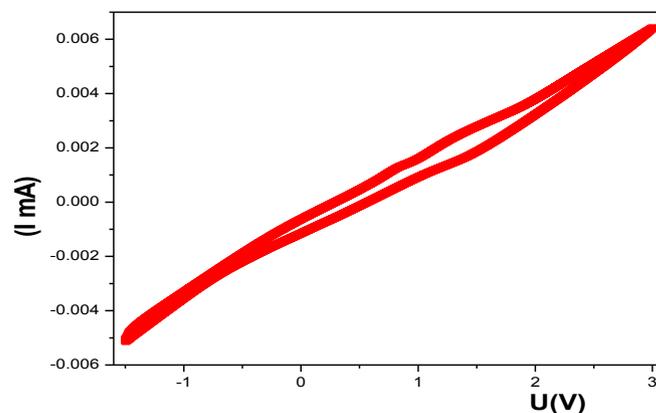


Fig. 4. Cyclic voltammetry of the the Astrazon Red (AR) dye in a 3 electrodes cell (Working electrode: granular activated carbon; Auxiliary electrode: Pt; Reference saturated calomel electrode).

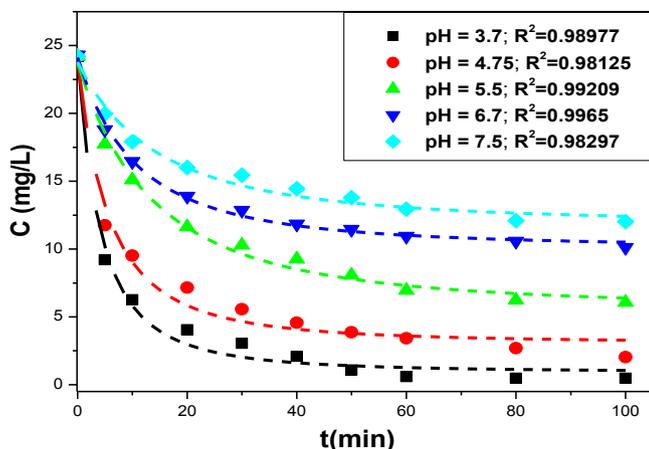


Fig. 5. Effect of pH on the concentration – time curves during a BM CDI run. Initial Operating conditions:  $C_0 = 25$  mg/L;  $Q = 10$  mL/min;  $V = 2$  Volts; and pH = 3.7 to 7.5.

Table 2  
Influence of pH on AR dye removal by BM CDI at constant and optimal voltage.

pH	3.7	4.7	5.5	6.5	7.5
q(mg/g)	1.77	1.65	1.19	0.87	0.74

distribution diagram (Fig. 2), where the uncharged species AR predominated at higher pH.

### 3.2. Influence of applied voltage $V$ on the BM – CDI process

The Fig. 6 dealt with the AR dye removal by CDI. It presented the dye concentration – time curves in closed circuit and batch runs at different applied voltages, at constant and optimal flow rate (14 mL/min) and pH (3.7). These  $C - t$  curves of batch runs presented a decreasing exponential functions shape; they were quite similar to conventional batch CDI curves obtained with nitrate and fluoride (Tang et al., 2015); the TCD has apparently the same CDI behaviour as ordinary salts.

The Fig. 6 showed an explicit final equilibrium concentration in the final steady state region. The GAC electrode specific capacity  $q$  (X/M), at final steady state regime, increased with the applied voltage increase until a 2 V (Table 3).

