

N° d'ordre:20/2015-M/G.P

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene**  
**Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés**



**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

**En: Génie des Procédés**

**Spécialité: Génie de l'Environnement**

**Par : IHADADENE Rachida**

**THEME**

**Etude cinétique de l'élimination des polluants par biosorption et photocatalyse dans un photoréacteur**

Soutenu publiquement le 04 /06 /2015, devant le jury Composé de:

Mme N. MEZENNER - YEDDOU	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mr N. NASRALLAH	Maître de Conférence /A, à l'USTHB	Directeur de thèse
Mme H.MOHRANI	Maître de Conférence/A, à l'USTHB	Examinatrice
Mr M.TALEB-AHMED	Maître de Conférence /A, à l'USTHB	Examineur

# Remerciements

*En premier lieu, je remercie le bon DIEU le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour mener à terme ce travail.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de génie de la réaction à la faculté de Génie Mécanique et Génie des procédés de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme R.MAACHI Professeur à l'USTHB, pour votre accueil avec affection et bienveillance au sein de ce laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur N. NASRALLAH Maître de conférences à l'USTHB, pour tout le temps qu'il m'a consacré, sa confiance qu'il m'a accordée, ses compétences scientifiques et ses encouragements permanents m'ont beaucoup aidé et je tiens à lui adresser l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je tiens à remercier vivement Madame N.YEDDOU-MEZENNER, professeur à l'USTHB, pour le grand l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette soutenance.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à Madame H.MOGHRANI et Monsieur M.TALEB-AHMED Maître de conférences à l'USTHB, qui ont accepté d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à témoigner à Mr M.TRARI Professeur à l'USTHB, ma sincère gratitude pour ses conseils et ses encouragements.*

*Ma sincère reconnaissance s'adresse également à Madame M.OUYAHYA Professeur à la Faculté de Médecine d'Alger, pour vos encouragements et conseils, ainsi que pour l'aide que vous m'avez apportée pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Madame Z.BADANI enseignante à USTHB pour l'aide qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier également H.TIZI enseignante à USTHB, pour n'avoir lésiné sur aucun moyen pour me faciliter la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur M.kébir ATC au centre de Recherche de Bouismail, pour ses précieuses directives, ses idées scientifiques et sa disponibilité.*

*Mes remerciements et ma profonde reconnaissance s'adressent également à D.HAMANE, F.FERRAG, M.LARFI, D.DOUARA, F.BELDJOUDI, H.CHALGOUM, S.DEBIANE, AKILA, S.HAMOUNI, FATMAZHORA, pour l'énorme soutien scientifique et pour leur perspicacité qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Ma profonde amitié et reconnaissance vont à toute l'équipe de recherche du laboratoire de génie de la réaction en particulier S.TEBANI, F. D – BENSENANE, C.LACHMET, H.BOUCHAABA, L.BERREHRAH, F.MADJEN, K.MEDDOUR, Leyla, pour tous les échanges techniques, scientifiques et pour leur sympathie.*

*Je n'oublierai pas de remercier chaleureusement toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Thérapeutique, SAKINA, FARHASABRINA, NAWEL, BAYA, FARIDA, FAYZA et Le personnel de l'administration et bibliothèque du département de pharmacie de la faculté de Médecine*

*Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à M.ADI, M.BOUROU, S.ADI, S.DJAOUTI, A.BOUROU, H.KOUCHA, N.SADI, M.KOUCHA qui m'ont aidé et toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.*

## Résumé

Les eaux usées rejetées par l'industrie textile, causent beaucoup de nuisances à l'environnement. Certains polluants présents dans ces eaux de rejet comme les colorants et les adjuvants se sont avérés récalcitrants aux méthodes physico-chimiques classiques. Afin de protéger les ressources naturelles en eau, il est nécessaire de traiter ces effluents par des procédés efficaces et spécifiques avant leur rejet dans le réseau hydrographique naturel. Les techniques d'adsorption, sont reconnues pour leur efficacité dans l'élimination des polluants organiques en utilisant comme adsorbant le charbon actif. Ces techniques nécessitent l'utilisation de grandes quantités en charbon actif par conséquent, une augmentation significative de déchet végétal saturé en polluants est engendrée. Cependant, plusieurs travaux ont montré la pertinence du traitement des effluents chargés en matières organiques par les procédés combinés. L'objectif de cette étude est de montrer l'efficacité de combiner la biosorption et la photocatalyse hétérogène en solution aqueuse pour l'élimination des colorants cationiques, la fuchsine basique et la thionine. Les résultats obtenus ont montré un taux d'élimination de 68 et 69 % de la thionine et de la fuchsine basique par biosorption sur les noyaux de nêfles, respectivement. Un traitement par photocatalyse hétérogène a été effectué sur les concentrations résiduelles en solution, en présence d'un semi conducteur  $Sr_2Fe_2O_5$ . En effet, un taux de dégradation de 94% de la thionine a été enregistré sous irradiation solaire. Ce résultat confirme l'efficacité de traitement par les procédés combinés.

**Mots clés :** biosorption, biomasse, colorants cationiques, photocatalyse hétérogène, semi conducteur

## **Abstract**

The wastewater given off by the textile industry causes a lot environmental problems. Some of the polluting materials contained in this wastewater such as dye an adjuvant cannot be treated by the conventional physic-chemical methods. In order to protect the natural water sources, it is necessary to treat these effluents by specific and efficient processes before rejecting them in the natural water system .The techniques of biosorption are known for their efficiency in the elimination of polluting organic materials by using the active carbon .these techniques need the use of large quantities of carbon and consequently a considerable increase in saturated vegetal waste is caused. Nevertheless, a lot of researches proved relevance of the combined procedures in the treatment of the wastewater. The aim of this study is the show the efficiency of combining the biosorption and heterogeneous photo catalyze in aqueous solutions in the elimination of the cationic dye, the basic fuchsine and the thionin.

The obtained results showed an elimination rate of respectively 68% and 69% for the thionin and basic fuchsine by biosorption. A treatment by photo catalyze has been done for residual concentrations in solution in the presence of a semiconductor  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .Indeed a degradation rate of 94% has been notices under solar irradiation .This confirms the efficiency of the combined processes .

**Keywords:** biosorption, biomass, cationic dyes, heterogeneous photo catalysis, semiconductor

## المخلص

مياه الصرف الناتجة من صناعة النسيج تسبب الكثير من الضرر على البيئة. وقد أثبتت بعض الملوثات في مياه النفايات مثل الأصباغ انها غير قابلة للتحلل بواسطة الاساليب الفزيائية التقليدية. ولذلك، من أجل حماية الموارد المائية الطبيعية. فمن الضروري تطوير عمليات فعالة ومحددة قبل التصريف في نظام المياه الطبيعية. تقنيات الامتزاز، ومن المعروف أن تكون فعالة في إزالة الملوثات العضوية باستخدام مكثف الكربون المنشط، ولكن يتطلب كميات كبيرة من هذه المادة وبالتالي، سيكون هناك زيادة كبيرة في النفايات لذا تنصح العديد من الدراسات تنفيذ العمليات الهجينة، وعلى وجه الخصوص عملية الأوكسدة المتقدمة مع الامتصاص الحيوي. من بين العمليات الأوكسدة المتقدمة، التحلل الضوئي يبدو مثيرا للاهتمام لإزالة الملوثات العضوية. أزيلت بمعد 69.7% و 7.7% على التوالي لثيونين وفوكسين الأساسي بواسطة الامتصاص. تم حموضة تقدر ب 5.5 ثم تم القيام بالتحلل الضوئي في المحلول في الحيوي مع 2.5 غرام من الكتلة الحية في 1 لتر و وجود نصف ناقل . تم التخلص من الملون بنسبة 94. بالمئة تحت اشعاع شمسي بتركيب الطريقتين . هذه النتيجة تثبتفعالية الكتلة الحية و شبه الناقل المستعملين في هذه الطريقة.

**كلمات البحث:** جسيمات، الامتصاص الحيوي، الملونات والمنسوجات وشبه، قصر

## SOMMAIRE

Résumé.....	I
Abstract.....	II
Résumé en arabe.....	III
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	IX
Nomenclature.....	1
Introduction générale.....	1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I

#### I.1 Pollution Industrielle de l'Eau

I.1.1 L'eau en Algérie.....	3
I.1.2 Les différents types de pollution industrielle et leur impact.....	3
I.1.3 Lutte contre la pollution industrielle des eaux.....	4
I.1.4 Techniques de traitement des eaux contaminées.....	5

#### I.2 Généralités sur les colorants

I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Classification des colorants.....	7
I.2.2.1 Classification chimique.....	7
I.2.2.2 Classification tinctoriale.....	10
I.2.3 Utilisation et application des colorants.....	11
I.2.4 Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	11

## **Chapitre II**

### **II.1 Généralités sur la biosorption**

II.1.1 Définition de la biosorption .....	12
II.1.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants.....	12
II.1.3 Types de la biosorption.....	12
II.1.3.1 La chimisorption.....	12
II.1.3.2 La physisorption .....	13
II.1.4 Description du Mécanisme de la biosorption.....	13
II.1.5 Facteurs influençant la biosorption.....	14
II.1.6 Isothermes de la biosorption .....	15
II.1.6.1 Classification des isothermes .....	15
II.1.7 Modèles d'isothermes.....	18
II.1.7.1 Isotherme de Langmuir.....	18
II.1.7.2 Isotherme de Freundlich.....	19
II.1.7.3 Isotherme de Sips.....	20
II.1.7.4 Isotherme de Redlich-peterson.....	20
II.1.8 Modélisation des cinétiques de la biosorption.....	21
II.1.8.1 Mécanisme chimique.....	21
II.1.8.1.1 Modèle de pseudo premier ordre .....	21
II.1.8.1.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	22
II.1.8.2 Mécanisme physique .....	22
II.1.8.2.1. Modèle de Weber et Morris.....	23
II.1.8.2.2. Modèle d'Urano et Tachikawa.....	23
II.1.9 Etude thermodynamique.....	25
II.1.9.1 Paramètres thermiques de la biosorption .....	25
II.1.9.2 Énergie d'activation.....	26

## **II.2 Généralités sur la Photocatalyse**

II.2.1 Définition de la photocatalyse .....	27
II.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	27
II.2.3 Les sources lumineuses.....	29
II.2.3.1 La lumière solaire.....	29
II.2.3.2 La lumière artificielle.....	29
II.2.4 Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène.....	30
II.2.5 Modèle cinétique de la photocatalyse.....	30
II.2.6 Avantages de la photocatalyse hétérogène.....	31
II.2.7 Travaux antérieurs.....	32

## **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **Chapitre III**

#### **III.1 Matériels et méthodes**

III.1.1 Matériels utilisés.....	35
III.1.2 Produits utilisés.....	35
III.1.2.1 Les polluants.....	35
III.1.2.2 Les Réactifs.....	36
III.1.3 Dispositifs expérimentaux.....	37
III.1.3.1 Protocole et dispositif de la biosorption.....	37
III.1.3.2 Protocole et dispositif de la photodégradation (irradiation artificielle / solaire).....	38
III.1.4 Préparation des matériaux.....	40
III.1.4.1 Préparation du biosorbant.....	40
III.1.4.2 Synthèse du semi conducteur.....	40

III.1.5	Caractérisation physique et chimique du biosorbant.....	40
III.1.5.1	Caractérisation physique.....	40
III.1.5.1.1	Analyse structurale par microscopie électronique à balayage.....	41
III.1.5.2	Caractérisation chimique.....	42
III.1.5.2.1	Analyse élémentaire.....	42
III.1.5.2.2	Détermination du pH au point de charge nulle .....	43
III.1.5.2.3	Détermination du pH.....	44
III.1.5.2.4	Analyse structurale par Spectroscopie infrarouge.....	44
III.1.5.3	Conclusion.....	46
III.1. 6	Caractérisation physique et chimique du semi conducteur.....	46
III.1.6.1	Caractérisation physique.....	46
III.1.6.1.1	Analyse structurale par microscopie électronique à balayage .....	46
III.1.6.1.2	Analyse thermique par Thermogravimétrie (ATG).....	47
III.1.6.2	Caractérisation chimique .....	48
III.1.6.2.1	Analyse structurale par Diffraction rayons X .....	48
III.1.6.2.2	Détermination du pH au point de charge nulle.....	49
III.1.6.3	Conclusion.....	49

## **III.2 Résultats et discussions**

<b>III.2.1</b>	<b>Étude paramétrique.....</b>	<b>50</b>
III.2.1.1	Introduction.....	50
III.2.1.2	Effet du temps de contact.....	50
III.2.1.3	Effet du pH de la solution.....	52
III.2.1.4	Effet de la quantité de biosorbant .....	53
III.2.1.5	Effet de la vitesse d'agitation.....	54
III.2.1.6	Effet de la concentration initiale du colorant.....	55

III.2.1.7 Effet de la température.....	56
III.2.1.8 Conclusion.....	57

### **III.2.2 Étude de l'équilibre de biosorption**

III.2.2.1 Introduction.....	58
III.2.2.2 Types d'isothermes .....	58
III.2.2.3 Modélisation des isothermes .....	59
III.2.2.3.1 Application des modèles à la biosorption de la fuchsine sur les NF.....	59
III.2.2.3.1.1 Modèle <i>de</i> Langmuir.....	59
III.2.2.3.1.2 Modèle de Freundlich.....	61
III.2.2.3.1.3 Modèle de Sips et Redlich-Peterson.....	64
III.2.2.3.2 Application des modèles à la biosorption de la thionine sur les NF.....	66
III.2.2.3.2.1 Modèle de Langmuir.....	66
III.2.2.3.2.2 Modèle de Freundlich.....	68
III.2.2.3.2.3 Modèle de Sips et Redlich-Peterson.....	72
III.2.2.4 Conclusion.....	74

### **III.2.3 Modélisation des cinétiques de biosorption**

III.2.3.1 Introduction.....	75
III.2.3.2 Étude des mécanismes chimiques.....	75
III.2.3.2.1 Mécanismes chimiques de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF.....	75
III.2.3.2.1.1 Modèle de pseudo- premier ordre .....	75
III.2.3.2.1.2 Modèle de pseudo -second ordre.....	79
III.2.3.2.2 Mécanismes chimiques de la biosorption de la thionine sur les NF.....	83
III.2.3.2.2.1 Modèle de pseudo- premier ordre .....	83
III.2.3.2.2.2 Modèle de pseudo- second ordre.....	87
III.2.3.3 Etude des mécanismes physiques.....	90
III.2.3.3.1 Mécanismes physiques de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF.....	90

III.2.3.3.1.1	Modèle de Morris et Weber.....	90
III.2.3.3.1.2	Modèle d'Urano et Tachikawa.....	90
III.2.3.3.2	Mécanismes physiques de la biosorption de la thionine sur les NF.....	99
III.2.3.3.2.1	Modèle de Morris et Weber.....	99
III.2.3.3.2.2	Modèle d'Urano et Tachikawa.....	103
III.2.3.4	Conclusion.....	107
III.2.3.5	Détermination des paramètres thermodynamiques.....	107
III.2.3.6	Détermination de l'énergie d'activation.....	109
<b>III.2.4</b>	<b>Étude de la dégradation photocatalytique</b>	
III.2.4.1	Etude paramétrique.....	110
III.2.4.1.1	Introduction.....	110
III.2.4.1.2	Equilibre d'adsorption.....	110
III.2.4.1.3	Effet du pH de la solution.....	111
III.2.4.1.4	Effet de la masse du semi conducteur.....	113
III.2.4.1.5	Effet de la concentration initiale du colorant.....	114
III.2.4.1.6	Conclusion.....	115
III.2.4.2	Cinétique de la photodégradation de la thionine par $Sr_2Fe_2O_5$ .....	116
III.2.4.2.1	Cinétiques de la photodégradation sous irradiation artificielle.....	116
III.2.4.2.2	Cinétiques de la photodégradation sous irradiation solaire.....	118
III.2.4.3	Conclusion.....	120
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>121</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>123</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>13</b>

Liste des figures

Figure I.1	: Azobenzène.....	7
Figure I.2	: Anthraquinone.....	8
Figure I.3	: Indigo.....	8
Figure I.4	: xanthène.....	9
Figure I.5	: Formule générale d'un colorant phtalocyanine.....	9
Figure I.6	: Ortho nitro phénol.....	9
Figure II.1	: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain .....	14
Figure II.2	: Classification des isothermes de la biosorption.....	17
Figure II.3	: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	28
Figure III.1	: Schéma d'un Dispositif expérimental de la biosorption.....	38
Figure III.2	: Schéma d'un dispositif expérimental de la photoréduction.....	39
Figure III.3	: Photographie des noyaux de nêfles obtenue par MEB avant la biosorption...	41
Figure III.4	: Photographie des noyaux de nêfles obtenue par MEB après la biodorption...	42
Figure III.5	: Détermination du pH au point de charge nulle.....	43
Figure III.6	: Spectre IR du matériau non traité.....	44
Figure III.7	: Spectre IR du matériau traité.....	45
Figure III.8	: Photographie du semi conducteur $Sr_2Fe_2O_5$ obtenue par MEB.....	47
Figure III.9	: Analyse Thermogravimétrique (ATG) de $Sr_2Fe_2O_5$ .....	47
Figure III.10	: Diffraction-X de $Sr_2Fe_2O_5$ .....	48
Figure III.11	: Détermination du pH au point de charge nulle.....	49
Figure III.12	: Evolution du rendement d'élimination de la fuchsine basique et de la thionine en fonction du temps de contact.....	51
Figure III.13	: Evolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction du pH. ....	52
Figure III.14	: Evolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la masse du biosorbant .....	54
Figure III.15	: Evolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la vitesse d'agitation.....	55
Figure III.16	: Evolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la concentration initiale du colorant.....	56

## Liste des figures

---

Figure III.17 : Evolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la température .....	57
Figure III.18 : Isothermes d'équilibre pour les systèmes NF-fuchsine basique et NF-thionine.....	58
Figure III.19 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme I).....	60
Figure III.20 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme II).....	60
Figure III.21 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle linéaire de Freundlich.....	62
Figure III.22 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle nom linéaire de Langmuir et Freundlich.....	62
Figure III.23 : Influence du facteur adimensionnel $R_L$ en fonction de la concentration initiale de la fuchsine basique.....	63
Figure III.24 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle de Sips et Redlich-Peters.....	65
Figure III.25 : Influence du facteur adimensionnel $R_S$ en fonction de la concentration initiale de la fuchsine basique.....	66
Figure III.26 : Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme I).....	67
Figure III.27 : Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme II) .....	67
Figure III.28 : L'isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle linéaire de Freundlich.....	69
Figure III.29 : Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle nom linéaire de Langmuir et Freundlich.....	69
Figure III.30 : Influence du facteur adimensionnel $R_L$ en fonction de la concentration initiale de la thionine.....	71
Figure III.31 : Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle de Sips et Redlich-Peterson.....	72
Figure III.32 : Influence du facteur adimensionnel $R_S$ en fonction de la concentration initiale de la thionine.....	72

## Liste des figures

---

Figure III.33 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différents pH.....	76
Figure III.34 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes masses de biosorbant .....	76
Figure III.35 : cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes concentrations initiales.....	77
Figure III.36 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes températures.....	77
Figure III.37 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différents pH.....	79
Figure III.38 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes masses de biosorbant.....	80
Figure III.39 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes concentrations initiales.....	80
Figure III.40 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes températures .....	80
Figure III.41 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différents pH .....	83
Figure III.42 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes masses de biosorbant .....	84
Figure III.43 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes concentrations initiales.....	84
Figure III.44 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes températures.....	85
Figure III.45 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différents pH....	87
Figure III.46 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes masses de biosorbant.....	87
Figure III.47 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes concentrations initiales.....	88
Figure III.48 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes températures.....	88
Figure III.49 : Modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon Morris et Weber.....	91

## Liste des figures

---

Figure III.50 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle de Morris et Weber.....	91
Figure III.51 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle de Morris et Weber.....	92
Figure III.52 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle de Morris et Weber .....	92
Figure III.53 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle de Morris et Weber.....	93
Figure III.54 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	95
Figure III.55 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	96
Figure III.56 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	96
Figure III.57 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle d'Urano et Tachikaw.....	97
Figure III.58 : Modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon Morris et Weber .....	99
Figure III.59 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle de Morris et Weber.....	10
Figure III.60 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle de Morris et Weber.....	100
Figure III.61 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle de Morris et Weber....	101
Figure III.62 : Détermination de la constantes de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle de Morris et Weber.....	101
Figure III.63 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	103
Figure III.64 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	104
Figure III.65 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	104

## Liste des figures

---

Figure III.66 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	105
Figure III.67 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	108
Figure III.68 : Evolution $\ln K_2$ en fonction de $1/T$ .....	109
Figure III.69 : Evolution du taux de dégradation photocatalytique de la fuchsine basique et de la thionine en fonction du temps de contact.....	111
Figure III.70 : Evolution du taux de dégradation photocatalytique en fonction du .....	112
Figure III.71 : Evolution du taux de dégradation photocatalytique en fonction de la masse de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .....	113
Figure III.72 : Evolution du taux de dégradation photocatalytique en fonction de la concentration initiale du colorant.....	114
Figure III.73 : Cinétiques de dégradation de la thionine à différentes concentrations initiales en fonction du temps d'irradiation .....	116
Figure III.74 : Représentation de $\ln(C'/C'_0)$ en fonction du temps d'irradiation artificielle pour la thionine à différentes concentrations.....	117
Figure III.75 : Cinétiques de dégradation de la thionine à différentes concentrations initiales et Comparaison entre photolyse/photocatalyse avec le $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ en fonction du temps d'irradiation.....	119
Figure III.76 : Représentation de $\ln(C'/C'_0)$ en fonction du temps d'irradiation solaire pour la thionine à différentes concentrations.....	120

**Liste des tableaux**

Tableau I.1	: types de pollutions industrielles des eaux et leurs impacts sur le milieu nature [5] .....	3
Tableau I.2	: Procédé de traitement des effluents textiles.....	5
Tableau I.3	: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	6
Tableau II.1	: comparaison entre la biosorption chimique et physique.....	13
Tableau III.1	: Caractéristiques de colorants.....	36
Tableau III.2	: Caractéristiques des produits chimiques .....	37
Tableau III.3	: Caractéristiques physiques du biosorbant.....	41
Tableau III.4	: Les principaux composés élémentaires des noyaux de nèfles.....	42
Tableau III.5	: pH de la solution .....	44
Tableau III.6	: Paramètres du modèle de Langmuir issus de la linéarisation de l'isotherme de biosorption de la fuchsine basique sur les NF.....	61
Tableau III.7	: Modèles à deux Paramètres, d'isothermes de biosorption de la fuchsine basique sur les NF .....	63
Tableau III.8	: Modèles à trois Paramètres, d'isothermes de biosorption de la thionine sur les NF .....	65
Tableau III.9	: Paramètres de l'équation de Langmuir issus de la linéarisation de l'isotherme de biosorption de la thionine sur les NF.....	68
Tableau III.10	: Modèles à deux Paramètres, d'isothermes de biosorption de la thionine sur les NF .....	70
Tableau III.11	: Modèles à trois Paramètres, d'isothermes de biosorption de la thionine sur les NF .....	73
Tableau III.12	: paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo- premier ordre pour la biosorption de la fuchsine basique .....	78
Tableau III.13	: paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo-second ordre pour la biosorption de la fuchsine basique.....	81

## Liste des tableaux

---

Tableau III.14 : paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo-premier ordre pour la biosorption de la thionine .....	86
Tableau III.15 : paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo second Ordre pour la biosorption de la thionine .....	89
Tableau III.16 : paramètres caractérisant le modèle de Morris et Weber pour la biosorption de la fuchsine basique .....	94
Tableau III.17 : paramètres caractérisant le modèle d’Urano et Tachikawa pour la biosorption de la fuchsine basique . .....	98
Tableau III.18 : paramètres caractérisant le modèle de Morris et Weber pour la biosorption de la thionine.....	102
Tableau III.19 : paramètres caractérisant le modèle d’Urano et Tachikawa pour la biosorption de la thionine.....	106
Tableau III.20 : Paramètres thermodynamiques à différentes températures.....	108
Tableau III.21 : Valeurs de l’énergie d’activation.....	110
Tableau III.22 : Les paramètres cinétiques de la photoréduction de la thionine sous irradiation artificielle .....	118
Tableau III.23 : Les paramètres cinétiques de la photoréduction de la thionine sous irradiation solaire.....	120

## NOMENCLATURE

---

### NOMENCLATURE

#### Abréviations

Abs : Absorbance  
NF : Noyaux de nêfles  
th : thionine  
Fu : fuchsine basique

#### Lettres Latines

A : Constantes de Redlich-Peterson  
 $A_1$  : L'épaisseur de la couche limite(mg/g)  
 $A_2$  : Facteur dépendant de la température (g/mg mn)  
B : Constantes de Redlich-Peterson  
b : Constante de Langmuir relative à l'énergie de biosorption (L/mg)  
 $b_s$  : Constante de Sips (L/mg)  
 $C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L)  
 $C'_0$  : Concentration résiduelle initiale du polluant (après adsorption) (mg/L)  
C : Concentration de la substance qui diffuse à l'intérieur de la sphère (mg /L)  
C' : Concentration résiduelle du polluant (après adsorption) (mg/L)  
 $C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/ L)  
D : Coefficient de diffusion intra particulaire d'Urano et Tachikawa ( $\text{cm}^2 /\text{mn}$ )  
 $D_1$  : Densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $d_p$  : Diamètre moyen des particules (cm)  
 $d_r$  : densité réelle  
 $E_a$  : Energie d'activation (KJ/mol)  
H % : Taux d'humidité(%)  
 $K_{\text{ads}}$  : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir( $\text{mg} /\text{L})^{-1}$   
 $k_{\text{app}}$  : Constante cinétique apparente ( $\text{mn}^{-1}$ )  
 $k_d$  : Constante de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution  
 $K_F$  : Constante de Freundlich associée à la capacité maximale de biosorption.  
 $K_{\text{LH}}$  : Constante de vitesse spécifique obtenue à partir de la cinétique L-H (mg /L mn)  
 $K_W$  : Coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire de Weber ( $\text{mn}^{-1/2}$ )  
 $k_1$  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{mn}^{-1}$ )

## NOMENCLATURE

---

- $k_2$  : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg mn)  
 $m$  : Masse de biosorbant (g)  
 $m_s$  : Masse du semi conducteur  
 $n_F$  : Constante de Freundlich associée à l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.  
 $n_s$  : Constante de Sips
- $q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à équilibre par unité de masse de biosorbant (mg/g)  
 $q_m$  : Capacité maximale de biosorption (mg/g)  
 $q_t$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'instant t (mg/g)  
 $R$  : Constante des gaz parfaits(8,314 J/molK)  
 $R_L$  : Constante adimensionnelle de Langmuir  
 $R_p$  : Rayon moyen de la particule (mm)  
 $R_s$  : Constante adimensionnelle de Sips  
 $T$  : Température(°C)  
 $t$  : Temps d'irradiation(mn)  
 $V_0$  : Vitesse initiale de dégradation photocatalytique  
 $V$  : Volume de la solution (L)

### Lettres grecques

- $\epsilon$  : Porosité  
 $\beta$  : Paramètres de l'isotherme de Redlich et Peterson  
 $\rho$  : Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_{eau}$  : Masse volumique de l'eau. (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\rho_{mét}$  : Masse volumique du méthanol. (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\Delta G^0$  : Variation d'énergie libre de Gibbs (KJ/mol)  
 $\Delta H^0$  : Variation de l'enthalpie standard (KJ/mol)  
 $\Delta S^0$  : Variation de l'entropie standard (KJ/mol K)  
VPT : Volume poreux total(cm<sup>3</sup>)

### Introduction générale

L'eau est un capital vital et une richesse commune d'une humanité croissante.

Il est donc important de préserver ce liquide précieux et agir contre toutes sortes de contaminations affectant cette ressource épuisable.

Le développement prodigieux de l'activité industrielle, la diversité de ses domaines d'opérations, la production de nouveaux corps de synthèse ignorée de la nature font de l'industrie un générateur redoutable, puissant et diversifié de pollution.

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau, d'une composition chimique très complexe. En effet, les effluents de bains de teinture sont caractérisés par des pH extrêmes (acides ou alcalins), une température très élevée, une grande concentration en matière colorante, elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants [1].

Le rejet massif des colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles dans le milieu naturel, est une menace d'une grande ampleur pour l'environnement non seulement à cause de leur aspect inesthétique mais aussi de leur impact sur la faune et la flore aquatique. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire aux normes de conformité internationales de plus en plus restrictives [2].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la précipitation, l'échange d'ions, les procédés membranaires, etc.

Néanmoins, la plupart de ces techniques demandent des coûts d'exploitation très élevés ce qui a encouragé le développement d'autres méthodes concurrentes [3].

Parmi ces méthodes, les procédés combinés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et récalcitrants ne pouvant pas être traités par les méthodes classiques.

## Introduction générale

---

Dans ce contexte, la combinaison du procédé physico-chimique tel que la biosorption et le procédé d'oxydation avancée tel que la photocatalyse hétérogène en solution aqueuse a été utilisé dans cette étude.

L'originalité de cette étude réside dans la valorisation des déchets des noyaux de nèfles en raison de leur grande capacité d'adsorption. Ces déchets sont utilisés comme biosorbant pour traiter les effluents chargés en colorants.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude bibliographique de la pollution industrielle de l'eau et son impact sur l'environnement. Ensuite, une revue sur les caractéristiques des colorants, leurs constitutions chimiques, leurs impacts sur l'environnement et la santé. Puis, nous verrons également les généralités et les travaux antérieurs réalisés sur la biosorption et la photocatalyse hétérogène.

La deuxième partie décrit d'une part, les différents réactifs et matériels qui ont permis de mener cette étude, en l'occurrence, les composés organiques à dégrader, la biomasse, le semi-conducteur, les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes physiques et chimiques appliquées aux noyaux de nèfles et au semi conducteur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  dans le but de les identifier.

D'autre part, une étude paramétrique a été établie, afin d'optimiser le paramètre opératoire influent le phénomène de biosorption.

L'équilibre d'isotherme de biosorption des colorants cationiques sur les NF est étudié également.

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous permet de considérer le transfert de masse interne et d'évaluer les grandeurs thermodynamiques.

La combinaison de la biosorption et la photocatalyse hétérogène en solution aqueuse est considérée sur les solutions résiduelles obtenues après le traitement par biosorption, en outre une étude paramétrique et cinétique est également étudiée.

Enfin, Nous avons terminé ce manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

**I.1 Pollution Industrielle de l'Eau**

**I.1.1 L'eau en Algérie**

La gravité des problèmes d'envasement des barrages, les changements climatiques, l'exploitation irrationnelle et la pollution font que la quantité d'eau utilement mobilisée est beaucoup plus réduite.

L'Algérie occupe actuellement un rang mondial important parmi les pays touchés par le stress hydrique et s'il n'y aura pas de démarches réelles et plus efficaces, elle souffrira encore plus à l'horizon 2020/2025 [4].

**I.1.2 Les différents types de pollution industrielle et leur impact**

L'utilisation de l'eau dans l'industrie implique dans la plupart du temps sa pollution, puisqu'elle entre en contact avec différents produits aux différentes phases au cours des procédés. Les sous-produits de fabrication et les pertes de matières premières sont présents dans les rejets à l'état dissous, en suspension (plus ou moins dispersées).

Le tableau I.1 ci-dessous résume les différents types de pollution industrielle des eaux et leur impact sur le milieu naturel.

**Tableau I.1:** Types de pollution industrielle des eaux et leur impact sur le milieu naturel [5]

Types de pollution	Impact sur le milieu naturel
<b>Pollution insoluble</b>	
<p><b>Phase polluante solide (minérale et/ou organique) :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-débris grossiers</li> <li>- matières en suspension</li> <li>-matières non colloïdales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-nuisances esthétiques</li> <li>-dépôt de sédimentation</li> <li>-diminution de la photosynthèse</li> </ul>
<p><b>Phase polluante (organique) :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-non dispersée</li> <li>-dispersée (émulsion)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-diminution du transfert d'oxygène</li> </ul>
<b>Pollution soluble</b>	

<p><b>Pollution de nature minérale :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-acidité ou basicité</li> <li>- oxydants ou réducteurs (<i>chromates, cyanures,..</i>)</li> <li>- sels toxiques (métaux lourds : cu, pb, zn,..)</li> <li>- formes minérales de l'azote (ammonium, nitrites, nitrates) et de phosphore (phosphates)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-toxicité aigüe entraînant une mortalité rapide</li> <li>-toxicité différée par bioaccumulation (troubles du métabolisme des espèces)</li> <li>-eutrophisation : prolifération surabondante d'algue, toxicité.</li> </ul>
<p><b>pollution de nature organique :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-biodégradable</li> <li>-non biodégradable</li> <li>-formes organiques de l'azote (urée) et du phosphore</li> <li>- substances toxiques (phytosanitaires, hydrocarbures aromatiques polycycliques hap, composés phénols....)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-consommation de l'oxygène dissous (mortalité des poissons par asphyxie)</li> <li>-contamination des chaines trophiques</li> <li>-eutrophisation (déséquilibre de l'écosystème, altération de la qualité de l'eau)</li> <li>-toxicité à long terme (trouble de la reproduction des espèces)</li> </ul>
<p><b>Pollution thermique</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-diminution de l'oxygène dissous, modification de l'écosystème.</li> </ul>
<p><b>Pollution microbiologique</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-présence de germes pathogènes et de virus dangereux pour l'homme et les animaux.</li> </ul>

**I.1.3 Lutte contre la pollution industrielle des eaux**

Les actions préventives servent à agir avant que la pollution ne soit produite mettant à l'esprit le but de produire mieux tout en polluant moins. Ceci est possible par :

- Des réaménagements internes, destruction et séparation des réseaux d'assainissement, recyclage et réutilisation des eaux.

- Des modifications du processus de fabrication par ceux qui nous assurent une meilleure gestion de l'eau (minimiser les quantités utilisées) et une bonne maîtrise de la pollution émise visant à réduire les flux polluants basée sur une analyse des bilans de matières.

**I.1.4 Technique de traitement des eaux contaminées**

Les actions curatives consistent en une réduction, voire élimination des polluants d'un rejet pour permettre à l'industrie de recycler l'eau pour la réutilisation ou l'évacuer dans le milieu naturel sans risque de toute sorte d'atteinte à celui-ci. Mais, du fait que la plus part des rejets industriels ne renferment pas un seul polluant ou des polluants d'une même phase, leurs traitements sont d'autant plus complexes que ces rejets le sont.

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

- La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.
- La deuxième étape se divise en trois types : Biologique, Chimique et Physique [6-9].

**Tableau I.2:** Procédé de traitement des effluents textiles

<b>Procédé</b>	<b>Technique</b>
Procédé physico-chimique	Coagulation-Floculation Electrocoagulation
Procédé Biologique	Traitement anaérobie Traitement aérobie
Procédé Chimique	Hydrogénation catalytique Techniques d'oxydations avancées
Procédé Physique	Adsorption Techniques membranaires

## I.2 Généralités sur les colorants

## I.2.1 Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ...etc.).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Le tableau II.1 représente les groupes chromophores et auxochromes [10-6].

**Tableau I.3 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I <sup>-</sup> )
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br <sup>-</sup> )
Azoxy (-N=N OU -N(=O)-N-)	Chloro (Cl <sup>-</sup> )
$\begin{array}{c} \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	

## I.2.2 Classification des colorants

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. Nous en dénombrons aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification [11,12].

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [8] :

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore ;
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

### I.2.2.1 Classification chimique

Le classement des colorants, selon leur structure chimique, repose sur la nature du groupement chromophore [9].

#### ❖ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

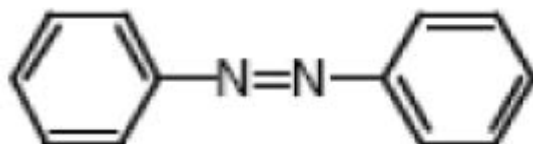


Figure I.1:Azobenzène

### ❖ Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques.

Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

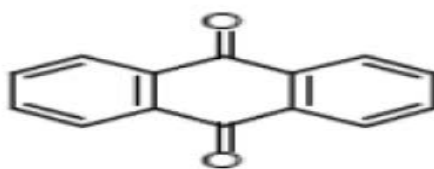


Figure I.2: Anthraquinone

### ❖ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie ainsi que dans des diagnostics médicaux [15,16].

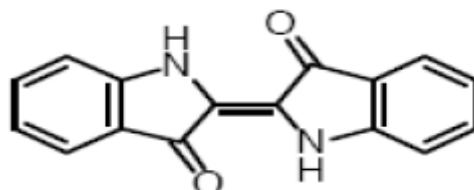


Figure I.3: Indigo



### I.2.2.2 Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaine d'application, en se basant sur le groupe auxochrome.

#### ❖ Colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou les complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

#### ❖ Colorants acides ou anioniques

Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

#### ❖ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

#### ❖ Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates) et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant liée à la structure plane de leur molécule.

#### ❖ Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim.

**❖ Colorants azoïques insolubles**

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

**❖ Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides

**❖ Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture, à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

**I.2.3 Utilisation et application des colorants**

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [17] :

- L'industrie textile ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

**I.2.4 Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème causent une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [18,19]. En effet, les industries textiles et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques nuisibles pour la santé comme certains colorants azoïques cancérigènes et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

En outre, leur présence dans les systèmes aquatiques, même à de faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière et possède un effet néfaste sur la photosynthèse.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [20-22]

Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques.

Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [23].

## II.1 Généralités sur la biosorption

### II.1.1 Définition

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques, tels que les dérivés de déchets agricoles [2,24], ayant un grand potentiel d'élimination des composés toxiques non biodégradables dans notre environnement par adsorption.

Au cours de ce processus des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats ou solutés) se fixent sur une surface solide (biosorbant ou substrat) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques ou chimiques.

A titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café [25], paille de soja[26], déchet de thé [27], la sciure [28], cendres volantes [29], épis de maïs [30], pour la sorption de différents polluants de l'eau usée.

### II.1.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont :

- Une meilleure capacité de fixation des polluants;
- Une disponibilité dans la nature ;
- Ne nécessitant pas beaucoup d'équipements ;
- Ne produisant pas de déchets notables ;

### II.1.3 Types de la biosorption

Il existe deux types de biosorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature : la chimisorption et la physisorption

#### II.1.3.1 la chimisorption

La chimisorption résulte d'une réaction chimique entre les molécules de biosorbant et la surface du soluté [31,32]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40–200 KJ/mol [33].

Elle est favorisée à température élevée [34,35]. Le processus est généralement irréversible et lent [36], et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [37].

### II.1.3.2 La physisorption

La physisorption se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [38,39] avec des énergies comprises entre 5 et 40 KJ/mol [40]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (biosorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [41-43].

Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique de la biosorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule biosorbée. Le tableau II.1 ci-dessous regroupe les principales différences entre ces deux types de biosorption.

**Tableau II.1** : comparaison entre la biosorption chimique et physique

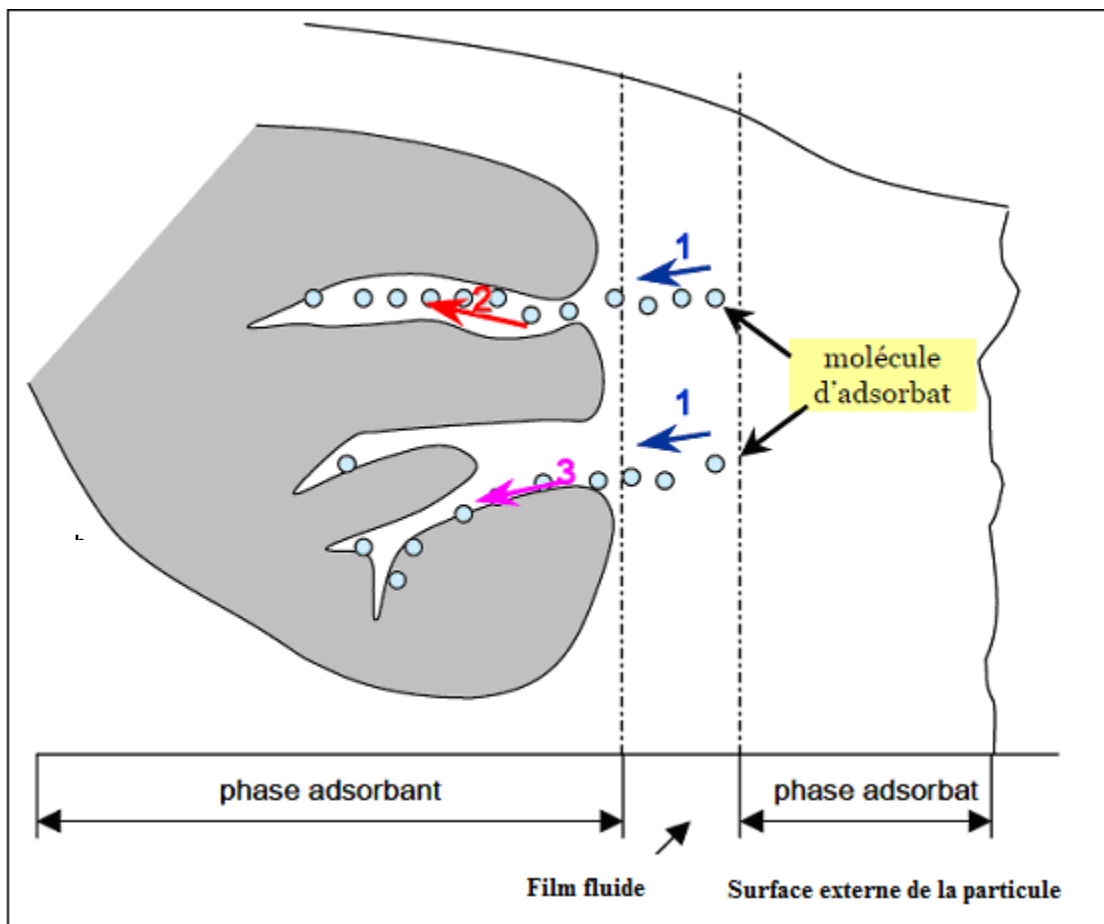
Type paramètre	Chimiosorption	Physisorption
Nature de liaison	Chimique	Physique ou liaison de Van Der Waals
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en mono et multicouches
Température du processus	Elevée	Basse
Cinétique de biosorption	Lente	Rapide indépendante de la température
Energie de biosorption	Faible	Elevée
Désorption	Difficile	Facile
Réversibilité	Réversible et irréversible	Réversible

### II.1.4 Description du Mécanisme de biosorption

Le transfert d'une phase liquide contenant le soluté (d'adsorbât) vers une phase solide (biosorbant ou adsorbant) avec rétention de soluté à la surface de biosorbant se déroule en trois étapes figure (II.1) [44].

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté au sein de la solution à la surface externe des particules.

- Diffusion interne : Le transfert de matière interne a lieu dans le fluide remplissant les pores; En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Diffusion en surface : les molécules du soluté diffusent sur la surface interne des pores, en migrant d'un site actif à l'autre tout en restant à l'état adsorbé.



**Figure II.1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain  
 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

### II.1.5 Facteurs influençant la biosorption

L'équilibre de biosorption entre un biosorbant et un soluté (adsorbât), dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Nature du biosorbant :** Les caractéristiques de biosorbant sont : origine, polarité, volume poreux, surface spécifique ; granulométrie et pH
- **Nature du soluté :** Les caractéristiques d'un soluté sont : le poids moléculaire, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, le point d'ébullition et solubilité.
- **Caractéristiques physico-chimiques de la solution :** Le phénomène de biosorption dépend également des paramètres de fonctionnement du procédé tels que les concentrations de biosorbant et de l'adsorbât, la température, la vitesse d'agitation, la granulométrie et le pH de la solution à traiter.

### II.1.6 Isothermes de la biosorption

L'isotherme de biosorption est la courbe reliant, à une température fixée, la quantité de soluté adsorbée par la masse initiale d'adsorbant ( $q_e$ ) à la concentration résiduelle ( $C_e$ ) en solution à l'équilibre. Cette dernière permet :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un soluté.
- D'identifier le type de biosorption .
- De choisir le biosorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de d'adsorbât.

La quantité de soluté adsorbée ou la capacité de biosorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante:

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

Où :

$q_e$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g)

$V$  : Volume de la solution (L)

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L)

$C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

$m$  : Masse de biosorbant (g)

#### II.1.6.1 Classification des isothermes

Les isothermes de biosorption peuvent être classées en cinq catégories [45]. Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et

l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé. La figure (II.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

- **Isotherme de type I**

Les isothermes de type I (dites de Langmuir) correspondent en général à la biosorption monocouche sur des surfaces microporeuses de diamètre inférieur à 20 Å°.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration, la pente de l'isotherme est constante.

- **Isotherme de type II**

Les isothermes de type II sont caractéristiques d'une biosorption multicouche sur des surfaces macroporeuses de diamètre supérieur à 500 Å°.

La forme S est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce qui indique l'existence d'au moins de deux mécanismes de biosorption. En effet, cette dernière se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

- **Isotherme de type III**

Les isothermes de type III indique la formation de couches polymoléculaires au début de la biosorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. La biosorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

- **Isotherme de type IV**

Les isothermes de type IV se produisent sur des biosorbants mésoporeux de diamètre compris entre 20 et 500 Å°. L'existence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du biosorbant. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites de biosorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Isotherme de type V**

Les isothermes de type V traduisent l'existence d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et biosorbant.