In spite of this stagnation the final efficiency was excellent (98%)

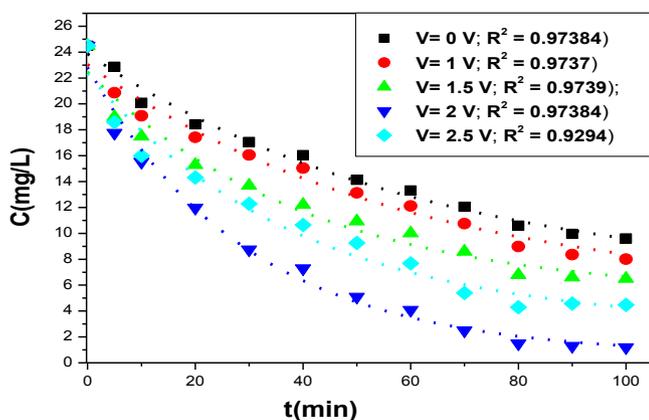


Fig. 6. Effect of the applied voltage  $V$  on the Astrazone Red (AR) dye concentration – time curves during the BM CDI run. Initial operating conditions:  $C_0 = 25$  mg/L; pH = 3.7;  $Q = 10$  mL/min; and  $V = 0 - 2.5$  Volts.

Table 3  
Influence and optimisation of the applied voltage during the BM CDI of the AR dye.

V (volts)	0	1	1.5	2	2.5
q(mg/g)	1.02	1.28	1.37	1.75	1.47

and confirmed even further the process feasibility which was also characterized by an excellent treated water quality. This has demonstrated the CDI large superiority on conventional GAC adsorption and biological treatments.

This 2 V value seemed surprisingly excessive because most previous CDI studies have confirmed the 1.5 V maximal threshold before water dissociation (the limit of the electrode “electrochemical window” for AC). However, this well-established 1.5 V value is measured against the standard reference electrode: it is an electrochemical potential. Whereas in this present experimental study the applied voltage  $V$ , increased until 2.5 V, is not measured against a reference electrode; This 2.5 V value measured the total voltage drop cathode–anode which corresponded to symmetrical absolute potentials: 1.25 V on the cathode and +1.25 on the anode; These values, inferior to +1.50 V the maximal threshold accepted for CDI applications, explained the interfacial pH stability and the absence of any water dissociation.

This voltage drop also includes the various cell resistances. Our optimal voltage, 2 V, corresponded then to the symmetrical voltage range - 1 V \_ + 1 V.

The electrochemical inertia and stability of this TCD cation was remarkable: Excepted vat dyes, especially indigo, the electrochemical reduction efficiency is very low. Brillas and al. write: “Direct electroreduction has lost the interest for the destruction of dyes in aqueous solution because it offers a very poor decontamination of wastewaters compared to other electrochemical treatments.”. This can be explained by the dye functions which are at their lower oxidation degree: it isn't easy to electrochemically reduce the ammonium N (- 3) or sulfide (- 2) groups.

### 3.3. Effect of flow rate $Q$ on the BM – CDI process

Fig. 7 showed the influence of the solution flow rate (4–20 mL/min) on the  $C - t$  curves. They were plotted at constant optimized voltage (2 V) and pH (3.7). The curves shape was quite similar to that of the applied voltage presented in Fig. 6. They showed two main regions; a rapid initial decreasing followed by an asymptotic final region, which illustrates the steady state regime and the TCD removal efficiency measured by the final concentration.

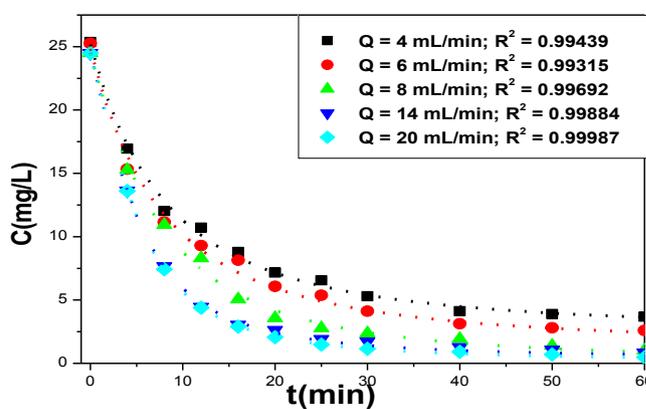


Fig. 7. Effect of the flow rate  $Q$  on the concentration – time curves during the BM CDI run. Initial operating conditions:  $C_0 = 25$  mg/L;  $V = 2$  Volts; pH = 3.7; and  $Q = 4 - 20$  mL/min.