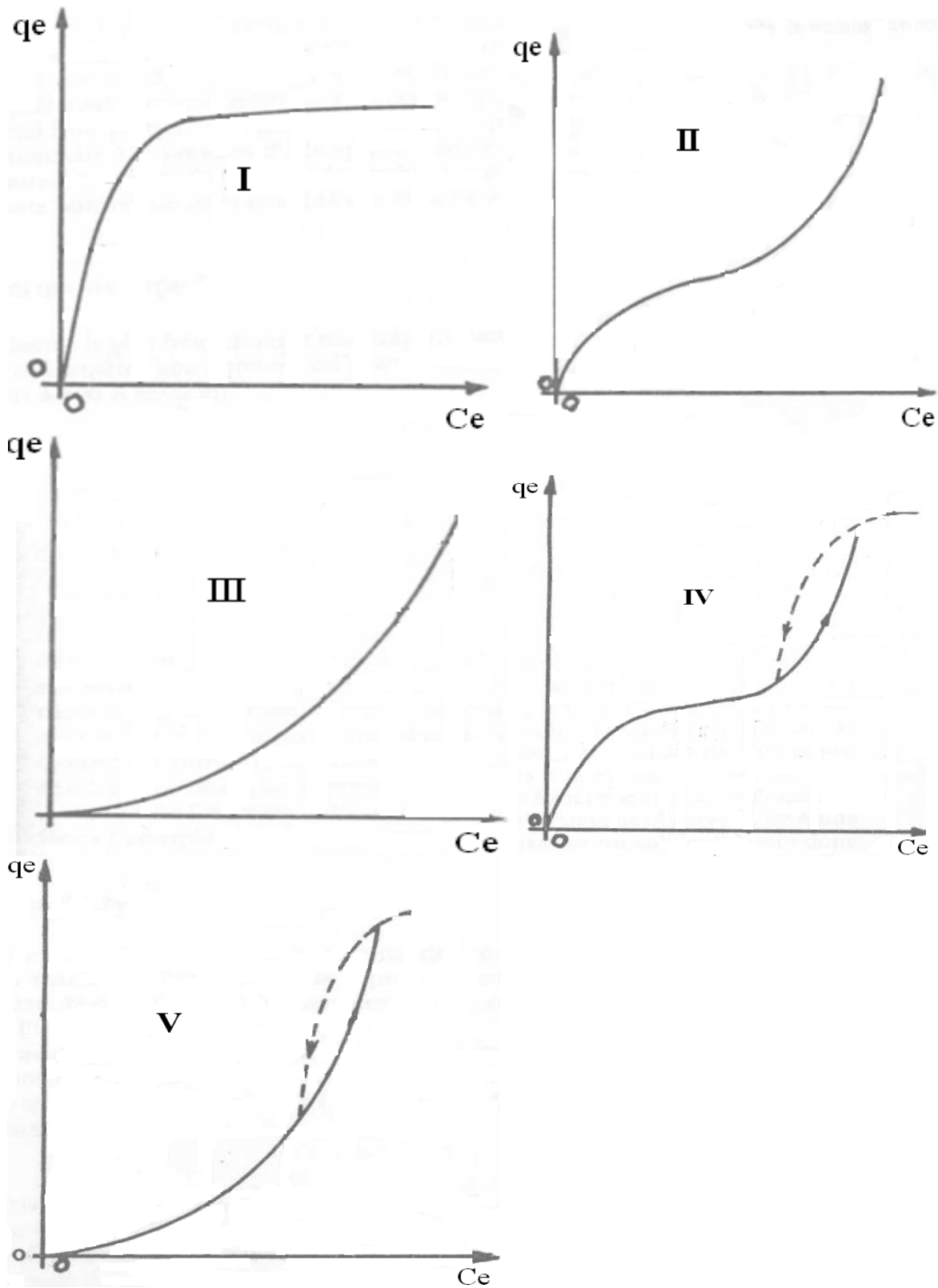


Figure II.2: Classification des isothermes de la biosorption

## II.1.7 Modèles d'isothermes

### II.1.7.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918[46], repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Fixation d'une seule molécule par site ; d'où La biosorption se produit en monocouche.
- Absence d'interaction entre molécules de sites adjacents.
- L'énergie de biosorption est constante et indépendante de la surface couverte [47].

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation (II.2) suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximale de biosorption (mg/g)

$C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

$b$  : constante de Langmuir relative à l'énergie de biosorption (L/mg)

Des développements de l'équation (II.2) ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées :

Forme I

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.3})$$

Forme II

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

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle  $R_L$  défini par l'équation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (\text{II.5})$$

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L)

$R_L$  : Constante adimensionnelle décrit le type d'isotherme, en effet la biosorption est :

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

### II.1.7.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926[46], repose sur les hypothèses ci-dessous. modèle utilisé dans le cas d'un biosorbant ayant une surface hétérogène (sites de biosorption énergiquement différents). La biosorption se produit en multicouche.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g)

$K_F$  : Constante de Freundlich associée à la capacité maximale de biosorption.

$n_F$  : Constante de Freundlich associée à l'affinité du soluté vis-à-vis de biosorbant.

$C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

La linéarisation de l'équation (II.6) est obtenue par passage en échelle logarithmique (II.7):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

$n_F$  : Constante de Freundlich décrit le type d'isotherme, en effet l'isotherme est :

- linéaire de type C pour  $(1/n_F) = 1$
- concave de type S pour  $(1/n_F) > 1$
- convexe de type L pour  $(1/n_F) < 1$
- de type H pour  $(1/n_F) \ll 1$ .

### II.1.7.3 Isotherme de Sips

L'isotherme de Sips à trois paramètres ou l'isotherme de Langmuir-Freundlich a été présentée en 1948 [48]. Cette dernière a été développée pour décrire les systèmes d'adsorption hétérogènes. La forme mathématique de cette isotherme s'exprime par :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b_s \cdot C_e^{n_s}}{1 + b_s \cdot C_e^{n_s}} \quad (\text{II.8})$$

Où

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de biosorbant (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximale de biosorption (mg/g)

$b_s$  : Constante de Sips (L/mg)

$C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

$n_s$  : Constante de Sips, facteur d'hétérogénéité du système. L'hétérogénéité du système provient soit du solide, soit du soluté ou bien des deux à la fois [49].

Les caractéristiques de l'isotherme de Sips peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle  $R_s$  ou facteur de séparation [50] défini par l'équation :

$$R_s = \frac{1}{(1 + b_s C_0)^{n_s}} \quad (\text{II.9})$$

Où

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L)

La biosorption est favorable Pour  $R_s < 1$ .

### II.1.7.4 Isotherme de Redlich-peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson est une forme hybride des deux modèles Freundlich et Langmuir, ce modèle à trois paramètres a été présenté en 1959 [51]. Il peut également être appliqué pour une biosorption sur des solides tant homogènes qu'hétérogènes [52,53]. L'équation du modèle est la suivante :

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^\beta} \quad (\text{II.10})$$

Où

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à équilibre par unité de masse de biosorbant (mg/g)

$C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

A et B sont des constantes de Redlich-Peterson

Quand  $\beta$  tend vers 0, ce modèle s'approche de l'isotherme de Freundlich

Quand  $\beta$  tend vers 1, l'isotherme est similaire à celle de Langmuir [54]

### II.1.8 Modélisation des cinétiques de la biosorption

Afin d'évaluer les paramètres de la réaction, une modélisation des cinétiques de biosorption s'avère indispensable pour l'indentification des mécanismes (mécanisme chimique et mécanisme physique) contrôlant la vitesse de biosorption. Trois modèles sont utilisés pour corrélérer les données expérimentales de la cinétique de biosorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo- premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intra particulaire [55,56]

#### II.1.8.1 mécanismes chimiques

##### II.1.8.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

Pour une cinétique de pseudo-premier ordre, Lagergren [57] a proposé en 1898 l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{II.11})$$

Après l'intégration de l'équation (II.11) et l'application des conditions aux limites de

$$t=0 \quad q=0$$

et

$$\text{à } t=t \quad q=q_t$$

L'équation (II.11) donne l'expression (II.12) ci-après :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l' instant t (mg/g)

$k_1$  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $mn^{-1}$ ).

### II.1.8.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre ou modèle de Ho et Mckay [58] s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo premier ordre pour de nombreux adsorbants. Sa forme non linéaire est donnée par l'équation (II.13):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{II.13})$$

Après L'intégration de l'équation (II.13) et l'application des conditions aux limites de

$$t=0 \quad q=0$$

et

$$\text{à } t=t \quad q=q_t$$

L'équation (II.3) donne l'expression linéaire (II.14) ci-après :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l' instant t (mg/g)

$k_2$  : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg mn).

### II.1.8.2 Mécanisme physique

Les modèles établis respectivement par Morris et Weber [56] et Urano Tachikawa [59] pour la diffusion interne dans le but de sélectionner le ou les modèles les mieux adaptés aux mécanismes physique intervenant dans la bisorption des adsorbats sur les NF utilisés.

**II.1.8.2.1 Modèle de Weber et Morris**

Le modèle de la diffusion interne ou intra particule est proposé par Weber et Morris (1963) [60]. Ils considèrent que l'évolution de la fraction de soluté biosorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ( $t_{1/2}$ ) et la droite doit passer par l'origine.

Dans le cas contraire, la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de biosorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [61, 62].

L'équation de diffusion intra particulaire est exprimée sous la forme suivante :

$$q_t = -K_w t^{1/2} + A_1 \tag{II.15}$$

Avec :

$q_t$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l' instant t (mg/g)

$K_w$  : Coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire de Weber (  $mn^{-1/2}$ )

$A_1$  : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite (mg/g) [31]

**II.1.8.2.2 Modèle d'Urano et Tachikawa**

Ce type de modèle est proposé par Urano et Tachikawa(1991) [59] La vitesse de transfert d'une substance diffusant à travers une aire de section S est proportionnelle au gradient de concentration à ce niveau, suivant les deux équations de Fick :

$$J = -D \text{ grad } C \tag{II.16}$$

Cette équation s'applique quand le gradient de concentration ne change pas pendant le processus.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div } J \tag{II.17}$$

J: Flux de diffusion de la substance considérée par unité de temps

L'application de ces deux équations pour une particule sphérique de rayon  $r_0$ , traitée en coordonnées polaires (diffusion radiale) conduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} (- D \text{ grad } C) = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \tag{II.18}$$

C : Concentration de la substance qui diffuse à l'intérieur de la sphère au temps t (mg /L)

$R_p$  : Rayon moyen de la particule (mm)

Moyennement les conditions aux limites initiales ci-dessous :

$$r > r_o \quad \text{à } t = 0 \quad C(r) = C_o$$

$$0 < r < r_o \quad \text{à } t = 0 \quad C(r) = 0$$

$$R_p = r_o \quad \text{à } t > 0 \quad C(r) = 0$$

La résolution de l'équation (II.14) donne une fonction C(r, t) dont l'intégration entre  $r = 0$  et

$r = r_o$  conduit à l'expression :

$$\frac{q_t}{q_e} = F(t) = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ -D \frac{n^2 \pi^2}{r_o^2} t \right] \quad (\text{II.19})$$

F(t) peut être considérée comme étant la fraction de polluant adsorbé au temps t et peut être exprimée comme suit :

$$F(t) = 0 \text{ pour } t = 0$$

$$F(t) = 1 \text{ pour } t = \infty$$

L'équation (II.15) est en général utilisée sous sa forme simplifiée [60,64,65]

$$F(t) = \sqrt{1 - \exp \left[ -D \frac{n^2 \pi^2}{r_o^2} t \right]} \quad (\text{II.20})$$

Ou encore

$$f(q_t/q_e) = \ln(1 - F^2(t)) = -\frac{4 \pi^2 D}{d_p^2} t \quad (\text{II.21})$$

En traçant  $\ln(1 - F^2(t))$  en fonction de t, la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion D.

Avec :

$q_t$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'instant t (mg/g)

$q_e$  : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g)

$d_p$  : Diamètre moyen des particules (cm)

D : Coefficient de diffusion intra particulaire d'Urano et Tachikawa ( $\text{cm}^2/\text{mn}$ )

## II.1.9 Etude thermodynamique

### II.1.9.1 Paramètres thermiques de la biosorption

Les paramètres thermodynamiques de la biosorption des polluants par les déchets de NF peuvent être liés au coefficient de distribution ( $K_d$ ) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquides par l'équation suivante [65-67] :

$$\Delta G^0 = -R T \cdot \ln K_d \quad (\text{II.22})$$

D'où

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (\text{II.23})$$

Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre sont données par la relation suivante:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (\text{II.24})$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^0$  de l'équation (II.24) dans l'équation (II.22), nous obtenons l'équation suivante :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II.25})$$

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/molK)

T : Température (K)

$\Delta H^0$  : Variation de l'enthalpie standard (KJ/mol)

$\Delta S^0$  : Variation de l'entropie standard (KJ/mol K)

$\Delta G^0$  : Variation d'énergie libre de Gibbs (KJ/mol)

$k_d$  : Constante de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution.

La constante de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation (II.26) ci-dessous :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{II.26})$$

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L)

$C_e$  : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

### II.1.9.2 Energie d'activation

L'énergie d'activation est obtenue à partir de la courbe de la fonction linéaire  $\ln K_2 = f(1/T)$ , et elle est calculée à partir de la loi d'Arrhenius [68], qui est représentée par l'équation (II.27) suivante :

$$K_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.27})$$

L'intégration de l'équation (II.27) donne:

$$\ln K_2 = \ln A_2 - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.28})$$

$K_2$  : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg mn)

$E_a$  : Energie d'activation (KJ/mol)

$A_2$  : Facteur dépendant de la température (g/mg mn)

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K)

## II.2 Généralités sur la Photocatalyse

### II.2.1 Définition de la photocatalyse

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction.

Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction, mais il n'y a pas de relation stoechiométrique entre ces altérations et la stoechiométrie de la réaction.

Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Le procédé de purification est appelé *photocatalyse* et le matériau *photocatalyseur*.

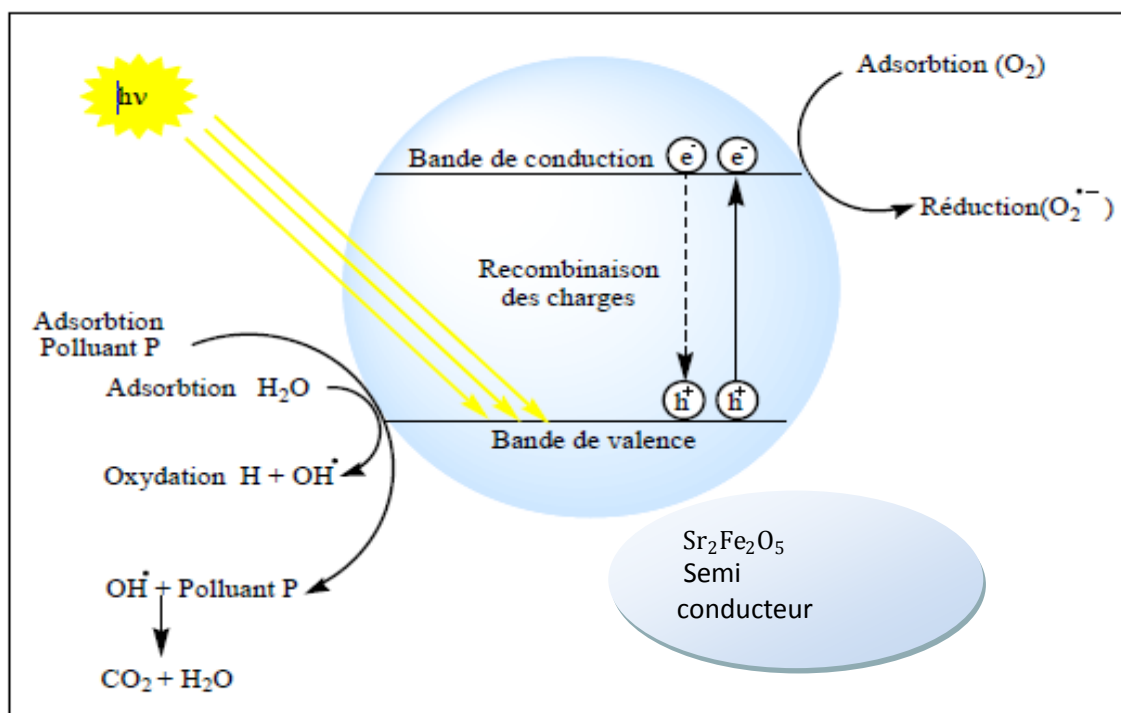
### II.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes [69,70] :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- Désorption des produits ;
- Eloignement des produits de l'interface fluide (gaz ou liquide)/catalyseur.

Un processus photocatalytique repose sur l'action de la lumière à la surface d'un semi-conducteur, ce qui provoque un saut d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (processus électronique), suivi de la formation d'un trou positif, générant un site oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur [71], au sein des atomes superficiels du semi-conducteur (surface du semi-conducteur).

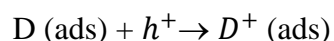
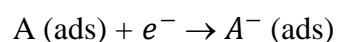
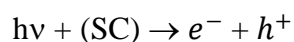
Ce processus peut être schématisé, d'une manière succincte, en trois étapes successives (figure 3.6) :



**Figure II.3:** Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) ( $Sr_2Fe_2O_5$ ) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite (gap)  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), il y a absorption de ces photons et création de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence [70].

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit, selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électrons a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A) oxydant), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) réducteur) selon les réactions suivantes :



### II.2.3 Les sources lumineuses

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- La lumière solaire (naturelle) ;
- La lumière créée par des lampes (artificielles).

#### II.2.3.1 La lumière solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an, ce qui représente approximativement 28 000 fois la consommation mondiale annuelle.

Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 50 mm, qui est réduit entre 0,3 et 3 mm lorsqu'ils atteignent la surface de la Terre à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone,...).

Les radiations qui atteignent la Terre, sans être absorbées ou dispersées, sont appelées radiations directes.

Les radiations qui atteignent la Terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses et la somme des deux représente la radiation globale.

#### II.2.3.2 La lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique.

Les lampes permettent de générer des radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes.

Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de source de radiations [72] :

- **Les lampes à arcs** : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique.

Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

- **Les lampes fluorescentes** : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre.  
Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V.  
Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W.
- **Les lampes incandescentes** : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.
- **Les lasers** : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

#### II.2.4 Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer [74] :

- La présence des accepteurs d'électrons ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ...etc.)
- Le pH de la solution aqueuse ;
- La concentration en catalyseur ;
- La concentration initiale en polluant ;
- La température.

#### II.2.5 Modèle cinétique de la photocatalyse

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Ce dernier est utilisé pour décrire le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un semi-conducteur et exprimé par l'équation suivante [74]:

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C' = \left[ \frac{K_{LH} K_{ads} C'}{1 + K_{ads} C'} \right] \quad (II.29)$$

Avec

$V_0$  : La vitesse initiale de dégradation photocatalytique

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (mg/L)<sup>-1</sup>,

$K_{LH}$  : Constante de vitesse spécifique obtenue à partir de la cinétique L-H (mg/L mn),

$t$  : Temps d'irradiation (mn)

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes  $K_{app}$  sont déduites du tracé de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps.

$$\ln \frac{C_0}{C'} = k_{app} t \quad (II.30)$$

Soit :  $C' = C_0 \exp(-k_{app} t)$  (II.31)

Où :

$C'$  : Concentration résiduelle du polluant (après adsorption) à l'instant  $t$  (mg/L)

$C_0$  : Concentration résiduelle initiale du polluant (après adsorption) (mg/L)

$k_{app}$  : Constante cinétique apparente (mn<sup>-1</sup>).

### II.2.6 Avantages de la photocatalyse hétérogène

L'application de la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages dans le domaine de traitement des eaux et de l'air :

- Pas d'additif chimique ;
- Pas de résidus polluants ;
- $Sr_2Fe_2O_5$  est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique ;
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température ambiante.

### II.2.7 Travaux antérieurs

L'utilisation des déchets pour la biosorption des colorants ont fait l'objet de divers travaux de recherches. Dans cette partie, nous présentons la synthèse des principales études réalisées sur l'élimination des colorants basiques par biosorption.

- **Bennani Karim et al. (2010)** ont mené une étude sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène, colorant cationique utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, sur l'argile brute et purifiée de la région de Safi (Maroc).

Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 20 minutes.

Les capacités d'adsorption maximales, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, sont respectivement de 50 et 68,49 mg/g pour l'argile brute et celle purifiée. Ces valeurs montrent que l'argile purifiée présente une meilleure capacité d'adsorption, du fait qu'elle renferme un pourcentage de fraction argileuse plus important. [83]

- **Dezhampanah et al. (2013)** ont mené une étude sur l'adsorption d'un colorant, la thionine sur un déchet de balle du riz, en présence de 0,2 g d'adsorbant dans 100 ml de solution à un temps d'équilibre de 120 minutes, à un PH optimum de 7, le processus d'adsorption est spontané et endothermique. [84]

- Lors d'une étude relative à l'élimination des colorants basiques, Crystal Violet et Fuchsine Basique sur la résine échangeuse de cation, **Bayramoglu et al. (2009)** ont observé un pH compris entre 2 et 7.

L'isotherme de langmuir appliquée aux résultats expérimentaux donne une capacité maximale de fixation de 76.8 et 127.0 mg/g respectivement pour Crystal Violet et Fuchsine Basique. [85]

- Les travaux de **Moussavi et Khosravi et al. (2011)** ont montré que la fixation du bleu de méthylène sur la poudre de la coque de pistache est favorisée au pH basique 8 et montrent que la capacité d'adsorption maximale est dépendante de la température du milieu. Cette dernière a augmenté de 389 à 602 mg/g pour des températures variant entre 20 à 50°C.

Ces travaux montrent que le temps d'équilibre est atteint au bout de 70 mn et indiquent que l'adsorption est de nature physique spontanée. [86]

• **Arunarani et al. [2013]** se sont intéressés à l'utilisation du *Pseudomonas putida* pour éliminer le violet basique 3 et bleu acide 93. Les essais ont montré que le pH optimal est de 9 et 4 respectivement pour le violet basique 3 et bleu acide 93.

L'isotherme d'équilibre est bien décrite par l'équation de Freundlich et la cinétique d'élimination suit l'ordre 2. [87]

• **Hao et al. (2014)** ont régi leurs travaux sur l'élimination de la fuchsine basique, le vert basique et l'acide turquoise bleu par adsorption sur la bentonite d'hydroxyde d'aluminium traitée préalablement en mode batch. La capacité d'adsorption croît en augmentant le pH de 2 à 8. Ils ont également montré que le taux d'élimination est plus important pour les colorants basiques que pour les colorants acides. [88]

• **Gupta et al. (2008)** ont montré que l'élimination de la fuchsine basique sur deux déchets mâchefers et soja déshuilés est de 89 à 83,75% et de 98 à 94,25% respectivement pour mâchefers et soja déshuilée, à un pH égale à 9, à une température de 50°C et à une concentration de 1 à  $8 \times 10^{-5}$ M.

Les études cinétiques confirment l'application de la cinétique de pseudo-second ordre pour les deux adsorbants. Un processus de diffusion du film est jugé impliqué dans cette étude. [89]

• **Young Kim et al. (2014)** relèvent que les souches bactériennes, *Bacillus catenulatum* JB-022, ont une affinité pour le colorant le bleu basique 3 (BB3) et le cadmium (Cd (II)).

Ils montrent que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 minutes et 5 minutes respectivement pour BB3 et Cd (II) et que la capacité de biosorption du bleu basique 3 (BB3) et le cadmium (Cd (II)) sur les souches bactériennes est égale à 139,74 et 64,28 mg/g. [90]

• **Kabbout et Taha (2014)** ont étudié l'élimination du colorant cationique, le bleu de méthylène utilisé dans l'industrie du textile sur le champignon *Aspergillus fumigatus*. Un optimum de biosorption est obtenu à pH alcalin pour un temps d'équilibre de 120 mn.

L'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Langmuir et de Freundlich. Le rendement d'élimination est de 93.43%. [91]

• Une étude a été menée par **Khataee et al. (2013)** sur la cinétique et l'équilibre de biosorption des colorants basiques et acides sur une algue verte, *Spirogyra* sp.

Ils ont trouvé que les capacités de biosorption de l'acide Orange 7 (AO7), rouge basique 46 (BR46) et bleu basique 3 (BB3) sur l'algue verte étaient 13,2, 12,2 et 6,2 mg/g respectivement.

Ils indiquent que pour les trois colorants, la biosorption est de nature spontanée et endothermique. Enfin, leurs résultats montrent que la cinétique d'élimination suit l'ordre 2 et l'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Freundlich. [92]

- **Li et al. (2014)** ont étudié la réduction photocatalytique du colorant basique bleu de méthylène (BM) sur l'oxyde de zinc/rectorite (ZnO/REC) sous irradiation solaire.

Les résultats ont révélé que le rendement d'élimination du bleu de méthylène à une concentration de 15 mg/ et à une concentration de 0,9 g/l du photocatalyseur est de 99% après 2h d'irradiation par la lumière solaire. [93]

- **Soltani et al. (2013)** ont testé l'efficacité photocatalytique du polyvinylpyrrolidone (PVP) sensibilisé par ZnS et CdS. Ils ont constaté que le taux de dégradation du bleu de méthylène est de 81% après 6h d'irradiation visible et ce en ajoutant à Cds 20% de Zns. [94]

- **Hamane et al. (2014)** ont dirigé leurs travaux sur l'élimination de  $Pb^{2+}$  par combinaison de trois procédés adsorption/photo électrochimie/dialyse sur la bentonite algérienne en mode batch. Ils montrent que le rendement d'élimination est de 90% au bout de 40 mn de contact par adsorption. Cette dernière est de nature spontanée et endothermique.