The GAC electrode specific capacity  $q$  at final steady state regime, increased with the flow rate increase (Fig. 7) until a 14 mL/min, flow rate threshold value, where the TCD removal efficiency stagnated; the higher flow rates did not bring any improvement. A similar previous research work didn't evidence the flow rate influence (Tang et al., 2015), oppositely to the present results where the BM CDI efficiency seemed to be sensitively improved by the flow rate increase (from 99% at 20 mL/min to 80% at 4 mL/min). This difference could be explained by the flow rate intensity and by the cell design. In the cited reference, very high flow rates have been used, which could explain the efficiency stagnation. In the present research work, the cell design allowed the solution flow to percolate through the AC grains, oppositely to conventional CDI cells.

The hydro-dynamical and the mass transfer mechanisms (boundary layer thickness, Reynolds number and GAC internal porosity) could be used to interpret the flow rate influence.

### 3.4. Effect of temperature $T$ on the BM – CDI process

The medium temperature is a very important parameter in dyes removal; because textile wastewater, loaded with dyes, was came out of the factory with a high temperature (60 °C). The temperature effect was investigated at 15, 25, 35, 45, and 60 °C, and at optimum operating condition (pH = 3.7; V = 2 V; Q = 20 mL). The Fig. 8 shows clearly the influence of temperature on the C – t curves. It was observed that the equilibrium concentration of AR decreased from 3 to 0.8 mg/L with increase of temperature from 15 to 60 °C, indicating the exothermic nature of the electrosorption reaction.

### 3.5. Effect of supporting electrolyte on the BM – CDI process

The effect of supporting electrolyte (NaCl) on the dyes removal was studied at the optimum operating condition with variation of the NaCl concentration from 0 to 25 mg/L (Fig. 9). It was observed that the increase of NaCl concentration from 0 to 25 mg/L led a significant increase in equilibrium time, the NaCl had a high conductivity which allowed it to migrate to the GAC electrodes before the AR dyes, this disabled the removal process, but it did not affect the removal capacity and the removal rate (Table 4).

### 3.6. Comparison electrosorption/adsorption

AR removal by BM-CDI was performed with various initial concentrations (25–1000 mg/L) at optimal condition with and

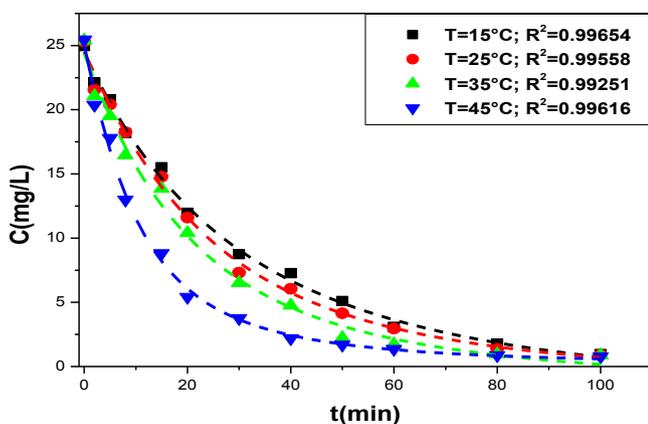


Fig. 8. Effect of the temperature  $T$  on the concentration – time curves during the BMCDI run. Initial operating conditions:  $C_0 = 25$  mg/L; V = 2 Volts; pH = 3.7; Q = 20 mL/min; and T = 15–60 °C.

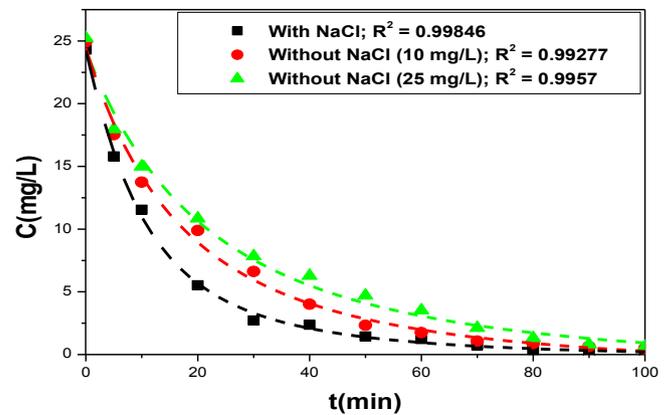


Fig. 9. Effect of the supporting electrolyte on the concentration – time curves during the BMCDI run. Initial operating conditions:  $C_0 = 25$  mg/L; V = 2 V; pH = 3.7; Q = 20 mL/min; and [NaCl] = 0–30 mg/L.

Table 4  
Influence of the supporting electrolyte on the BM CDI of the AR dye.

[NaCl] (mg/L)	teq (min)	R%	q (mg/g)
0	70	99.25	1.77
10	80	98.08	1.77
25	100	97.88	1.76

without polarization, it allowed us to study the isotherm and kinetics of the electrosorption/adsorption process. The Fig. 10 (a) and (b) show the  $q - t$  curves for different initial concentrations of AR with and without polarization. The adsorption capacity at equilibrium time was increased proportionally to the initial concentration from 1.74 mg/g to 55.72 mg/g with polarization and from 0.5 to 18.9 mg/L without polarization.

The good adsorption capacity of TCD on activated carbon combined to the AC electrodes and solution conductance could promote synergetic removal effects in BM-CDI. This synergy hypothesis, was verified and measured by the high CDI efficiency which was three times higher than conventional AC adsorption, demonstrating the intensification of the TCD removal by BM-CDI.

The following Table 5 compared our present results to literature data.

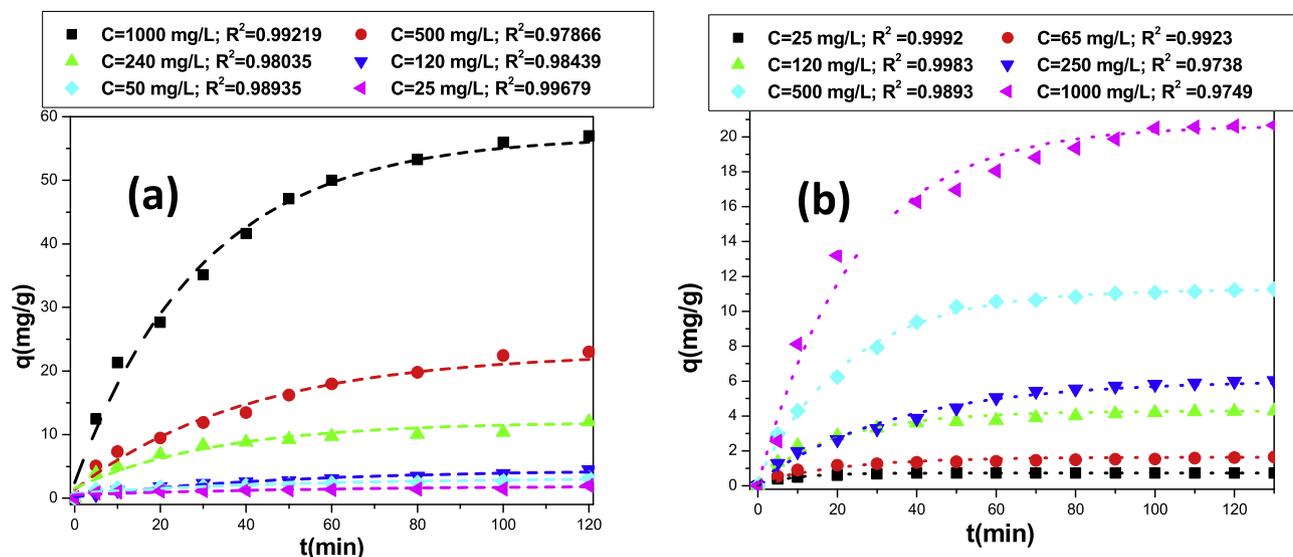
### 3.7. The BM CDI GAC electrodes regeneration

Figs. 11 and 12 presented the reverse applied voltages (-2 V) effects on the AC electrodes regeneration at optimized conditions. The influence of the number of regeneration cycles was also investigated. The first cycle showed 63.6% removal efficiency. However, the following cycles showed lower absolute removal efficiency (9.65 mg/g instead of initial 15.0 mg/g) but excellent relative removal efficiencies (99.8%).