La photo-électrodialyse indique que la combinaison du système p-CuCrO<sub>2</sub>/ membrane / n-Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> améliore considérablement le transfert d'électrons et le flux de diffusion. [95]

- **Borhan et al. (2014)** ont étudié la dégradation de l'orange I par une photo-réduction sur un semi-conducteur ZnFe<sub>2-0,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. L'étude systématique a permis de conclure que la phodégradation de ce colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que l'équilibre est atteint après 45 mn sous irradiation UV. Ils ont conclu que le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible. [96]

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## V. Matériels et méthodes

### V.1 Matériels utilisés

#### • Verreries

La verrerie utilisée est la verrerie courante de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers pipettes, tubes à essais, éprouvettes, flacons...

#### • Appareillage électrique

- La balance utilisée pour toutes les pesées est celle de marque SARTORIUS analytic
- de précision estimée à 1/ 10 de milligrammes (TE 124S)
- pH-mètre (Hanna instruments), Modèle HI 2210
- Agitateur plaque chauffante, (Multipositions Heating Magnetic Stirrer FB 15010)
- Spectrophotomètre UV visible (Shimzadzu 1800)
- spectrophotomètre IR de marque PERKIN ELMER dans le domaine  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$
- Microscope électronique à balayage (Hitachi-S800)
- Diffractomètre (XPERT D7000)
- Centrifugeuse UNIVERSAL 320
- Etuve
- Tamiseuse de laboratoire à vibration (RETSCH)

#### • Autres accessoires

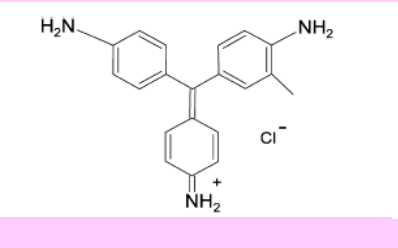
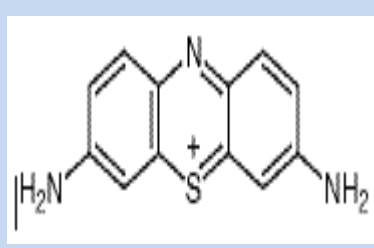
- pissette
- Spatule
- Barreaux d'agitation magnétique Ultra à bande latérale
- Tige de récupération
- Pycnomètre

### V.2 Produits utilisés

#### V.2.1 Les polluants

Les principales caractéristiques de ces deux polluants sont données dans le tableau V.1 ci-dessous .

Tableau V.1 : Caractéristiques de deux colorants

Caractéristiques	Fuchsine basique	Thionine
Nom commercial	Fuchsine basique, C.I. 42510	Thionine (acétate)
Formule chimique	$C_{20}H_{20}ClN_3$	$C_{14}H_{13}N_3O_2S$
Structure chimique		
Masse moléculaire (g/mol)	337,846	287,33
Type	Cationique	Cationique
Solubilité dans l'eau (mg/L)	2 650	25
pH	4,5 < pH < 6,5	6,8
Utilité	- textile - colorant en bactériologie	- textile - colorant en bactériologie
Fournisseur	Anachemia Canada. SigmaI-Aldrich France	Anachemia Canada. SigmaI-Aldrich France

### V.2.2 Les Réactifs

Les solutions de composés organiques ont été préparées dans de l'eau distillée. Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable.

**Tableau V.2** : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Nomenclature	Formule chimique	Pureté(%)	fournisseur
Acide chlorhydrique	HCl	99,5	Merck
Hydroxyde de sodium	NaOH	99,5	Merck
Strontium nitrate anhydre	Sr(NO3)2	99	Prolabo
Nitrate de Fer monohydraté	FeN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ,9H <sub>2</sub> O	99	Biochem chimopharma
Acide citrique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	99.9	Merck

### V.3 Dispositifs expérimentaux

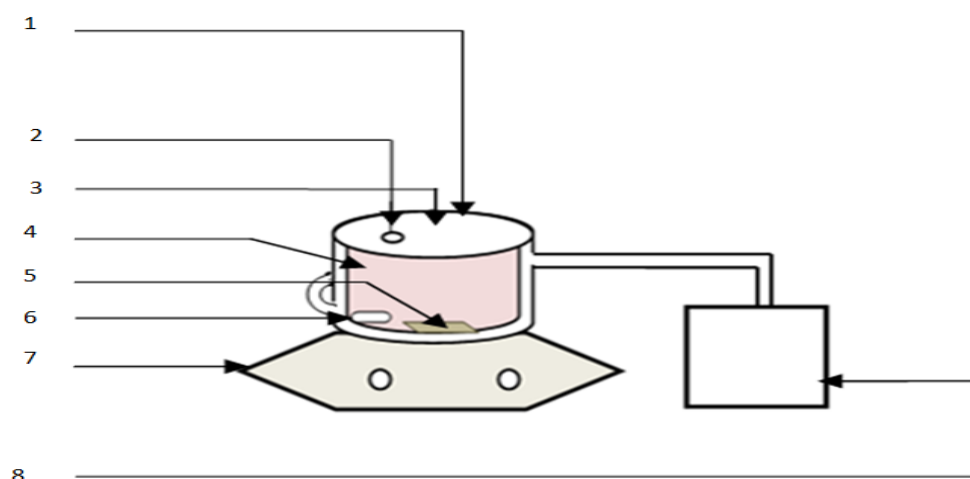
#### V.3.1 Protocole et dispositif de la biosorption

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en batch, représenté par un cylindre en pyrex de 850 ml, ouvert à l'air et muni d'une double enveloppe, à travers laquelle circule une eau distillée provenant d'un bain thermostat, de type Labtech, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante. Le réacteur est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader (figure V.1).

Les prélèvements sont effectués aux différents temps de réaction voulus puis centrifugés afin de séparer les deux phases et enfin le filtrat sera analysé par spectrophotomètre UV/ visible. La quantité de colorant biosorbée à un instant  $t$  ainsi que le rendement d'élimination (R%) sont déterminés par les relations suivantes :

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

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



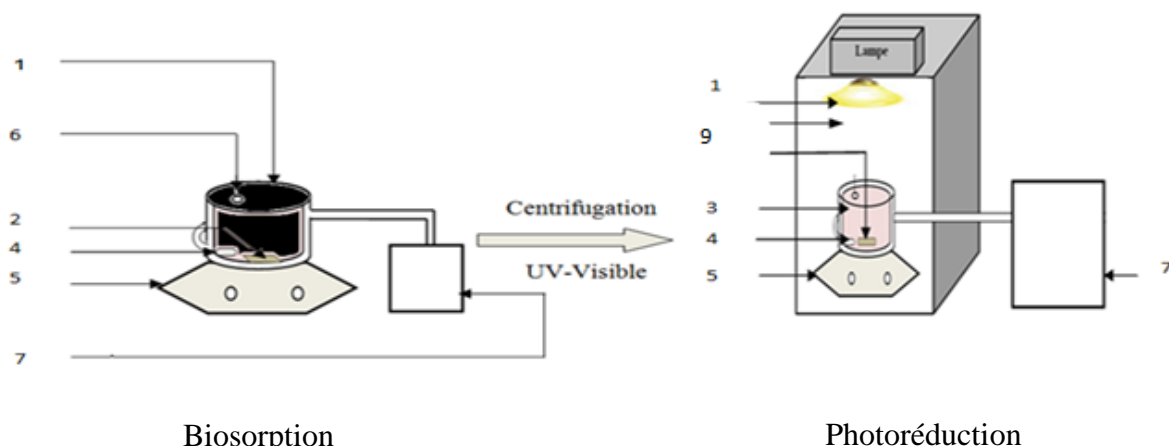
- |  |                     |                    |
|--|---------------------|--------------------|
| 1 : Réacteur à double enveloppe en Pyrex | 2: Pipette          | 3 : Couvercle      |
| 4 : Solution à dégrader                  | 5 : Echantillon     | 6: Barreau aimanté |
| 7 : Agitateur magnétique                 | 8 : Bain thermostat |                    |

**Figure V.1** : Schéma d'un Dispositif expérimental de la biosorption

### V.3.2 Protocole et dispositif de Photoréduction (irradiation artificiel)

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans un réacteur en pyrex, à double enveloppe, de capacité égale à 850 ml. Le bain thermostat est d'abord allumé et de l'eau distillée circule par la suite, à travers la double enveloppe, pour maintenir la température constante  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Le réacteur contenant la solution aqueuse du colorant qu'on désire dégrader, est placé sur une plaque d'agitation magnétique afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader. Un échantillon est prélevé de la solution mère, pour confirmer la valeur de sa concentration ; ensuite, la solution est laissée sous agitation, loin de la lumière du jour (obscurité), en contact avec les particules de semi-conducteur, pendant 240 minutes (équilibre d'adsorption atteint). Suite à cette période de contact, un échantillon est prélevé puis centrifugé pour être analysé (temps initial) et la lampe artificielle est allumée. La dégradation photocatalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements.

Les échantillons, une fois prélevés, sont centrifugés et analysés par spectrophotométrie UV-visible.

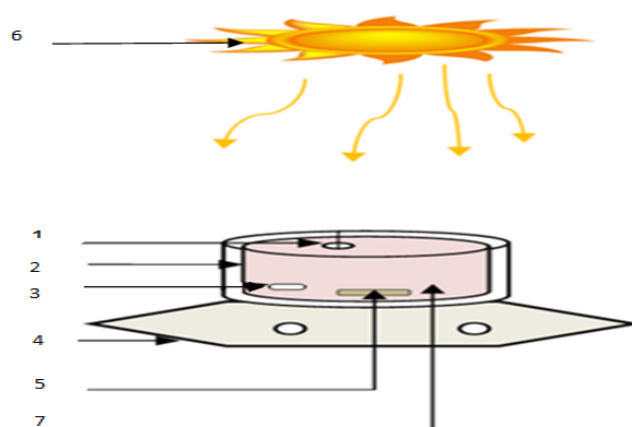


- 1: Réacteur à double enveloppe en Pyrex 2 : Echantillon 3 : Solution à dégrader  
 4: Barreau aimanté 5 : Agitateur magnétique 6: Pipette  
 7 : Bain thermostat 8 : Chambre noire 9: Lampe en tungstène

**Figure V.2 :** Schéma d'un dispositif expérimental de la photoréduction (Irradiation artificielle)

### V.3.3 Dispositif de Photodégradation (irradiation solaire)

Ce protocole est identique à celui décrit précédemment.



- 1 : Pipette 2 : Réacteur à double paroi 3 : Barreau aimanté  
 4 : Agitateur magnétique 5 : Echantillon 6 : Soleil

7:Solution à dégrader

**Figure V.3 :** Schéma d'un dispositif expérimental de la photoréduction (Irradiation solaire)

#### V.4 Préparation des matériaux

##### V.4.1 Préparation du biosorbant

Cette étude repose sur la proposition des déchets des noyaux de nêfles, utilisé comme matériau pour la préparation d'un biosorbant naturel, disponible en Algérie, peu coûteux et efficaces pour la rétention des polluants.

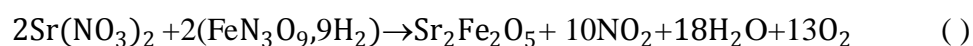
Les noyaux de nêfle ont été prélevés à Alger au mois de mai 2013, ces derniers sont lavés plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, ensuite séchés au soleil pendant deux jours, après 48 heures passées à l'étuve à 70°C.

Les noyaux obtenus sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, afin d'éliminer toute trace d'acide cyanhydrique [89]. Le produit obtenu est ensuite broyé à l'aide d'une tamiseuse de manière à obtenir une poudre dont la taille est comprise entre 600 et 50µm.

##### V.4.2 Synthèse du semi conducteur

Afin de synthétiser le semi conducteur, nous avons suivi le protocole suivant qui consiste à mélanger  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{FeN}_3\text{O}_9,9\text{H}_2\text{O}$  dans des proportions rigoureusement stœchiométriques et à dissoudre dans de l'eau distillée, ensuite une quantité d'acide citrique est introduite pour faciliter la dissolution.

La solution obtenue est ensuite déshydratée puis dénitrifiée à 600°C suivant la réaction ci-dessous :



La poudre obtenue est broyée dans un mortier en agate, enfin chauffée dans un four à 900°C jusqu'à l'obtention d'un diffractogramme comportant les raies d'une phase unique.

#### V.5 Caractérisation physico-chimique du biosorbant

##### V.5.1 Caractérisation physique

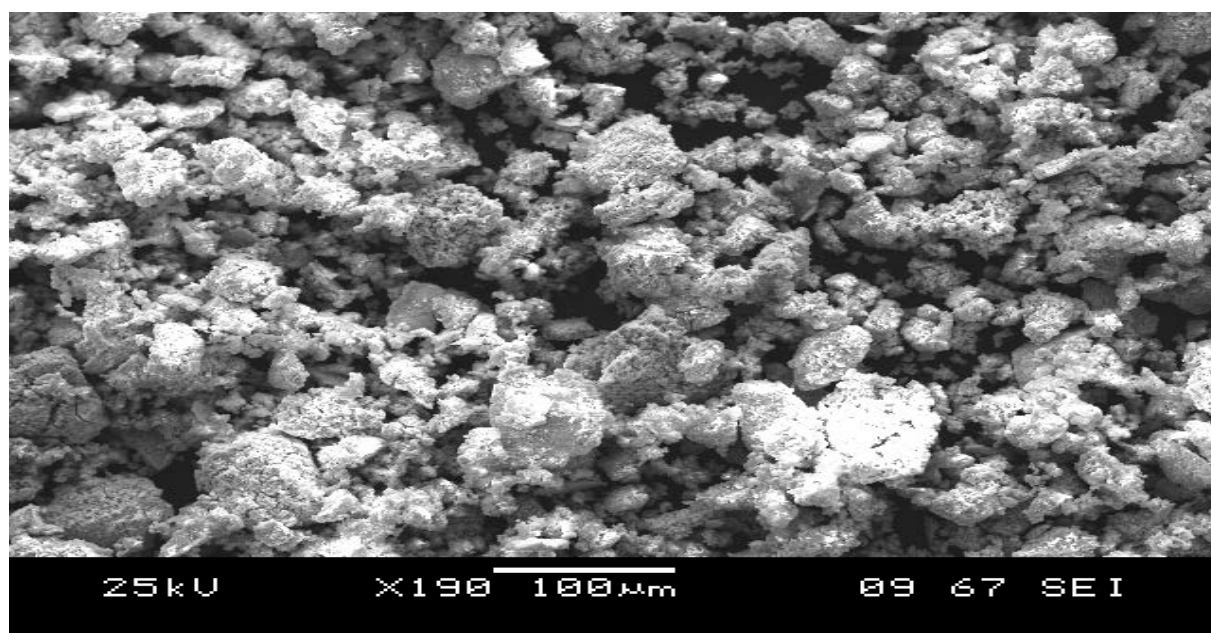
Plusieurs grandeurs physiques caractérisant le biosorbant sont mesurées au début de cette étude, il s'agit de la masse volumique sèche et humide, de la densité apparente, du taux d'humidité et de la porosité. Le tableau V.3 ci-dessous regroupe quelques propriétés déterminées expérimentalement dont le détail des modes opératoires est donné en annexe (II).

**Tableau V.3** : Caractéristiques physiques du biosorbant

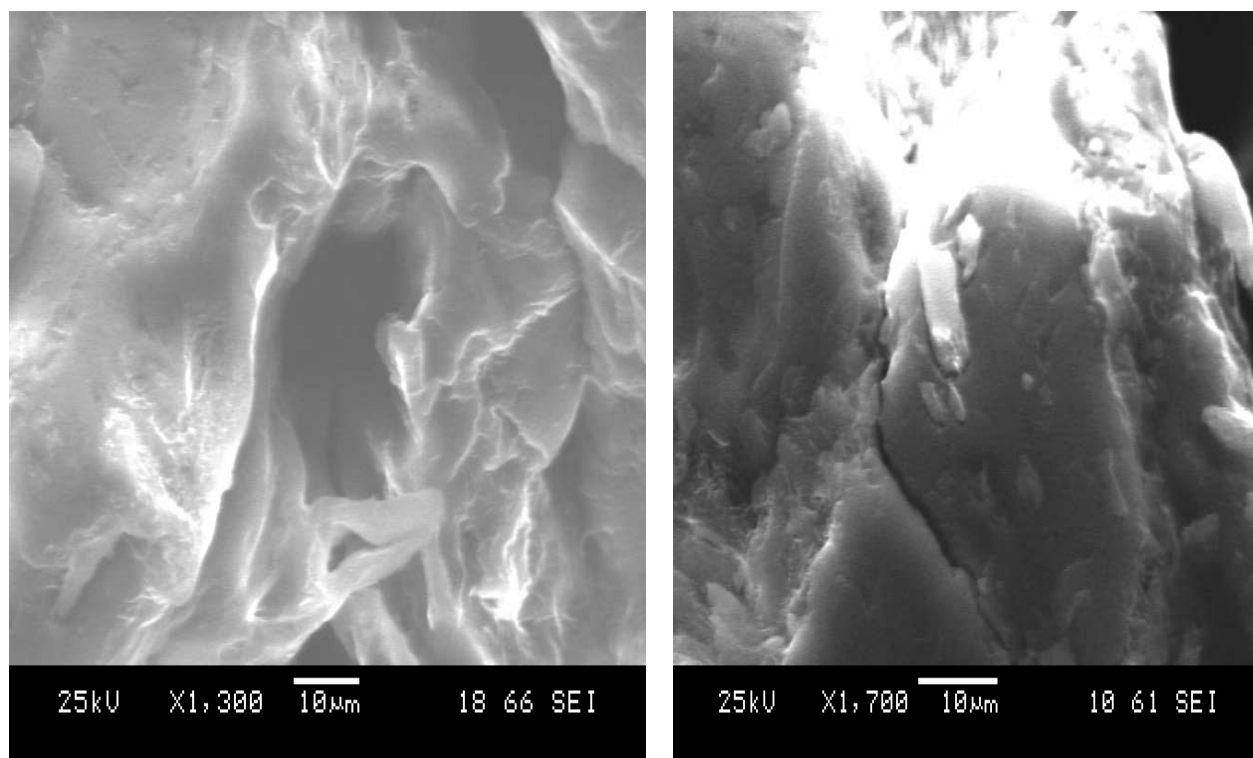
Masse volumique sèche (g/cm <sup>3</sup> )	Masse volumique humide (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Taux d'humidité( %)	Porosité	Diamètre moyen (μm)
0,7105	1,0837	0,8580	8,0220	0.2700	325

### V.5.1.1 Analyse structurale du matériau par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet. Les observations effectuées à l'aide de ce microscope sont représentées par les clichés illustrés par les figures ci-dessous. L'observation au MEB révèle un état de surface hétérogène à contour irrégulier et peu poreux.



**Figure V.4** : Photographie des noyaux de nêfles obtenue par MEB (x190) avant la biosorption



(a)Thionie

(b) Fuchsine basique

**Figure V.5:** Photographie des noyaux de nêfles obtenue par MEB après la biodorption.

## V.5 .2 Caractérisation chimique

### V.5.2.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire, des noyaux de nêfles traité et non traité, est déterminé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V.3 et montrent que le carbone et l'oxygène sont majoritaires.

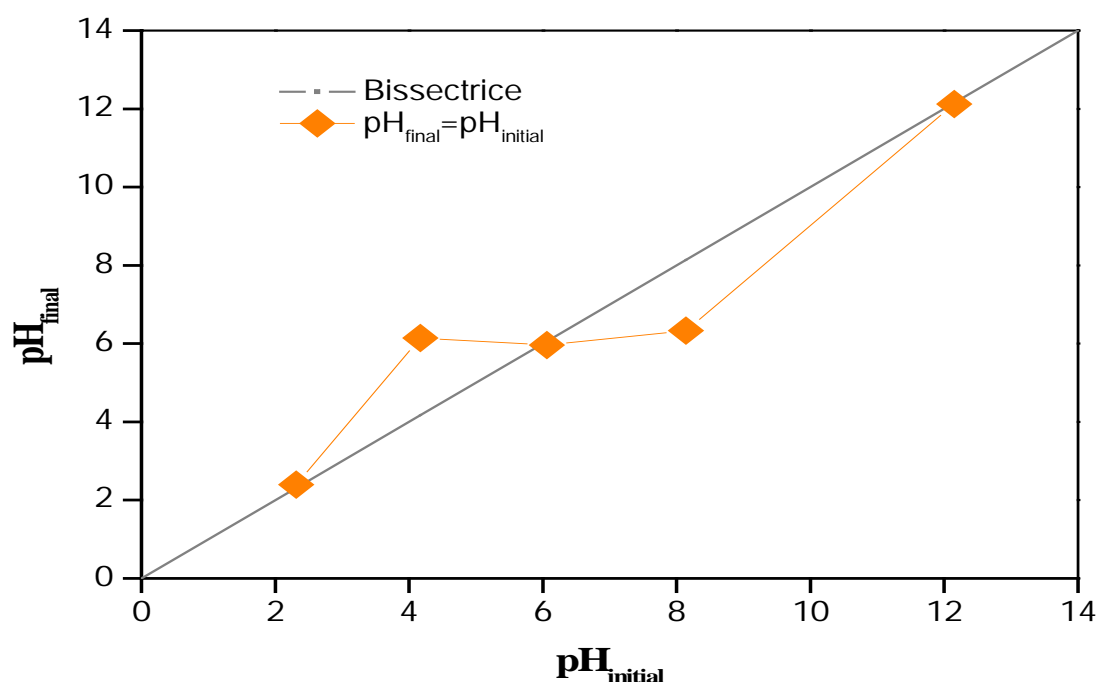
**Tableau V.4 :** Les principaux composés élémentaires des noyaux de nêfles

Elément	% massique du matériau traité	% massique du matériau nontraité
C	60.73	62.31
O	38.60	35.55
Mg	-	00.09
Al	-	00.13
S	00.12	00.06
Ca	00.09	00.16
Ni	-	00.49
Cu	00.26	00.69
Zn	00.20	00.52

### V.5.2.2 pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{zc}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{zc}}$  ou Le point de charge nulle, représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives de cette même surface.

Dans cette étude le  $\text{pH}_{\text{zc}}$  a été déterminé suivant le protocole de dérivé du pH [90], qui consiste à mettre 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) en flacons fermés et ajuster le pH de chacun par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,05 g d'échantillon de NF à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point où la courbe  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$  intercepte la ligne,  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$  (bissectrice).



**Figure V.6 :** Le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé  $\text{pH}_{\text{zc}}$  (pH du point de charge nulle). En effet le  $\text{pH}_{\text{zc}}$  représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$\text{pH} < \text{pH}_{\text{zc}} = 6,09$ : la charge de surface nette est positive.

$\text{pH} > \text{pH}_{\text{zc}} = 6,09$  : la charge de surface nette est négative.

### V.5.2.3 Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité ou la basicité lorsque le solide est en contact avec la solution.

1 gramme du matériau est introduit dans un litre d'eau, dont le pH est de 5,5 de façon à le mouiller totalement. Le mélange est agité, puis laissé au repos pendant 24 heures, ensuite, mesuré à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant [91].