There were some similar previous studies dealing with pollutant solutes (Huang et al., 2014; Delpoux-Ouldriane et al., 2015).

## 4. Conclusion

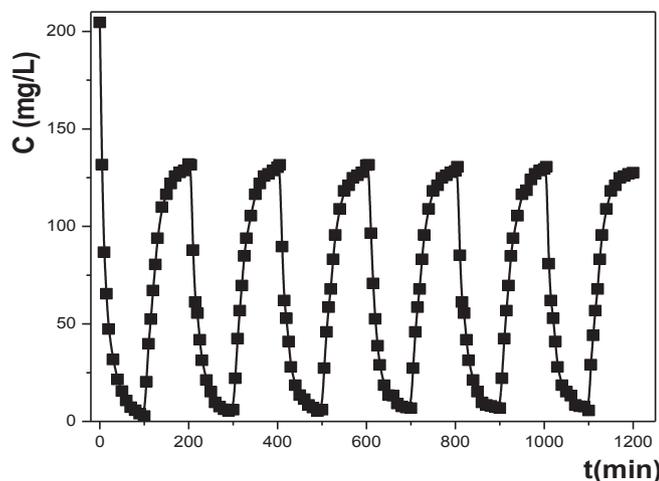
This paper has investigated the textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from synthetic and real industrial wastewaters, by a batch – mode capacitive deionization (BM CDI) cell. The main results and novel findings were the process feasibility demonstration and its parameters (pH, voltage V, and flow rate Q) optimisation.



**Fig. 10.** Effect of the dye initial concentration on the concentration – time curves during the BMCDI run with (a) and without (b) polarization. Initial operating condition:  $V = 2$  Volts;  $\text{pH} = 3.7$ ;  $Q = 20$  mL/min; and;  $C_0 = 25$ – $1000$  mg/L.

**Table 5**  
Comparison the maximum amounts adsorbed ( $q_{\text{max}}$ ) of the AR adsorption/electrosorption.

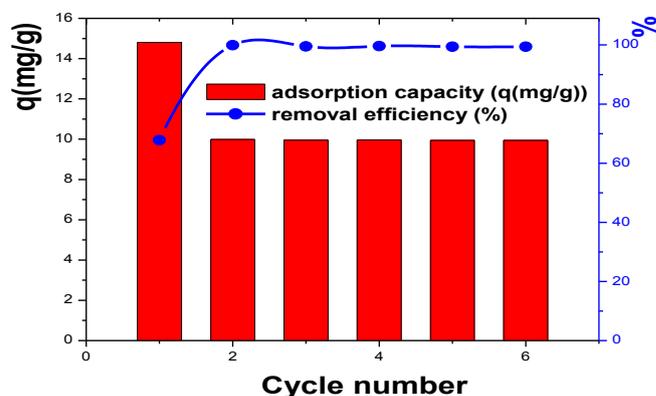
adsorbents	process	Equilibrium time	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	reference
GAC (Norit PK 1–3)	Adsorption	100	50.78	This research
mineral waste from coal mining	Adsorption	200	45.89	(Almeida et al., 2010)
Posidonia oceanica	Adsorption	180	68.97	(Cengiz et al., 2012)
GAC (Norit PK 1–3)	électrosorption	100	381.7	This research



**Fig. 11.** Effect of the cyclic current reversal on the removal – regeneration of the activated carbon electrodes during the BMCDI of Astrazon Red solutions.

These findings are detailed here.

- The process feasibility: Excellent removal ( $\geq 98\%$ ) and recovery efficiency of TCD, recyclable treated waters and a zero discharge pollution were demonstrated on a lab. scale CDI pilot; indeed it was a clean and sustainable technology. These advantages gave CDI a large superiority on conventional established (activated carbon adsorption and biological treatment) and emerging (membranes and photodegradation) processes which presented respectively evident drawbacks (TCD destruction and water



**Fig. 12.** Effect of the cyclic number of current reversal on removal – regeneration capacity and relative efficiency (%) of the granular activated carbon electrodes.

consumption or high costs and fouling). The BM – CDI feasibility, applicability and superiority on conventional processes were clearly evidenced.

- The tests on real effluents: the used TCD were provided by an important acrylic dyeing plant. The tested synthetic wastewaters were then quite similar to realistic industrial effluents.
- The originality: this TCD removal topic by CDI has been poorly investigated before. This was confirmed by recent review papers (Enric Brillasa, 2015; Gaikwad and Balomajumder, 2016) which dealt with the textile dyes removal by electrochemical processes (absence of any CDI reference).
- The research hypotheses quality and their verification: The high TCD adsorption on activated carbon, its double hydrophilic –

hydrophobic and charged - uncharged character, its large electrochemical window and its good conductance were well established. These properties constituted the main research hypotheses which expected a synergetic adsorption – electro-sorption effects in a CDI cell with activated carbon electrodes. This synergy was totally verified. The CDI efficiency was three times higher than ordinary GAC adsorption.

- The BM CDI process parameters optimisation: the influence of pH applied voltage V and flow rate Q, on final process efficiency (at steady state regime) had been systematically studied and optimized. Indeed they presented maximal efficiency at given optimal pH, V and Q.
- Thanks to the dye pH buffering effect this BMCDI application remained highly efficient even out of the well established 1.5 V electrochemical window of AC electrodes where faradic reactions may occur.

### Acknowledgements

This work was supported by the DGRSDT and the CNEPRU Program (J 0101320140145 01/2015) of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research.