**Tableau V.5:** pH de la solution surnageante

N° de l'essai	pH de la solution surnageante
1	6,12
2	5,96
3	5,96
pH <sub>moy</sub>	6,01

### V.5.2.4 Analyse structurale par Spectroscopie infrarouge

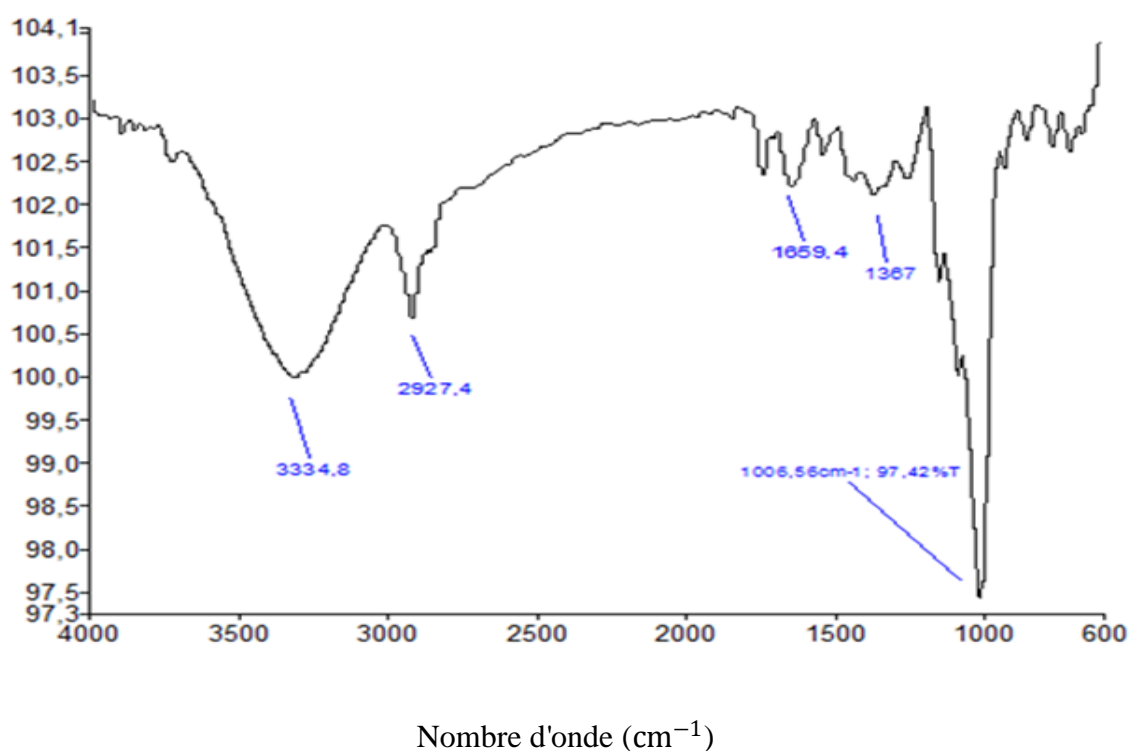


Figure V.7 : Spectre IR du matériau non traité

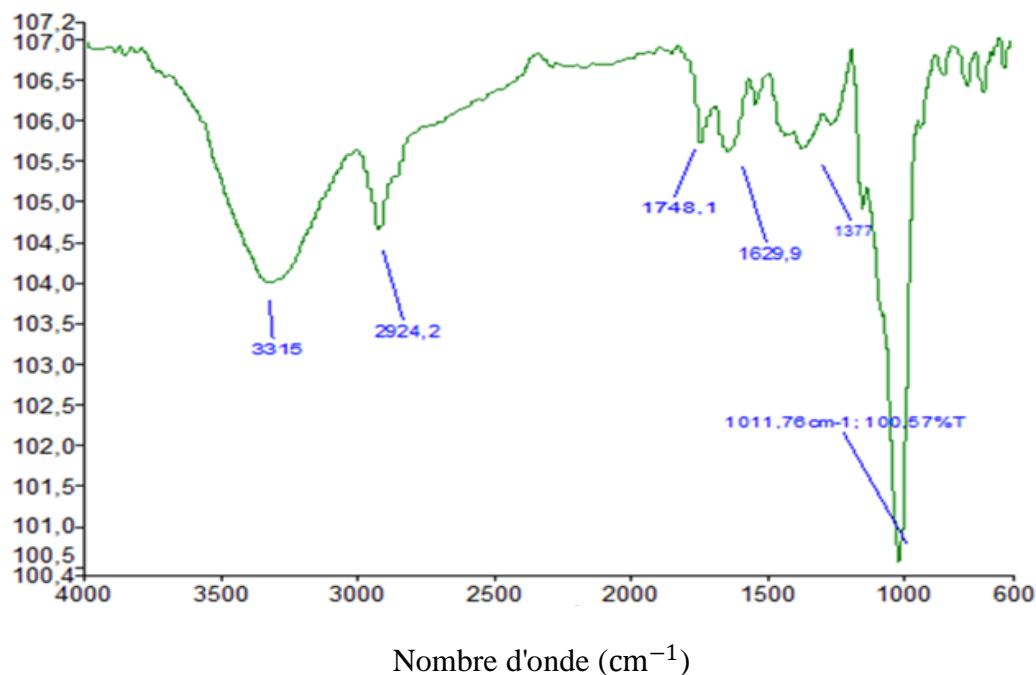


Figure V.8 : Spectre IR du matériau traité

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface des noyaux de néfles, leurs structures ont été observées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour ce matériau à l'état brut et traité sont présentés sur les figures V.7 et V.8.

- Les bandes 3334,5 et 3315  $\text{cm}^{-1}$  représentent la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH) [2] ;
- Les pics 2924,2 et 2927,4  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la présence des vibrations des groupements C-H des hydrocarbures saturés de  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  [92] ;
- Le pic à 1748,5  $\text{cm}^{-1}$  montre la présence des vibrations d'élongation C=O de l'acide carboxylique [93] ;
- Le pic 1659,4  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation C=C cis ( $\text{RCH}=\text{CHR}$ ) [2] ;
- Le pic 1629,9  $\text{cm}^{-1}$  ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide [2],
- Les pics 1377 et 1367  $\text{cm}^{-1}$  sont probablement dus à l'élongation C-O (stretching) [94] ;
- Les pic 1006,56 et 1011,76  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à des vibrations d'élongation des

- groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools), vibrations
- d'élongation C- H aliphatiques et l'élongation (stretching) de C-O [95].

### V.5.3 Conclusion

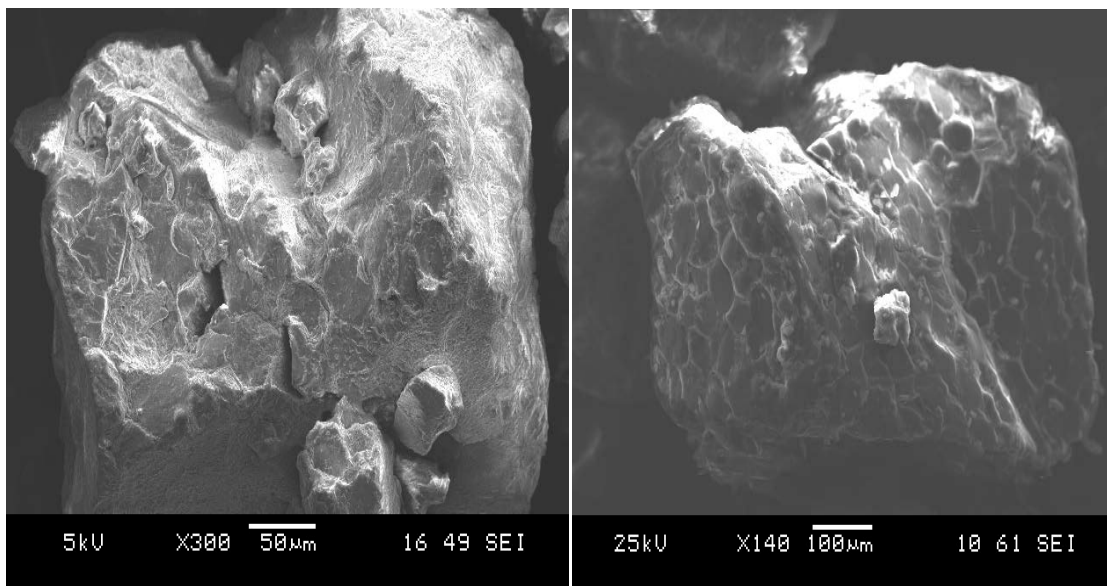
Les résultats de l'étude des caractéristiques physiques et chimiques du matériau élaboré nous conduisent à établir les remarques suivantes :

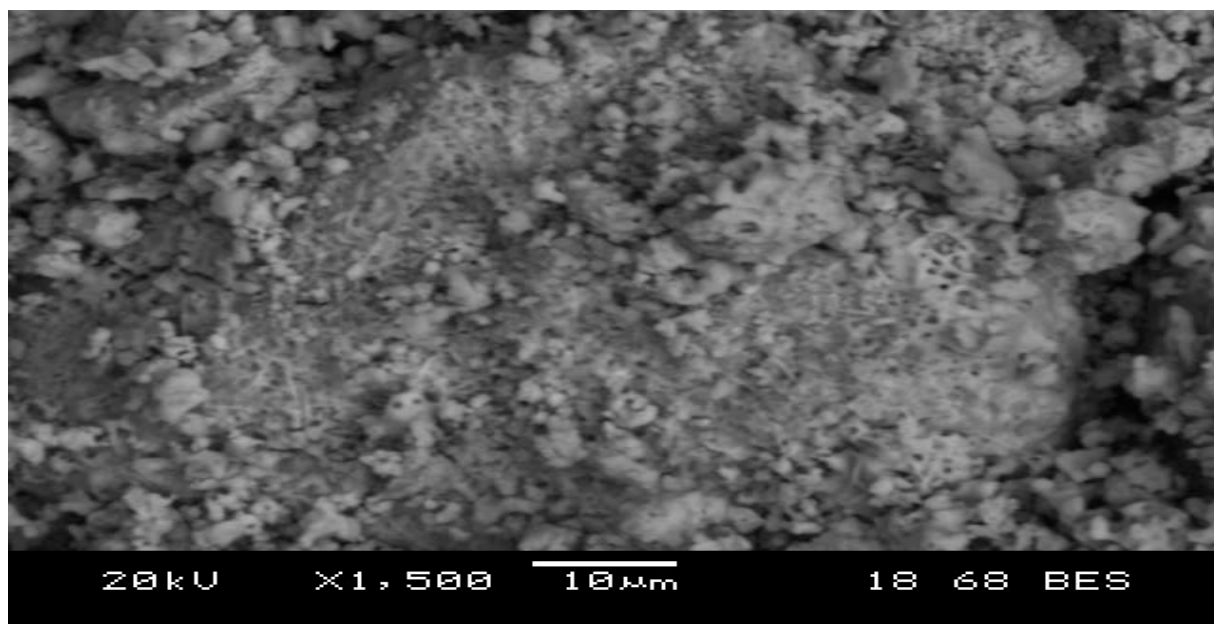
- Le matériau préparé est faiblement hygroscopique.
- La physisorption à l'azote montre que le matériau est peu poreux et présente une structure hétérogène.
- L'analyse élémentaire a montré que ce matériau est constitué de carbone et d'oxygène.
- Le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{zc}}$ )  $\approx$  pH du matériau.
- L'analyse spectroscopique infra rouge a permis l'identification des groupements fonctionnels qui sont les groupements hydroxyles (OH), carbonyle (C=O), éthyle ( $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) et amine.
- Les valeurs de pH d'équilibre  $\text{pH}_{\text{zc}}$  sont des arguments pour ces résultats.

## V. 6 Caractérisation physico-chimique du semi conducteur

### V.6.1 Caractérisation physique

#### V.6.1.1 Analyse structurale par microscopie électronique à balayage (MEB)

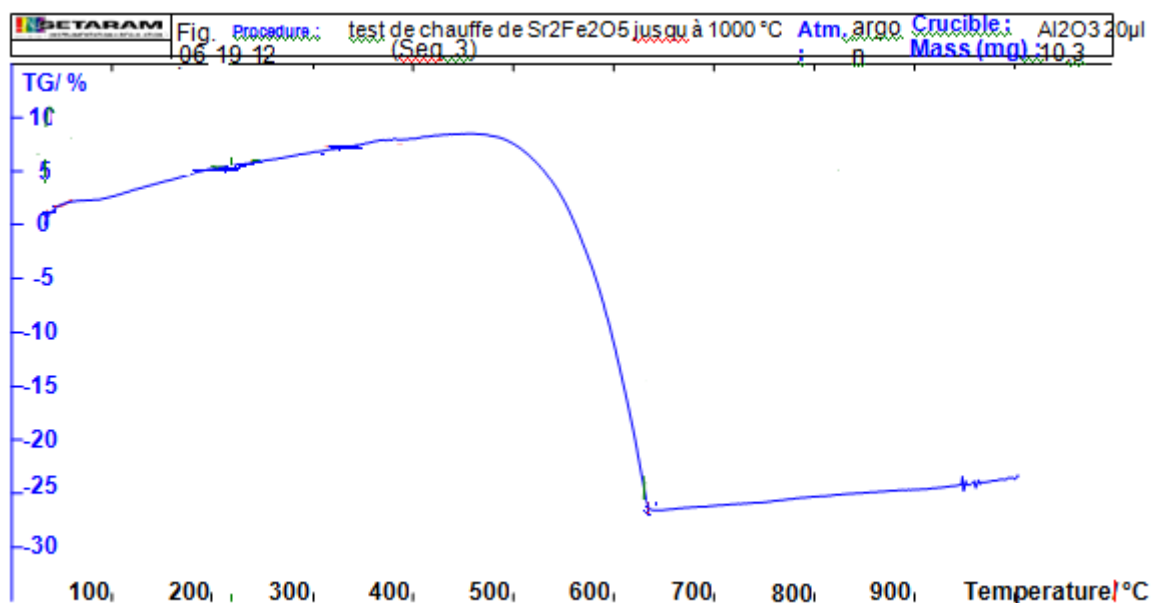




**Figure V.9:** Photographie du semi conducteur  $Sr_2Fe_2O_5$  obtenue par MEB

La figure ci-dessus V.9 est constituée de trois clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage) permettant de visionner la structure du matériau. Les images obtenues à différents agrandissements, montrent que la surface du semi conducteur est homogène et poreuse.

#### V.6.1.2 Analyse thermique par Thermogravimétrie (ATG)



**Figure V.10 :** Analyse Thermogravimétrique (ATG) de  $Sr_2Fe_2O_5$

Le semi conducteur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG). Environ 200 mg d'échantillon ont été chauffés de 0 à  $1000^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$  sous un débit d'azote.

L'évolution de la perte de masse du semi conducteur durant le traitement thermique à l'air, comporte quatre phases :

- $T < 500^\circ\text{C}$ , la perte de masse est due à la déshydratation du semi conducteur ;
- $500^\circ\text{C} < T < 650^\circ\text{C}$ , qui correspond à la carbonisation primaire, se traduit par une perte de masse importante ;
- $650^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ , la perte de masse est due à la carbonisation du semi conducteur ;
- $T \geq 900^\circ\text{C}$ , aucune perte de masse.

## V.6.2 Caractérisation chimique

### V.6.2.1 Analyse structurale par Diffraction rayons X

Les analyses par diffraction X sur le  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre en utilisant un rayonnement monochromatique d'une anticathode en cuivre. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés. La phase pure est confirmée par diffraction X en accord avec la fiche ASTM relative au Pérovskite (brownmillerite) donné en annexe III.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  Cristallise dans le système à chaînes tétraédriques, le paramètre de maille  $a = 5.6688\text{\AA}$ . Le spectre de diffraction de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  est représenté par la Figure V.11.

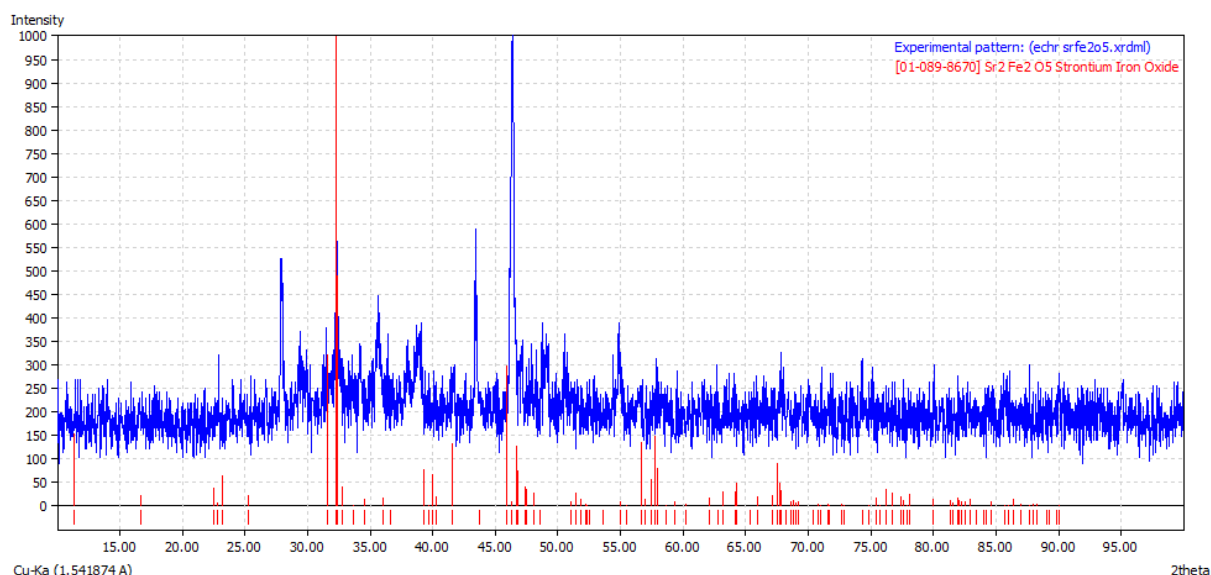
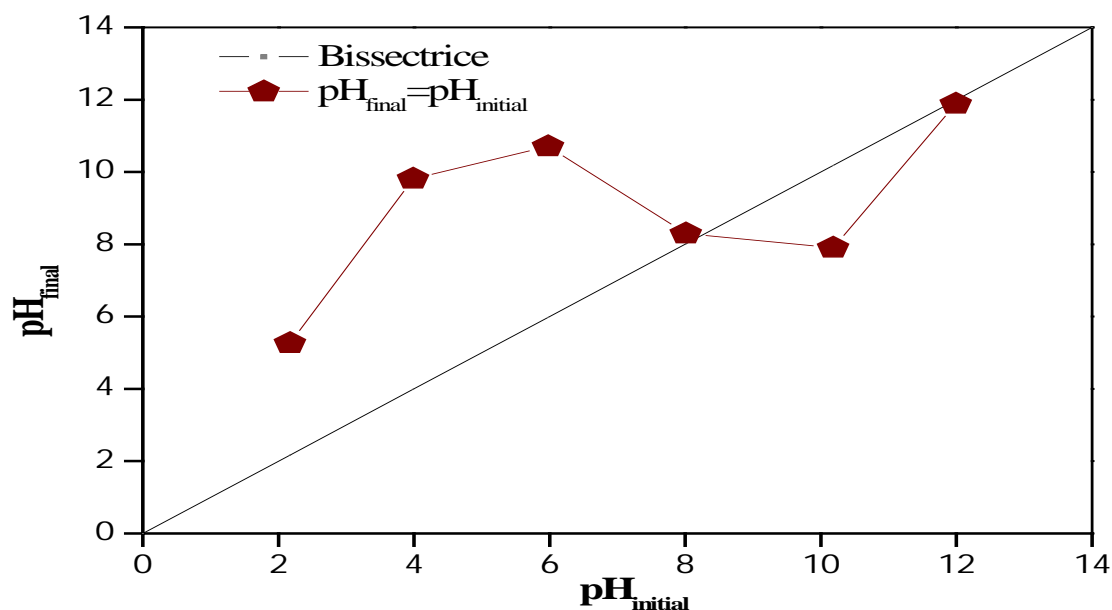


Figure V.11 : Diffraction-X de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

V.6.2.2 pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{zc}}$ )Figure V.12 : Le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Nous avons utilisé le même protocole que pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{zc}}$  du biosorbant.

Nous avons trouvé que :

$\text{pH} < \text{pH}_{\text{zc}} = 8,09$ : la charge de surface nette est positive ;

$\text{pH} > \text{pH}_{\text{zc}} = 8,09$  : la charge de surface nette est négative ;

## V.6.3 Conclusion

Les résultats obtenus nous ont permis de déduire les constatations suivantes :

- L'étude par microscopie électronique à balayage montre que la surface du semi conducteur est homogène et poreuse ;
- L'analyse par Thermogravimétrie (ATG) montre que la température maximale de calcination du semi conducteur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  est de  $900^\circ\text{C}$  ;
- L'analyse par DRX de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a révélée que ce dernier est cristallisé dans la structure Pérovskite avec une symétrie tétragonale ;
- Le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{zc}}$ ) est basique.

## III.2 Résultats et discussions

### III.2.1 Etude paramétrique

#### III.2.1.1 Introduction

L'objectif principal de ce volet est de choisir un système à étudier après optimisation des paramètres opératoires, il s'agit du temps d'équilibre de la biosorption, du pH de la solution, de la masse du biosorbant, de la vitesse d'agitation, de la concentration initiale du colorant et de la température.

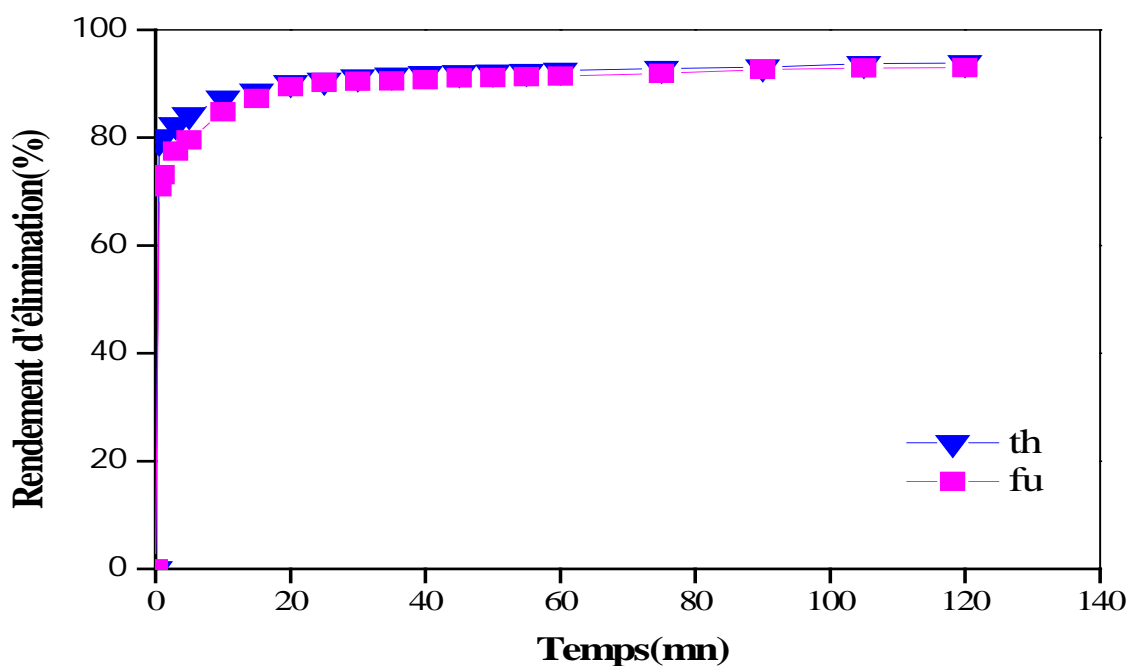
#### III.2.1.2 Effet du temps de contact

Une cinétique est réalisée afin de déterminer le temps de contact qui correspond à l'équilibre de deux colorants cationiques.

Le protocole expérimental consiste à mettre en contact un volume de 500 mL de la solution à concentration initiale de 25 mg/L pour la fuchsine basique et de 20 mg/L pour la thionine, avec 5g de biomasse à pH initial de 5,5, le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min et à une température ambiante.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, puis centrifugés à 3000tr/min pendant 10 minutes et enfin analysés par spectrophotométrie UV-visible qui permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat.

Les résultats obtenus pour les deux colorants sont représentés sur la figure III.12 ci-dessous.



**Figure III.12** : Évolution du rendement d'élimination de la fuchsine basique et de la thionine en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur la figure III.12, ont montré l'existence de deux phases :

- Une phase rapide, au cours de laquelle des rendements d'élimination de 89.43 % de la fuchsine basique et 90.18 % de la thionine sont observés après un temps de contact de 20 mn.

Ce phénomène peut être interprété par le fait qu'au début de la biosorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du biosorbant était beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps de contact.

- Une phase constante où le taux de biosorption maximum est atteint avec un rendement de 91.42% et 92.49%, respectivement pour les deux colorants, fuchsine basique et thionine, pour devenir ensuite constant par la formation d'un palier de saturation, s'explique par l'établissement de l'équilibre thermodynamique entre les vitesses de biosorption et de désorption.

Un temps de 60 mn a été sélectionné pour la suite de nos essais.

### III.2.1.3 Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre important dans le processus de la biosorption, étant donné que ce dernier influe à la fois sur la charge superficielle du biosorbant ainsi que sur la structure de l'adsorbât, c'est-à-dire en relation avec le pH isoélectrique du biosorbant.

La procédure expérimentale suivie consiste à mettre en contact 1g de biomasse avec 100mL de solution à concentration initiale de 25 mg/L pour la fuchsine basique et de 20mg/L pour la thionine. Le pH est préalablement ajusté avec quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou de NaOH à 0,1 M. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 60 min à une vitesse de 300 tr/min et à une température ambiante. Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.13.

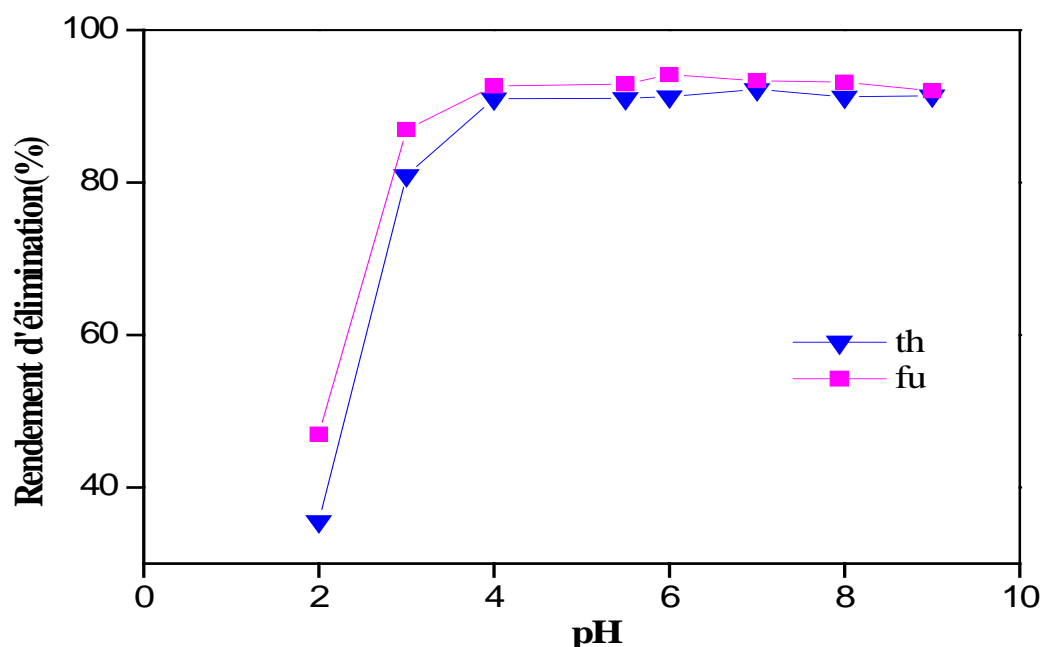


Figure III.13 : Évolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction du pH.

Les courbes de la figure III.13 montrent que, le rendement d'élimination est au minimum de 35,52% pour la thionine et de 46,96 pour la fuchsine basique à pH=2. Ensuite, ce dernier croît avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un optimum de 91,26% pour la thionine et de 94,15% pour la fuchsine basique à pH=6. Au-delà de ce dernier, le rendement d'élimination reste pratiquement constant jusqu'à pH= 9.

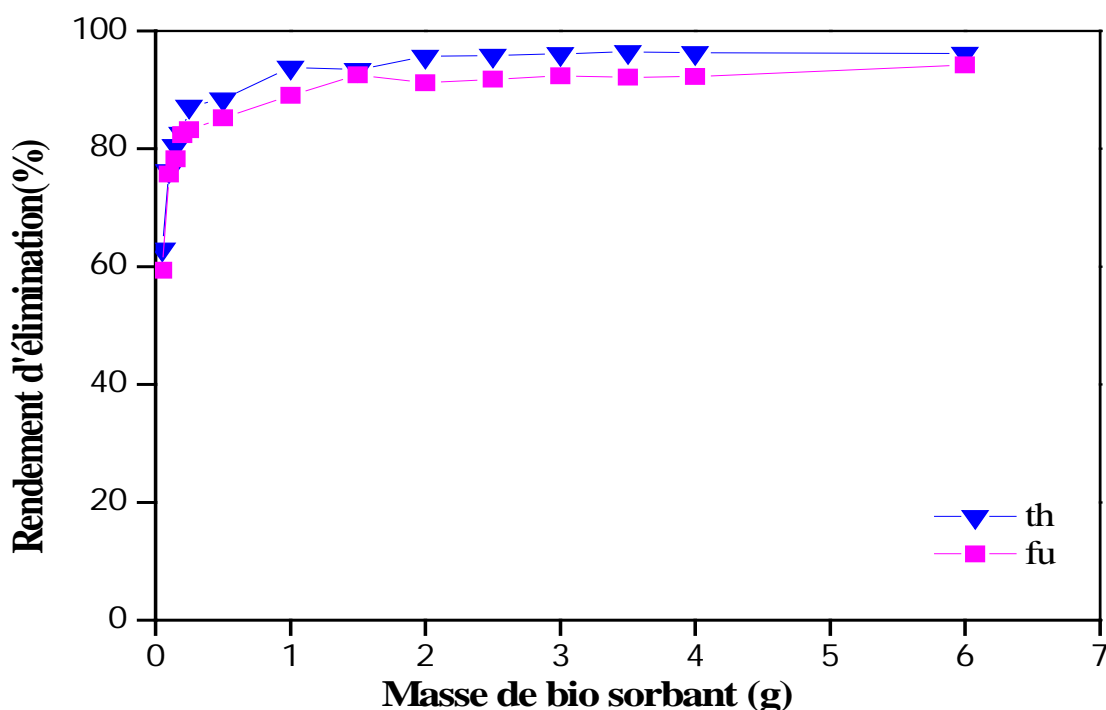
En effet, à des pH acides, les colorants sont en compétition avec les ions hydronium  $[H^+]$  présents en grande concentration dans la solution, ce qui favorise la biosorption des ions hydronium au niveau des sites libres sur la surface du biosorbant.

A des pH légèrement acides, l'effet compétitif des ions  $[H^+]$  diminue en augmentant le pH de la solution, ce qui explique l'augmentation du taux de rendement. Ceci est en accord avec le résultat obtenu par la littérature [76].

Un pH de 5,5 a été choisi pour la suite de nos essais.

#### III.2.1.4 Effet de la quantité de biosorbant

Afin d'optimiser la quantité optimale de la biomasse à ajouter à la solution colorée, des expériences ont été menées en faisant varier la dose de la biomasse de 0,05g à 6g dans 100mL de solution à concentration initiale de 25 mg/L pour la fuchsine basique et de 20mg/L pour la thionine à pH = 5,5, les autres paramètres ont été maintenus constants. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min et à une température ambiante.



**Figure III.14 :** Évolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la masse du biosorbant.

La figure III.14 ci-dessus montre que le taux d'élimination de deux colorants, fuchsine basique et thionine, augmentent avec l'ajout de la dose de biosorbant jusqu'à 0,2g. Au-delà de cette valeur le taux d'élimination est constant. Ce résultat s'explique par l'augmentation de nombres de sites actifs à la surface de la biomasse. Ceci est en accord avec le résultat obtenu par la littérature [95,76].

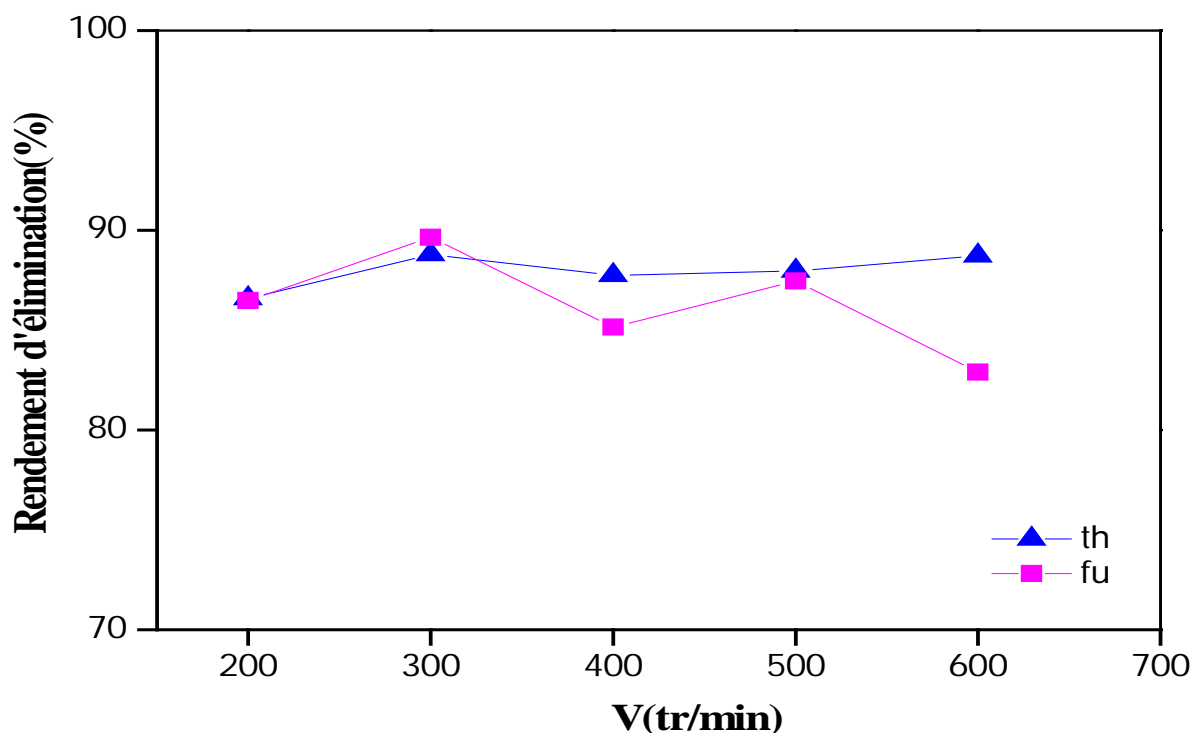
Une dose de 0,25g dans 100 mL a été sélectionnée pour la suite de nos essais.

### III.2.1.5 Effet de la vitesse d'agitation

Afin d'estimer la vitesse d'agitation optimale, les expériences ont été menées en introduisant 0,25g de biosorbant à 100 mL de solution à traiter, à concentration initiale de

25mg/L pour la fuchsine basique et de 20mg/L pour la thionine, pour des vitesses d'agitation allant de 200 à 600 tr/min, et à température ambiante. Les autres paramètres ont été maintenus fixés aux conditions optimales.

Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués et analysés par spectrophotométrie UV-visible.



**Figure III.15** : Évolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la vitesse d'agitation.

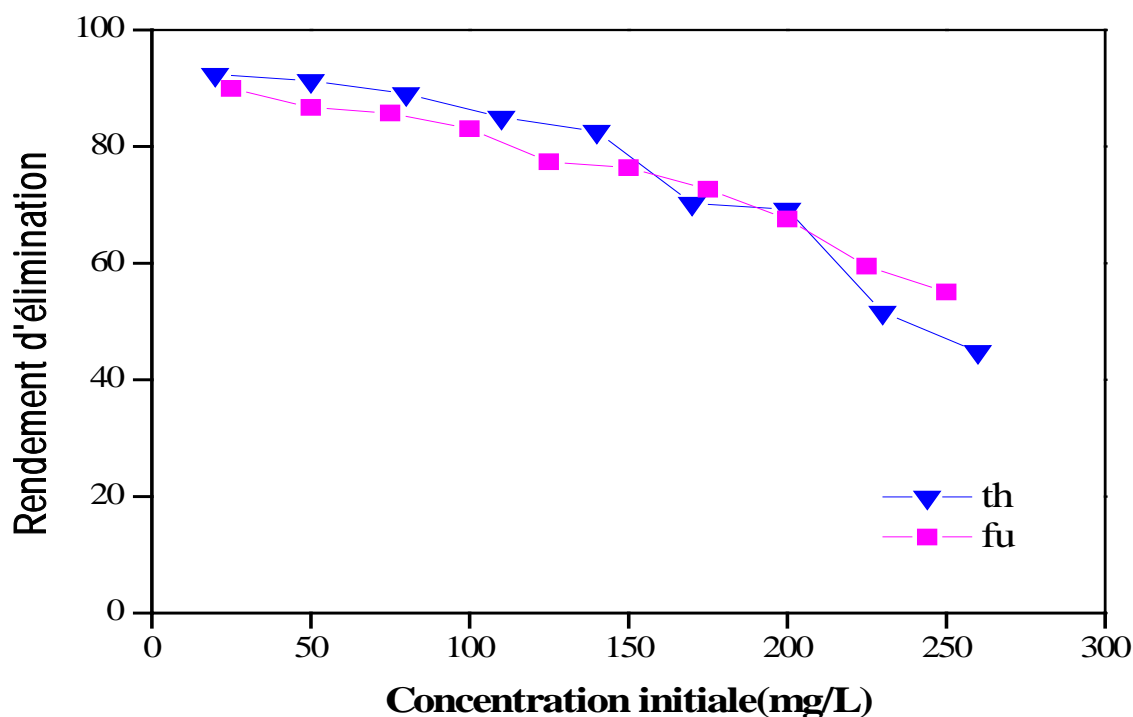
Les résultats illustrés sur la figure III.15 montrent que le rendement d'élimination de deux colorants augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à l'obtention d'un palier pour la thionine. Pour des vitesses d'agitation supérieure à 300 tr/mn. Pour la fuchsine basique, nous avons constaté une diminution du rendement puis une augmentation. Ce phénomène peut être attribué à l'apparition du phénomène de Vortex, ce même phénomène a été déjà observé [28].

Une vitesse de 300 tr/mn a été sélectionnée pour la suite de nos essais.

#### III.2.1.6 Effet de la concentration initiale du colorant

Afin de connaître l'effet de la concentration initiale du colorant sur le phénomène de rétention, des solutions de 100 mL ont été préparés à différentes concentrations initiales en polluant entre 25 et 250 mg /L pour la fuchsine basique et entre 20 et 260 mg/L pour la thionine, à une température ambiante, tout en maintenant les autres paramètres fixés aux conditions optimales.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.16 ci-dessous.

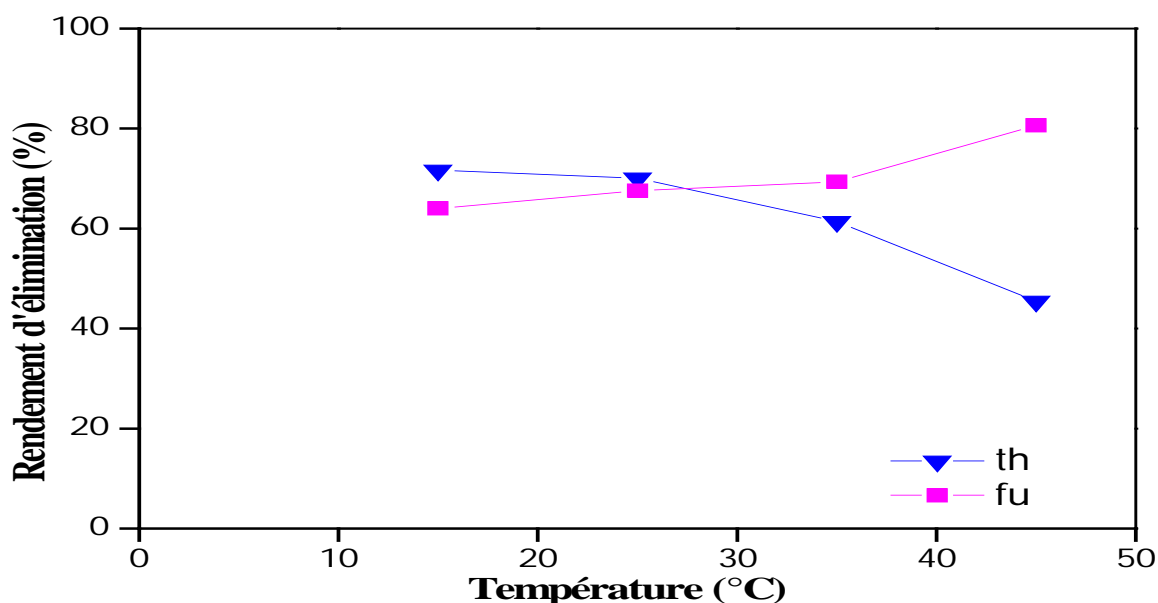


**Figure III.16:** Évolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la concentration initiale du colorant

Les résultats illustrés sur la figure III.16 révèlent, que le rendement d'élimination de deux colorants en solutions diminue avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants cationiques en solutions, fuchsine basique et thionine. Ce phénomène s'explique par la saturation des sites actifs du biosorbant. Le même phénomène a déjà été observé dans le cas de l'adsorption des colorants cationiques sur des charbons actifs [76,96].

### III.2.1.7 Effet de la température

Pour évaluer l'effet de la température sur la biosorption des colorants cationiques, des essais ont été menés à différentes températures de 15 à 45°C, à concentration initiale de 200 mg/L pour les deux colorants, tous les autres paramètres sont maintenus aux conditions optimales citées précédemment. Les résultats sont représentés sur la figure III.17 ci-dessous.



**Figure III.17:** Évolution du rendement d'élimination de la fuchsine de la basique et thionine en fonction de la température

L'examen de la figure III.17 montre une diminution du rendement d'élimination de la thionine lorsque la température augmente. Ceci est dû à l'affaiblissement des forces d'interaction entre le colorant et le biosorbant. A l'inverse, le rendement d'élimination de la fuchsine basique sur les NF augmente avec la température. Des résultats similaires ont été déjà observés [97, 93, 98].

Une température de 25°C a été sélectionnée pour la suite de nos essais.

### III.2.1.8 Conclusion

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que :

- Le phénomène de rétention des colorants cationiques sur le biosorbant est rapide ;
- La biosorption est favorisée aux pH non ajustés pour les deux colorants.
- Le taux d'élimination de deux colorants cationiques croît avec la dose de biosorbant ;
- La vitesse d'agitation influe sur le taux d'élimination;
- Le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants cationiques;
- La biosorption est favorisée aux basses températures pour la thionine et aux températures élevées pour la fuchsine basique.

### III.2.2 Etude de l'équilibre de biosorption

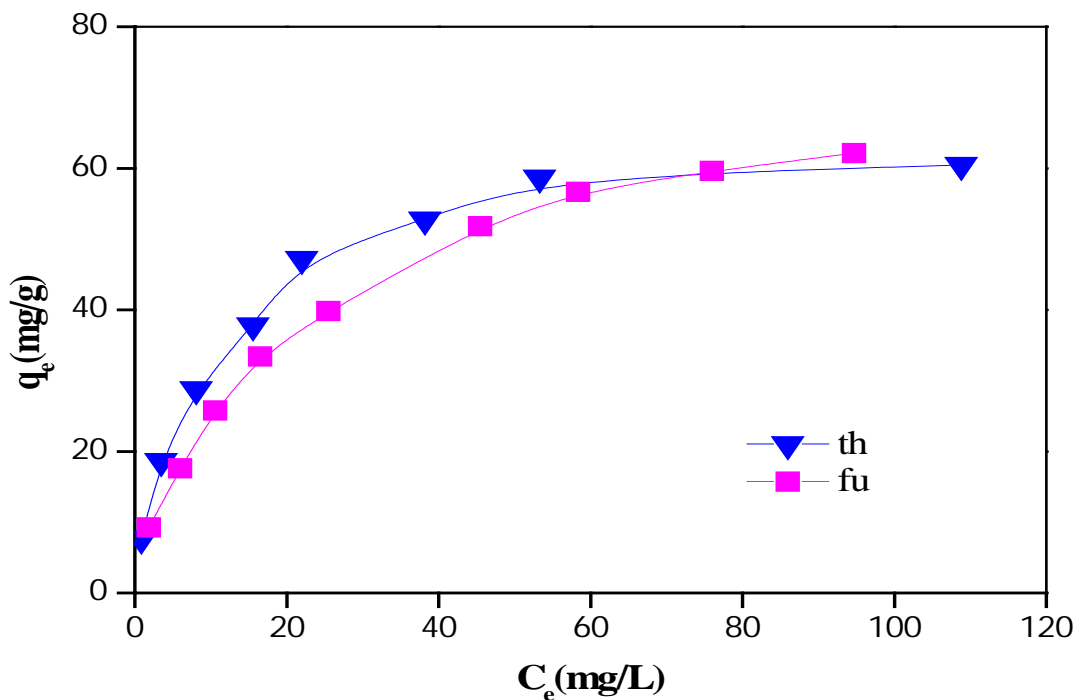
#### III.2.2.1 Introduction

Une cinétique est réalisée afin de déterminer le temps d'équilibre qui nous permettra d'établir des isothermes de biosorption et de déterminer ainsi les constantes d'équilibre de biosorption des colorants.

Pour étudier les isothermes d'équilibre, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir, de Freundlich, de Sips et de Redlich-Peterson

#### III.2.2.2 Types d'isothermes

Afin d'évaluer la capacité maximale de biosorption de deux colorants cationiques et d'identifier le type d'isotherme. Une étude de l'isotherme de biosorption a été réalisée pour des concentrations initiales comprises entre 25 à 250 mg/L pour la fuchsine basique et entre 20 à 260mg/L pour la thionine, tout en maintenant les autres paramètres constants.



**Figure III.18** : Isothermes d'équilibre pour les systèmes NF-fuchsine basique et NF-thionine  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ,  $m=0,25\text{g}$

La courbe de l'isotherme d'équilibre obtenue avec chacun des colorants montre que: lorsque la concentration du polluant à l'équilibre augmente, la capacité de fixation du colorant s'élève jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximale traduisant ainsi une biosorption en monocouche de type I selon la classification de Langmuir.

### III.2.2.3 Modélisation des isothermes

Le choix du modèle approprié repose sur la détermination du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et L'erreur relative moyenne (ARE) qui sont les plus utilisés dans la littérature [99]. La comparaison entre la régression linéaire et non-linéaire a également été effectuée sur les modèles de réaction de surface afin de montrer les irrégularités induites par la linéarisation [100].

ARE est calculée selon l'équation suivante :

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=0}^n \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \quad (VI.1)$$

Avec:

n: Nombre de points expérimentaux

#### III.2.2.3.1 Application des modèles à la biosorption de la fuchsine basique sur les NF

##### III.2.2.3.1.1 Modèle de Langmuir

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation [II.2] de ce modèle permettent de déduire les principaux paramètres qui le caractérisent  $q_m$  et b.