### References

- Afkhami, A., Conway, B.E., 2002. Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth. *J. Colloid Interface Sci.* 251 (2), 248–255.
- AlMarzooqi, F.A., et al., 2014. Application of Capacitive Deionisation in water desalination: a review. *Desalination* 342, 3–15.
- Almeida, C.A.P., et al., 2010. Mineral waste from coal mining for removal of atrazone red dye from aqueous solutions. *Desalination* 264 (3), 181–187.
- Anderson, M.A., Cudero, A.L., Palma, J., 2010. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: will it compete? *Electrochim. Acta* 55 (12), 3845–3856.
- Ania, C.O., Beguin, F., 2007. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Res.* 41 (15), 3372–3380.
- Asghar, A., Abdul Raman, A.A., Wan Daud, W.M.A., 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean. Prod.* 87, 826–838.
- Avila, M., et al., 2014. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 245, 201–209.
- Bayram, E., Ayranci, E., 2012. Structural effects on electrosorptive behavior of aromatic organic acids from aqueous solutions onto activated carbon cloth electrode of a flow-through electrolytic cell. *J. Electroanal. Chem.* 683, 14–20.
- Biesheuvel, P.M., et al., 2014. Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization. *J. Solid State Electrochem.* 18 (5), 1365–1376.
- Birhanli, A., Ozmen, M., 2005. Evaluation of the toxicity and teratogenicity of six commercial textile dyes using the frog embryo teratogenesis assay—Xenopus. *Drug Chem. Toxicol.* 28 (1), 51–65.
- Brian, E., Conway, E.A., Hassan, Al-Maznai, 2001. Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from waste-waters. *Electrochim. Acta* 47, 705–718.
- Cengiz, S., Tanrikulu, F., Aksu, S., 2012. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *posidonia oceanica* (L.). *Chem. Eng. J.* 189–190, 32–40.
- Dasgupta, J., et al., 2015. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. *J. Environ. Manag.* 147, 55–72.
- Delpeux-Ouldriane, S., et al., 2015. The role played by local pH and pore size distribution in the electrochemical regeneration of carbon fabrics loaded with bentazon. *Carbon* 94, 816–825.
- Enric Brillasa, C.A.M.-H., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* 166–167, 603–643.
- Gaikwad, M.S., Balomajumder, C., 2016. Current progress of capacitive deionization for removal of pollutant ions. *Electrochem. Energy Technol.* 2 (1).
- Gu, X., et al., 2015. Facile fabrication of graphene–polypyrrole–Mn composites as high-performance electrodes for capacitive deionization. *J. Mater. Chem.* 3 (11), 5866–5874.
- Hassani, A., et al., December 2015. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: a comparative study by using central composite design. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (4), 2738–2749. Part A.
- Huang, S.Y., Fan, C.S., Hou, C.H., 2014. Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *J. Hazard Mater.* 278, 8–15.
- Jia, B., Zhang, W., 2016. Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review. *Nanoscale Res Lett* 11 (1), 64.
- Khandare, R.V., Govindwar, S.P., December 2015. Phytoremediation of textile dyes and effluents: current scenario and future prospects. *Biotechnol. Adv.* 33 (8), 1697–1714.
- Kitous, O., et al., 2009. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *J. Hazard Mater.* 161 (2–3), 1035–1039.
- Liu, Y., et al., 2013. The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 218, 81–88.
- Liu, Y., et al., 2015. Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization. *Electrochim. Acta* 151, 489–496.
- Liu, Y., et al., 2015. Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization. *RSC Adv.* 5 (20), 15205–15225.
- Mahida, V.P., Patel, M.P., May 2016. Removal of some most hazardous cationic dyes using novel poly (NIPAAm/AA/N-allylisatin) nanohydrogel. *Arabian Journal of Chemistry* 9 (3), 430–442.
- Porada, S., et al., 2013. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Prog. Mater. Sci.* 58 (8), 1388–1442.
- Punzi, M., et al., 2015. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. *Chem. Eng. J.* 270, 290–299.
- Qiao, H., et al., 2015. Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. *Chemosphere* 141, 297–303.
- Rasines, G., et al., 2015. N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions. *Carbon* 83, 262–274.
- Rasines, G., et al., 2015. On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water. *Electrochim. Acta* 170, 154–163.
- Rong, C., Xien, H., 2005. Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution. *J. Colloid Interface Sci.* 290 (1), 190–195.
- Salleh, M.A.M., et al., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination* 280 (1–3), 1–13.
- Shi, K., Zhitomirsky, I., 2015. Supercapacitor devices for energy storage and capacitive dye removal from aqueous solutions. *RSC Adv.* 5 (1), 320–327.
- Suss, M.E., et al., 2015. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy Environ. Sci.* 8 (8), 2296–2319.
- Tan, K.B., et al., 2015. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Separ. Purif. Technol.* 150, 229–242.
- Tang, W., et al., 2015. Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization. *Water Res.* 84, 342–349.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manag.* 93 (1), 154–168.
- Yagub, M.T., et al., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172–184.

## Résumé:

Cette thèse de Doctorat s'est penchée sur l'étude d'une nouvelle technologie de dessalement et de dépollution : la CDI ou « Capacitive DeIonisation ». C'est une technique électrochimique basée sur le principe de la théorie de la double couche électrochimique ; le passage d'une eau saline ou polluée, entre deux électrodes à grande surface spécifique et large fenêtre électrochimique, permet de retenir les ions par un effet d'accumulation non faradique, et purifiant d'eau avec une grande simplicité et efficacité. Les sels accumulés sont périodiquement enlevés par inversion du courant dans un circuit séparé, régénérant ainsi les électrodes. Les motivations de cette recherche sont profondément liées aux problèmes des ressources en eau en Algérie où la CDI pourrait occuper une place de choix. Cette thèse a pu atteindre les résultats suivants :