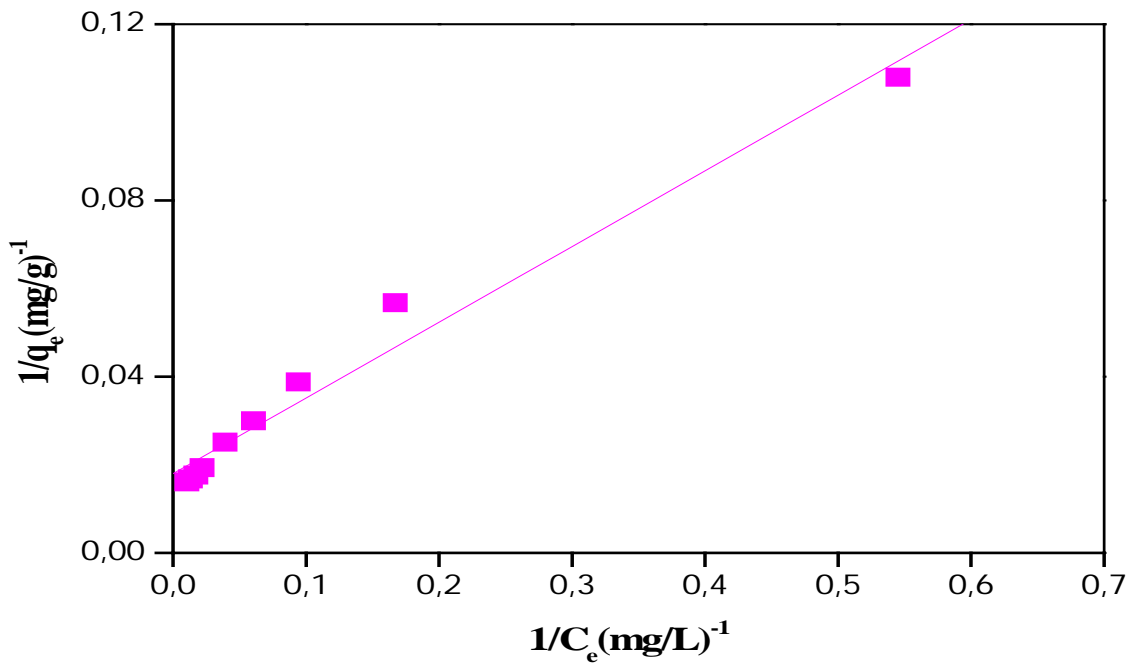


Figure III.19 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme I)

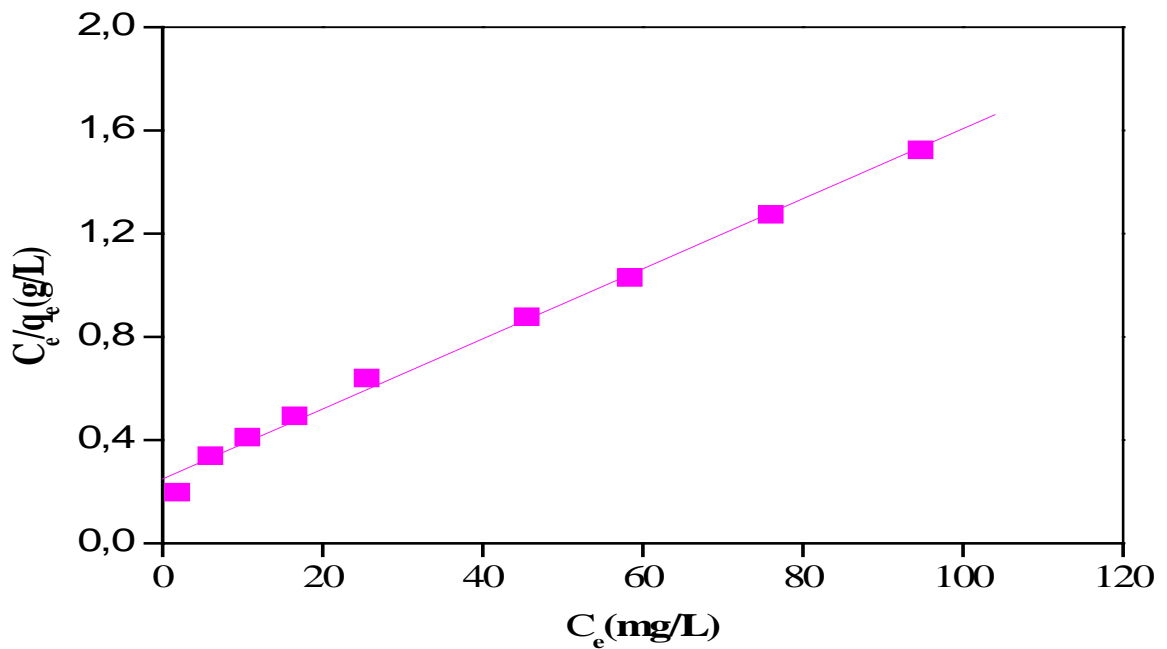


Figure III.20 : Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme II)

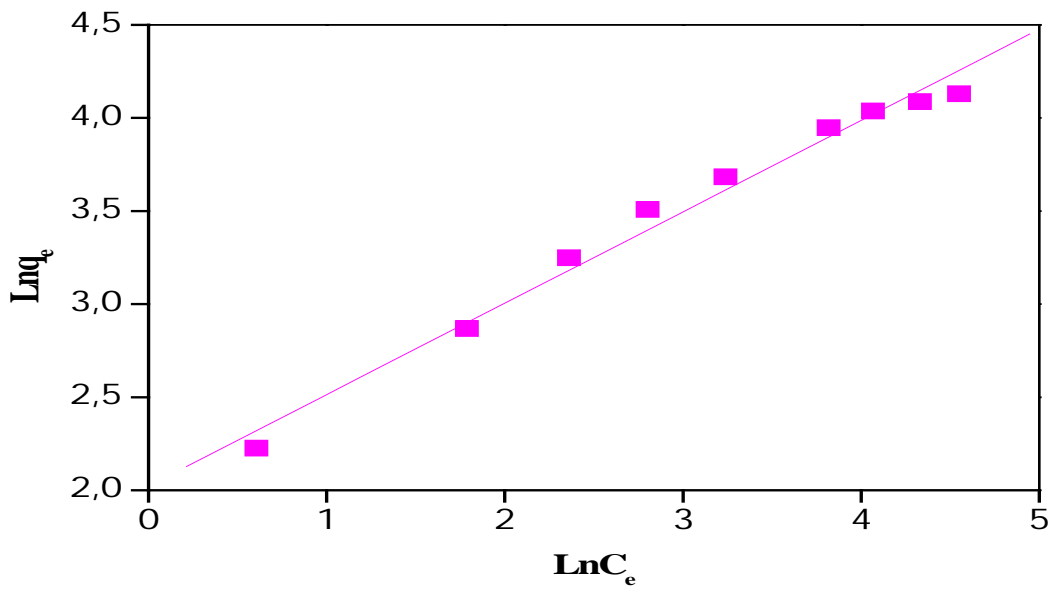
**Tableau III.6:** Paramètres du modèle de Langmuir issus de la linéarisation de l'isotherme de biosorption de la fuchsine basique sur les NF.

Paramètres de Langmuir / Formes de l'isotherme	Equations	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	ARE(%)
Forme linéaire (I)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	55,6173	0,1046	0,9872	9,9432
Forme linéaire (II)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	73,6919	0,0544	0,9972	5,5498

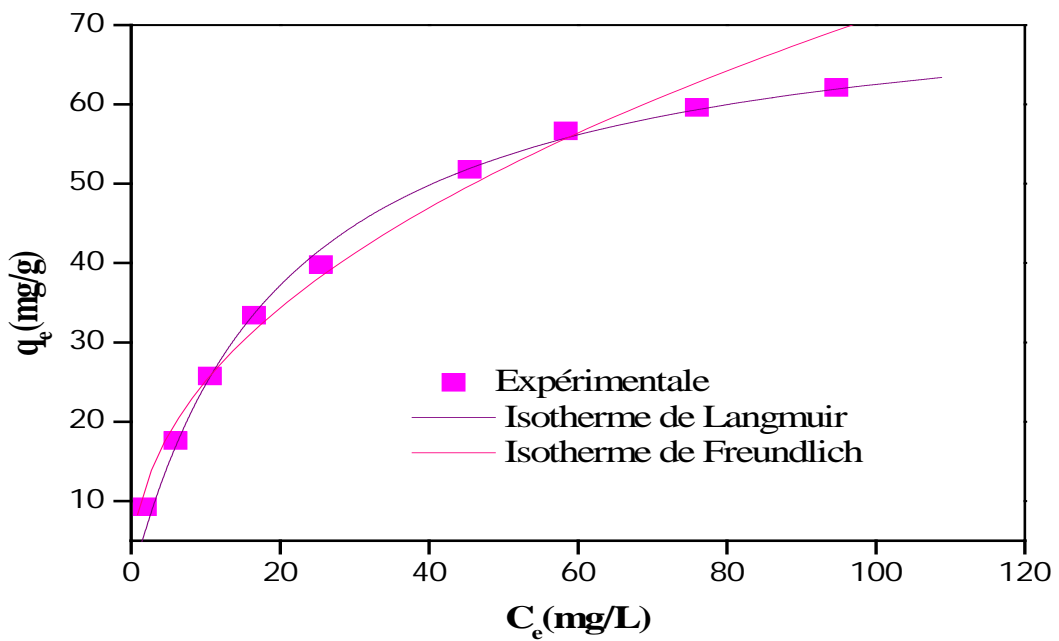
Les résultats obtenus synthétisés dans le tableau III.6 ci-dessus montrent que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour le modèle de Langmuir (forme II) est plus proche de 1 et que la valeur de l'erreur relative moyenne est plus faible que celle du modèle de Langmuir (forme I); il ressort également de ces résultats une valeur élevée de la capacité maximale de biosorption pour le modèle de Langmuir (forme II) que celle du modèle de Langmuir (forme I). Donc le modèle de Langmuir (forme II) est le plus adéquat pour la biosorption de la fuchsine basique sur les NF.

**III.2.2.3.1.2 Modèle de Freundlich**

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation [II.6] de ce modèle permettent de déduire les principaux paramètres qui le caractérise  $K_F$  et  $n_F$ .



**Figure III.21 :** Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle linéaire de Freundlich



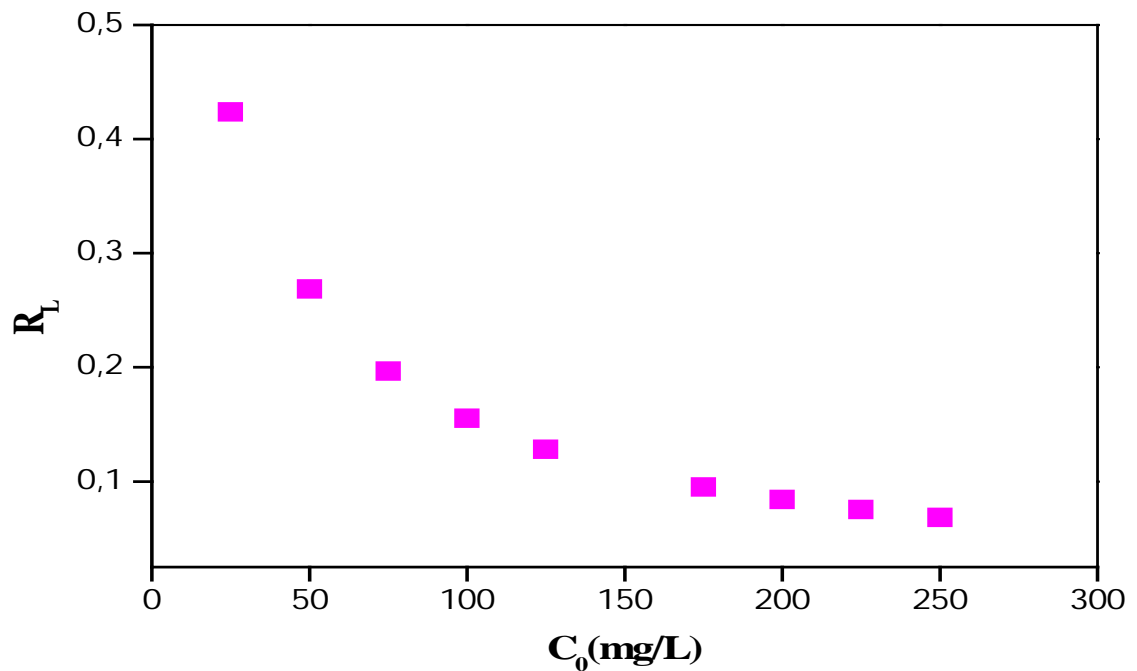
**Figure III.22 :** Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich.

**Tableau III.7:** Modèles à deux Paramètres, d'isothermes de biosorption de la fuchsine basique sur les NF

Modèles	Formes de l'isotherme paramètres	Forme linéaire	Forme non linéaire
	Equation		
Langmuir(II)	Equation	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$
	$q_m$ (mg/g)	73,6919	75,4758
	b (L/mg)	0,05442	0,04863
	R <sup>2</sup>	0,9972	0,9966
	ARE(%)	5,5498	4,9768
Freundlich	Equation	$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_F + 1/n_F \text{Ln} C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
	$K_F$	2,0233	9.7011
	$1/n_f$	0,4908	0.4219
	R <sup>2</sup>	0,9918	0.9795
	ARE(%)	7,8432	8,4691

D'après la représentation graphique de chaque isotherme et le tableau ci-dessus III.7 qui donne les valeurs de coefficient de corrélation ainsi que les valeurs des constantes de chaque modèle, Il en sort que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire le présent phénomène de biosorption, et ce en se basant sur la valeur de coefficient de corrélation plus élevés (0,9972) ainsi que sur la valeur de l'erreur relative moyenne plus faible.

Par ailleurs, nous remarquons que les valeurs de la régression linéaire et non linéaire sont similaires pour le modèle de Langmuir (II), en effet, Le tracé de  $R_L=f(C_0)$  ci-dessous montre que la biosorption de la fuchsine basique sur les NF est favorable.



**Figure III.23:** Influence du facteur adimensionnel  $R_L$  en fonction de la concentration initiale de la fuchsine basique

#### III.2.2.3.1.3 Modèle de Sips et Redlich-Peterson

L'isotherme à trois paramètres est déterminée par la régression non linéaire.

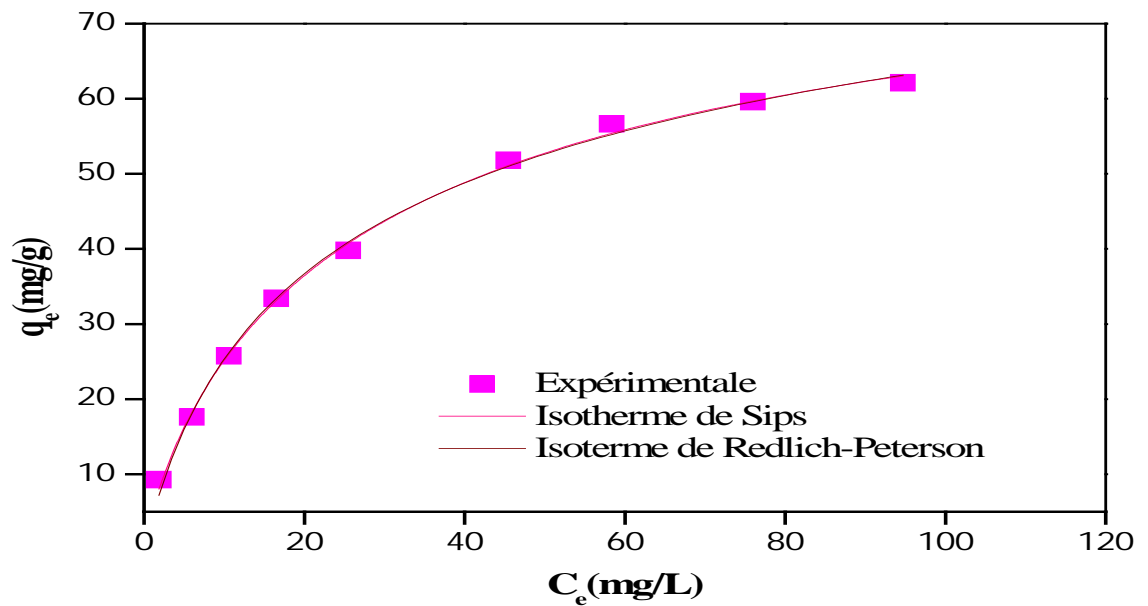


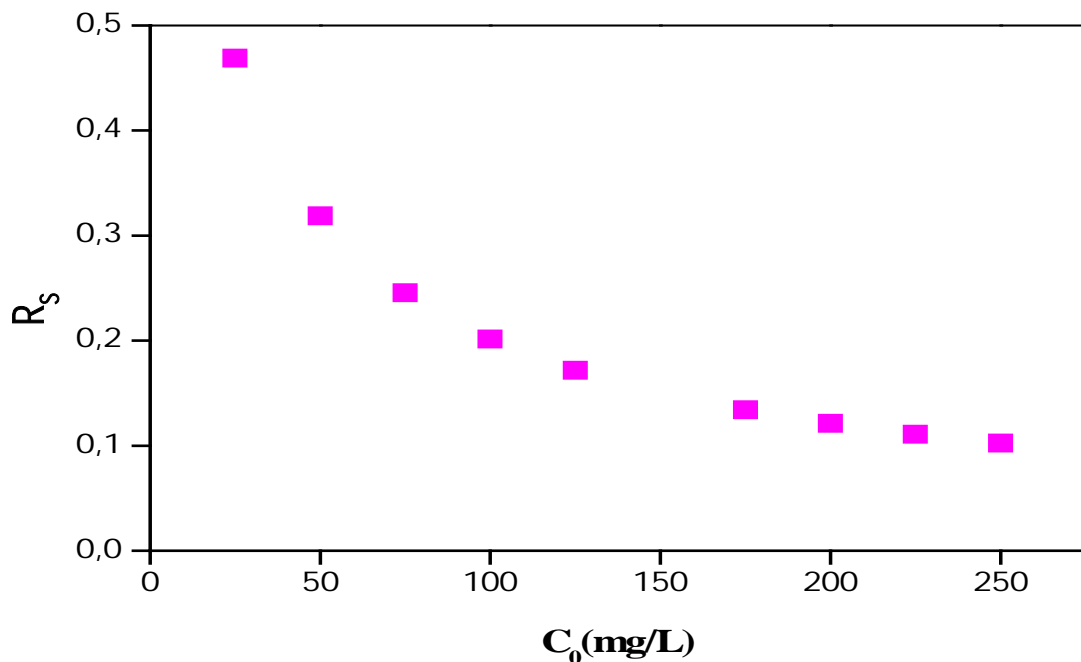
Figure III.24: Isotherme de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF selon le modèle de Sips et Redlich-Peterson

Tableau III.8: Modèles à trois Paramètres, d'isothermes de biosorption de la thionine sur les NF

Modèles	paramètres	valeurs
Sips	Equation	$q_e = \frac{q_{ms} \cdot b_s \cdot C_e^{n_s}}{1 + b_s \cdot C_e^{n_s}}$
	$q_{ms}$ (mg/g)	88,0426
	$b_s$ (L/mg)	0.0609
	$n_s$	0.8180
	$R^2$	0.9980
	ARE(%)	3,0144
Redlich-Peterson	Equation	$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^\beta}$
	A	4.6671
	B	0.1127
	$\beta$	0.8733
	$R^2$	0.9967
	ARE(%)	3,9962

Les résultats obtenus consignés dans le tableau III.8 ci-dessus montrent que, bien que les deux isothermes soient superposées, la valeur du coefficient de corrélation linéaire  $R^2$  pour le modèle de Sips est plus élevée et la valeur de l'erreur relative moyenne est faible que celui du modèle de Redlich-Peterson. Il en sort que le modèle de Sips est le plus approprié pour décrire le phénomène de biosorption.

La biosorption de la fuchsine basique sur les NF est favorable, en effet, d'après la figure III.25, les valeurs de la constante adimensionnelle  $R_S$  sont inférieures à 1

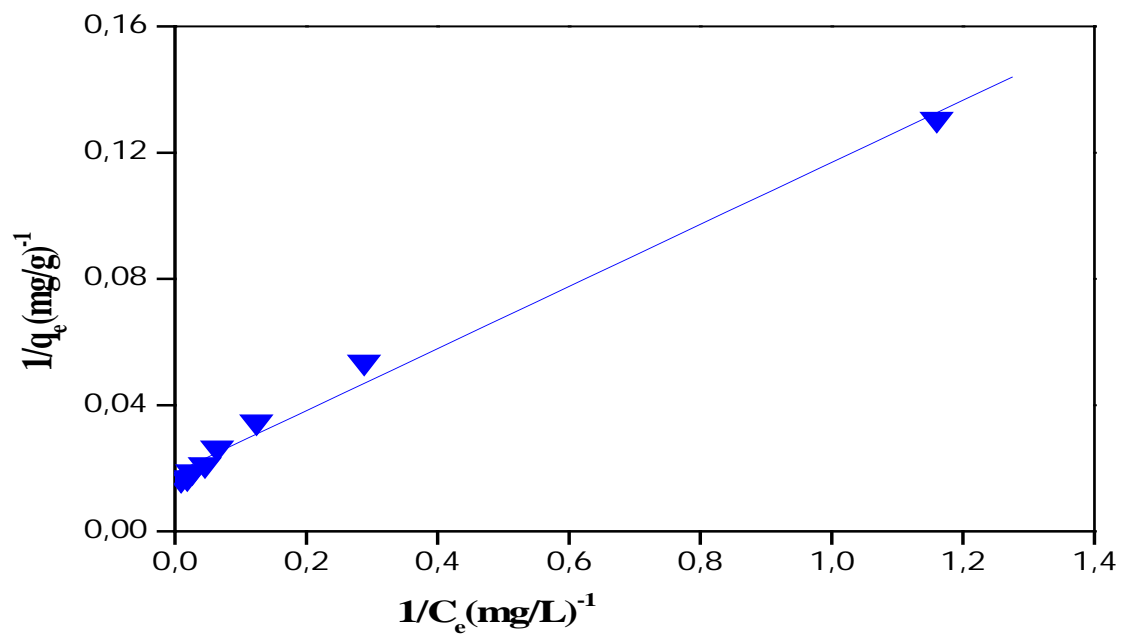


**Figure III.25:** Influence du facteur adimensionnel  $R_S$  en fonction de la concentration initiale de la fuchsine basique

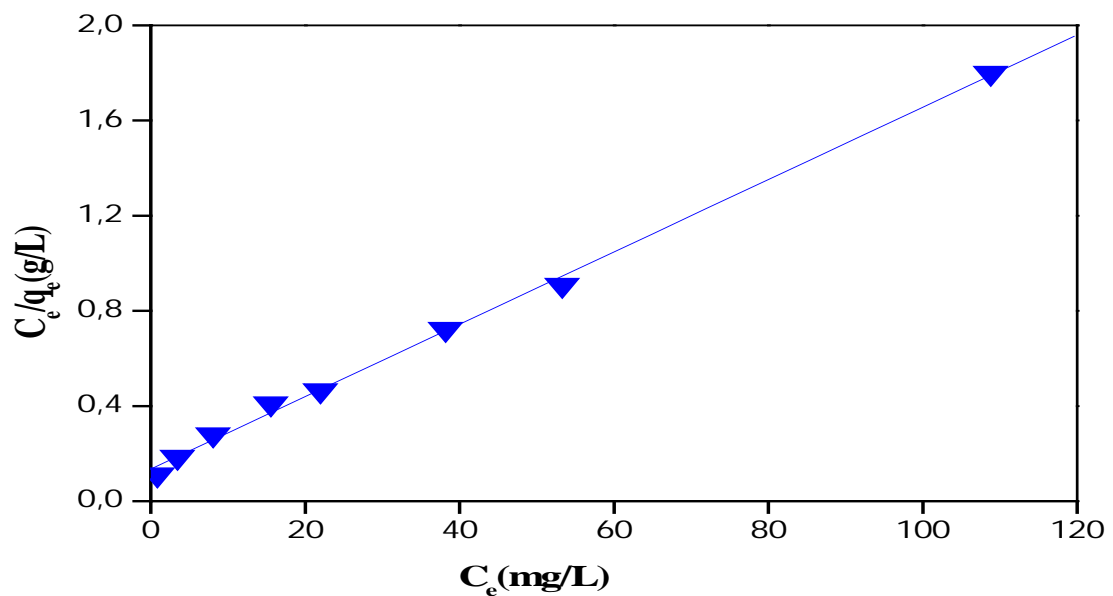
### III.2.2.3.2 Application des modèles à la biosorption de la thionine sur les NF

#### III.2.2.3.2.1 Modèle de Langmuir

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation [III.2] de ce modèle permettent de déduire les principaux paramètres qui le caractérisent  $q_m$  et  $b$ .