- La réalisation d'un pilote expérimental très performant démontrant la faisabilité de pilotes semi-industriels ou industriels en Algérie.
- La réalisation de nombreuses études de cas :
  - Dépollution, recyclage de l'eau de l'industrie textile, valorisation de colorants textiles cationiques.
  - Elimination du chrome hexavalent et nouvelle méthode de régénération des électrodes.
  - Dessalement d'eaux saumâtres synthétiques démontrant la possibilité d'application pour les eaux saumâtres Sahariennes. Et développement d'une nouvelle équation qui modélise la CDI

Cette recherche a ainsi démontré que la CDI est une vraie technologie propre, d'une grande versatilité et aux possibilités illimitées, pour les eaux résiduaires industrielles et présente de réelles perspectives d'application pour les eaux saumâtres sahariennes, en combinaison avec l'énergie solaire et géothermique.

## Abstract:

This doctoral thesis focused on the study of a new water desalination and depollution technology: the CDI or "Capacitive Deionization". It is an electrochemical technique based on the principle of the theory of the electrochemical double layer; the passage of saline, between two electrodes with a large specific surface area and a large electrochemical window, makes it possible to retain the ions by a non-faradic accumulation effect. The accumulated salts are periodically removed by reversing the current in a separate circuit, thereby regenerating the electrodes. The deep motivations of this research are deeply related to the problems of the water resources in Algeria where the CDI could occupy a place of choice. This thesis was able to achieve the following results:

- The realization of a high-performance experimental pilot demonstrating the feasibility of semi-industrial or industrial pilots in Algeria.
- The realization of numerous case studies:
  - Depollution, recycling of textile water, recovery of cationic textile dyes
  - Removal of hexavalent chromium and new electrode regeneration method;
  - Desalination of synthetic saline waters demonstrating the possibility of application for Saharan saline waters. And development of a new equation that modeled the CDI

This research has shown that CDI is a true clean technology, with great versatility and unlimited possibilities for industrial wastewater and Saharan saline waters, in combination with solar energy.

## ملخص:

ركزت أطروحة الدكتوراه هذه على دراسة تحلية المياه ومكافحة تلوث المياه باستعمال التكنولوجيا الجديدة CDI: أو "إزالة الأيونات بالسعة" إنها تقنية كهروكيميائية تقوم على مبدأ الطبقة الكهروكيميائية؛ مرور الأملاح والأيونات الملوثة للمياه بين قطبين بحملان مساحة سطح عالية ونفاذة الكهروكيميائية واسعة، يسمح للاحتفاظ بالأيونات في هذه الأقطاب. تتم إزالة الأملاح المترakمة بشكل دوري عن طريق عكس التيار في دارة منفصلة، وبالتالي إعادة تجديد الأقطاب الكهربائية. ترتبط الدوافع العميقة لهذا البحث ارتباطاً وثيقاً بمشكلات موارد المياه في الجزائر حيث يمكن لـ CDI أن تحتل مكاناً مناسباً. تمكنت هذه الرسالة من تحقيق النتائج التالية:

- تحقيق نموذج تجريبي عالي الأداء يوضح جدوى النموذجين شبه الصناعي أو الصناعي في الجزائر.
  - تحقيق العديد من دراسات الحالة:
  - إزالة التلوث من مياه الصرف الصحي لصناعة النسيج وإعادة تدويرها، واستعادة الأصباغ الكاثيونية
  - إزالة الكروم السداسي التكافؤ من مياه الصرف الصحي الناتجة عن مصانع المعالجة السطحية وطريقة جديدة لتجديد الأقطاب.
  - تحلية المياه المالحة اصطناعية تدل على إمكانية التطبيق على المياه الصحراوية المالحة. وتطوير معادلة جديدة لدراسة ال CDI
- أظهر هذا البحث أن تقنية CDI هي تقنية نظيفة حقيقية، مع تنوع كبير وإمكانات غير محدودة، لمياه الصرف الصناعي ولديها إمكانية حقيقية للتطبيق على المياه الصحراوية، بالاشتراك مع الطاقة الشمسية. والطاقة الحرارية الأرضية.