**Figure III.26:** Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme I)



**Figure III.27 :** Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle linéaire de Langmuir (forme II)

**Tableau III.9** : Paramètres du modèle de Langmuir issus de la linéarisation de l'isotherme de biosorption de la thionine sur les NF.

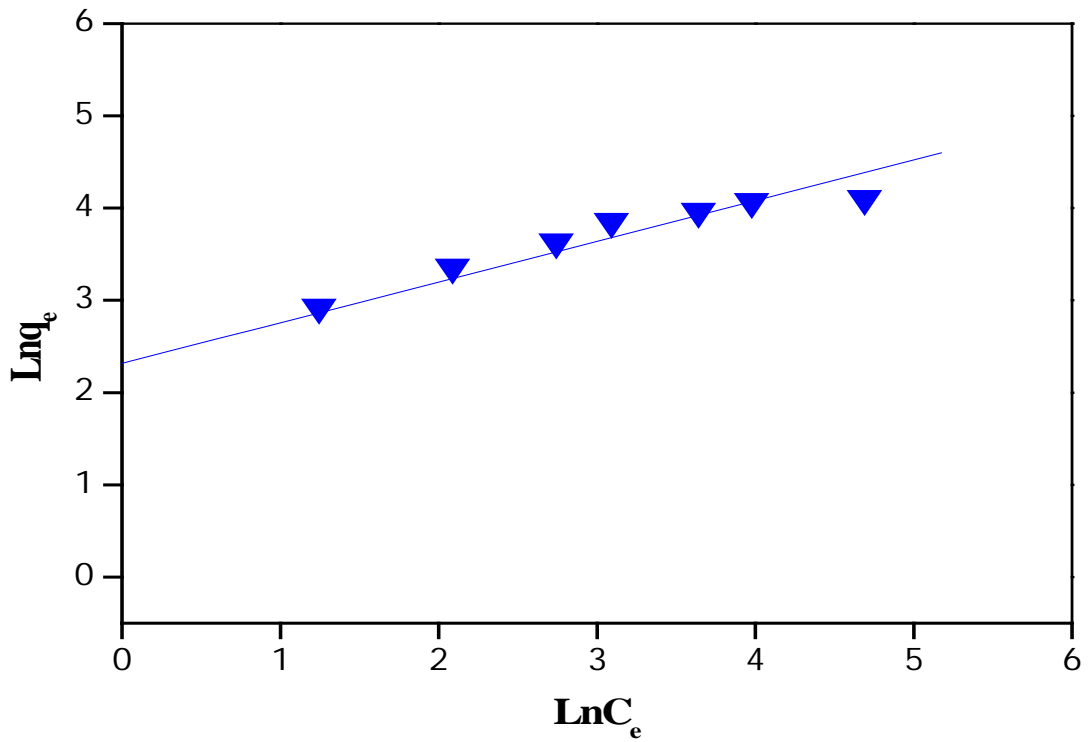
paramètre Forme de l'isotherme	Equation	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>	ARE(%)
Forme linéaire (I)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	53,8502	0,1887	0,9953	10,6587
Forme linéaire (II)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	65,7462	0,1122	0,9988	6,3431

Les présentations graphiques de l'isotherme de Langmuir sous ses deux formes linéarisées sont présentées sur la figure III.26 et III.27 et les constantes (q<sub>m</sub>, b) ont été évaluées et consignées dans le tableau III.9.

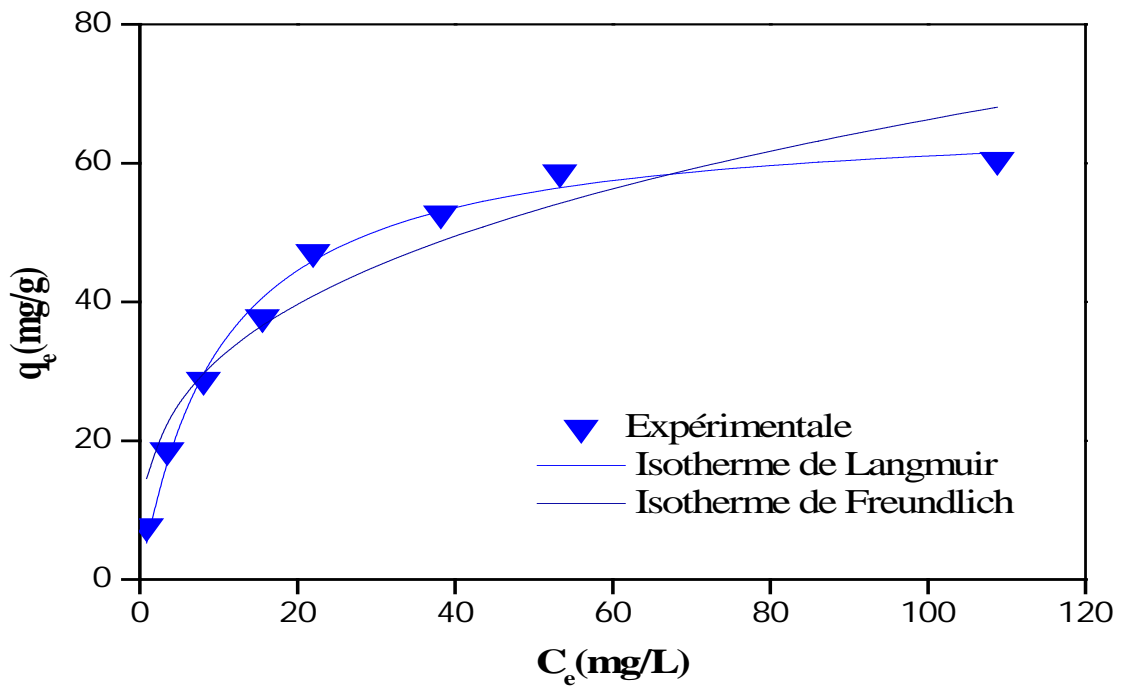
Les résultats obtenus montrent que la valeur du coefficient de corrélation pour le modèle de Langmuir (forme II) est plus significative (0,99884) et l'erreur relative moyenne est assez faible (6,3431%), que celle du modèle de Langmuir (forme I). Donc le modèle de Langmuir (forme II) décrit de manière satisfaisante la biosorption de la thionine sur les NF.

### III.2.2.3.2.2 Modèle de Freundlich

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation [II.6] de ce modèle permettent de déduire les principaux paramètres qui le caractérisent K<sub>F</sub> et n<sub>F</sub>



**Figure III.28 :** Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle linéaire de Freundlich.



**Figure III.29 :** Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich

**Tableau III.10:** Modèles à deux Paramètres, d'isothermes de biosorption de la thionine sur les NF

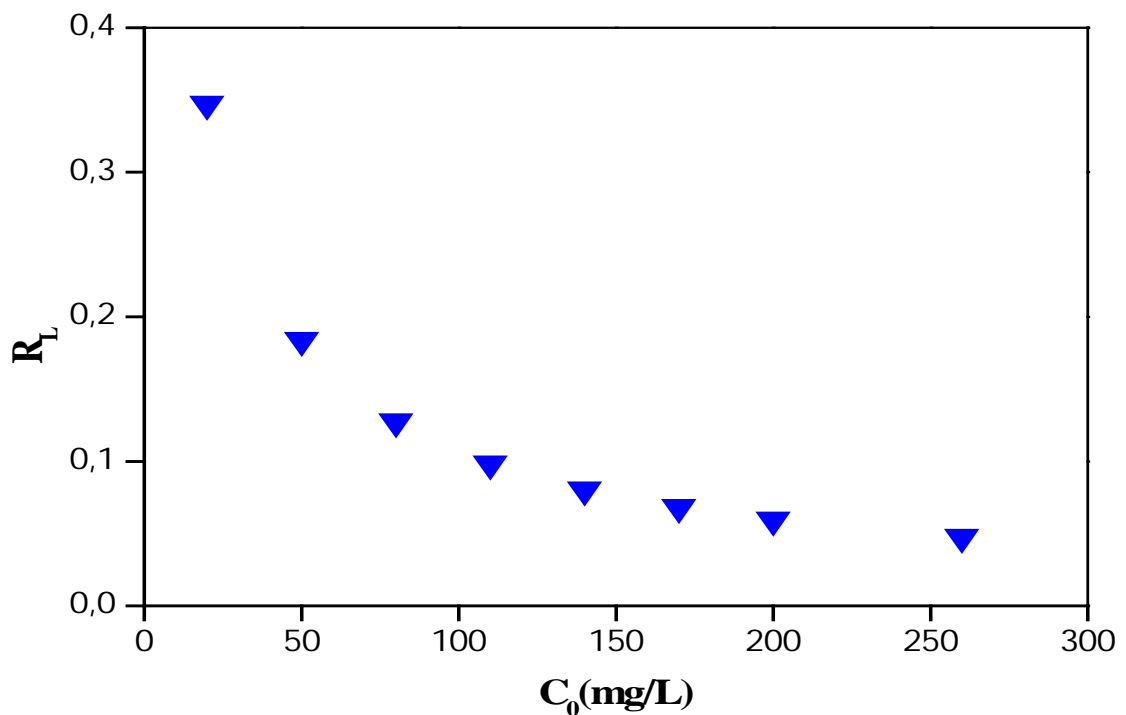
Modèles	Formes de l'isotherme paramètres	Forme linéaire	Forme non linéaire
Langmuir(II)	Equation	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$
	$q_m$ (mg/g)	65,7462	67,2478
	b (L/mg)	0,1123	0.0980
	$R^2$	0,9988	0.9938
	ARE(%)	6,3431	7,3995
Freundlich	Equation	$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_F + 1/n_F \text{Ln} C_e$	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$
	$K_F$	10,1370	15.2578
	1/nf	0,4414	0.3188
	$R^2$	0,9460	0.9495
	ARE(%)	13,0012	19,9361

D'après la représentation graphique des isothermes et le tableau ci-dessus III.10, il apparaît à travers ces résultats que la valeur du coefficient de corrélation obtenu avec la linéarisation de Langmuir (forme II) est supérieure à celle trouvée par le modèle de Freundlich, ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par le modèle de Langmuir (forme II).

Il est constaté que la relation de Freundlich diverge avec les résultats expérimentaux, comme le montre la figure III.29.

Les valeurs de la régression linéaire et non linéaire sont très proches.

La représentation graphique ci-dessous montre que la biosorption de la thionine par les NF est favorable, en effet Les valeurs de la constante adimensionnelle  $R_L$  sont inférieures à 1.



**Figure III.30 :** Influence du facteur adimensionnel  $R_L$  en fonction de la concentration initiale de la thionine

III.2.2.3.2.3 Modèle de Sips et Redlich-Peterson

Les paramètres des isothermes à trois paramètres sont déterminés par la régression non linéaire.

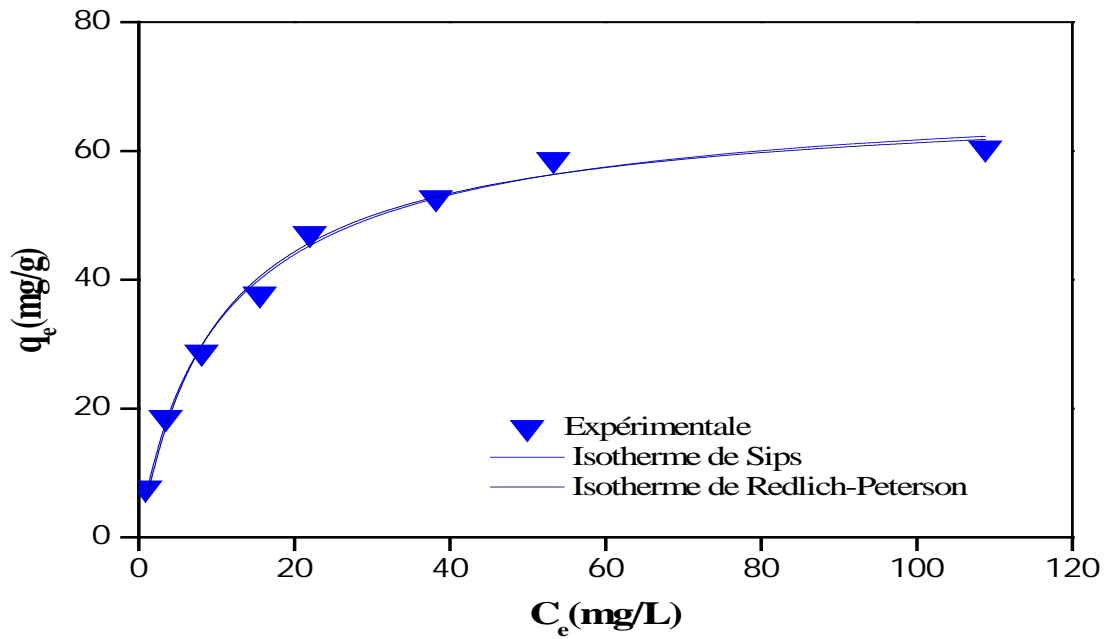


Figure III.31 : Isotherme de la biosorption de la thionine sur les NF selon le modèle de Sips et Redlich-Peterson

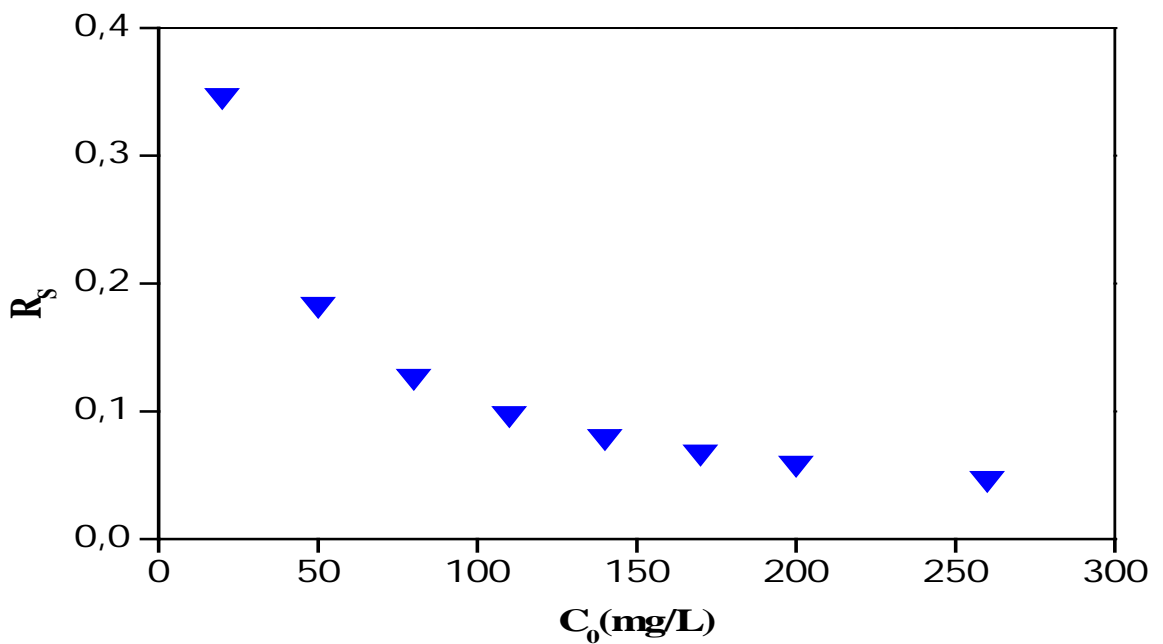


Figure III.32: Influence du facteur adimensionnel  $R_S$  en fonction de la concentration initiale de la thionine

**Tableau III.11** : Modèles à trois Paramètres, d'isothermes de biosorption de la thionine sur les NF

Modèles	paramètres	valeurs
Sips	Equation	$q_e = \frac{q_{ms} \cdot b_s \cdot C_e^{n_s}}{1 + b_s \cdot C_e^{n_s}}$
	$q_{ms}$ (mg/g)	70,6842
	$b_s$ (L/mg)	0.1139
	$n_s$	0.8902
	$R^2$	0.9921
	ARE (%)	6,6580
Redlich-Peterson	Equation	$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^\beta}$
	A	6.8653
	B	0.1097
	$\beta$	0.9842
	$R^2$	0.9906
	ARE(%)	7,0675

Les valeurs des paramètres du modèle de Sips et Redlich-Peterson sont regroupées dans le tableau III.11. Bien que les coefficients de corrélation des deux modèles soient très proches 0,9921 et 0,9906, La valeur de l'erreur relative moyenne du modèle de Sips est plus faible 6,6580 que celle du modèle de Redlich-Peterson, ce qui indique que le modèle de Sips décrit de manière satisfaisante la biosorption du rouge de la thionine sur les NF. La nature de La biosorption est qualifiée en calculant les valeurs de la constante adimensionnelle  $R_s$  qui sont inférieures à 1, ce qui indique alors une biosorption favorable.

#### **III.2.2.4 Conclusion**

L'étude d'équilibre de biosorption montre que le modèle de Langmuir (forme II) et le modèle de Sips, décrivent parfaitement la biosorption de deux colorants cationiques étudiés sur les NF, en effet ces dernières ont le facteur de corrélation le plus élevé et l'erreur relative moyenne faible par rapport aux autres modèles étudiés.

### III.2.3 Modélisation des cinétiques de biosorption

#### III.2.3.1 Introduction

Afin d'étudier la cinétique de biosorption des colorants cationiques sur les NF, les mécanismes chimiques et physiques ont été évalués, tels que pseudo premier ordre, pseudo second ordre, Weber et Morris et d'Urano et Tachikawa. L'analyse des résultats de l'application de ces différents modèles nous permettra d'identifier l'étape principale qui impose le mécanisme de biosorption. Les essais de biosorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique

#### III.2.3.2 Etude des mécanismes chimiques

La vérification de la validité de ces deux modèles cinétiques, de pseudo premier ordre équation (III.12) et de pseudo pseudo-second ordre équation (II.14) aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique, peuvent être effectués, en traçant respectivement les fonctions  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  et  $(\frac{t}{q_t}) = f(t)$ .

##### III.2.3.2.1 Mécanismes chimiques de la biosorption de la fuschine basique sur les NF

###### III.2.3.2.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle est Validé si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,9 et que les valeurs des capacités maximales de biosorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement [101,102].

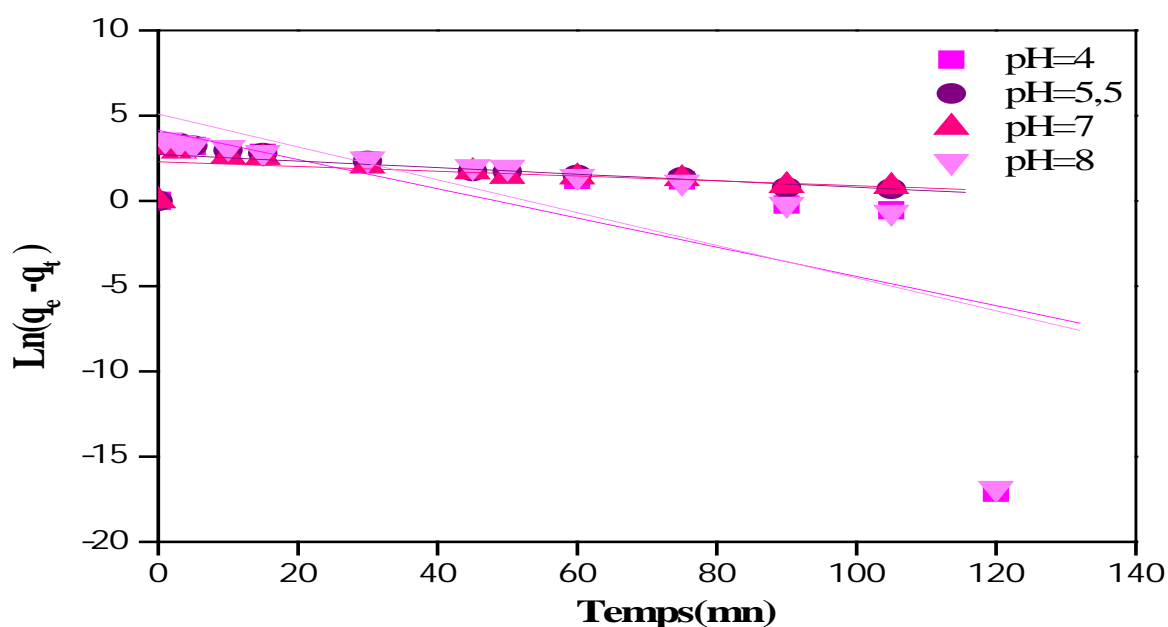


Figure III.33: Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différents pH

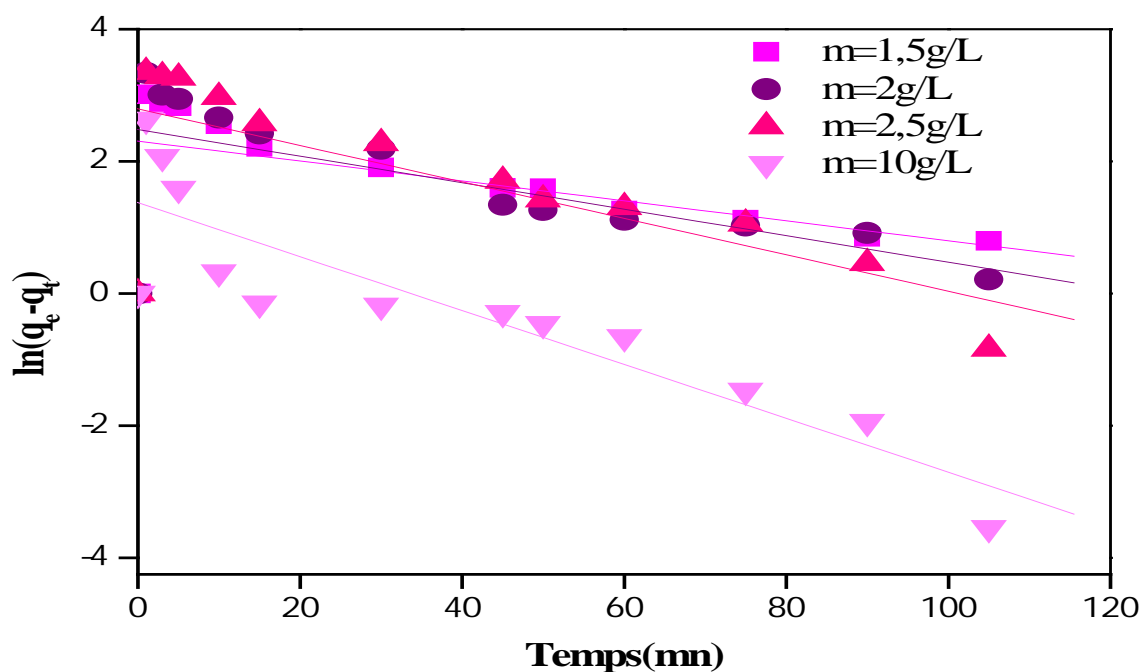


Figure III.34 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes masses de biosorbant

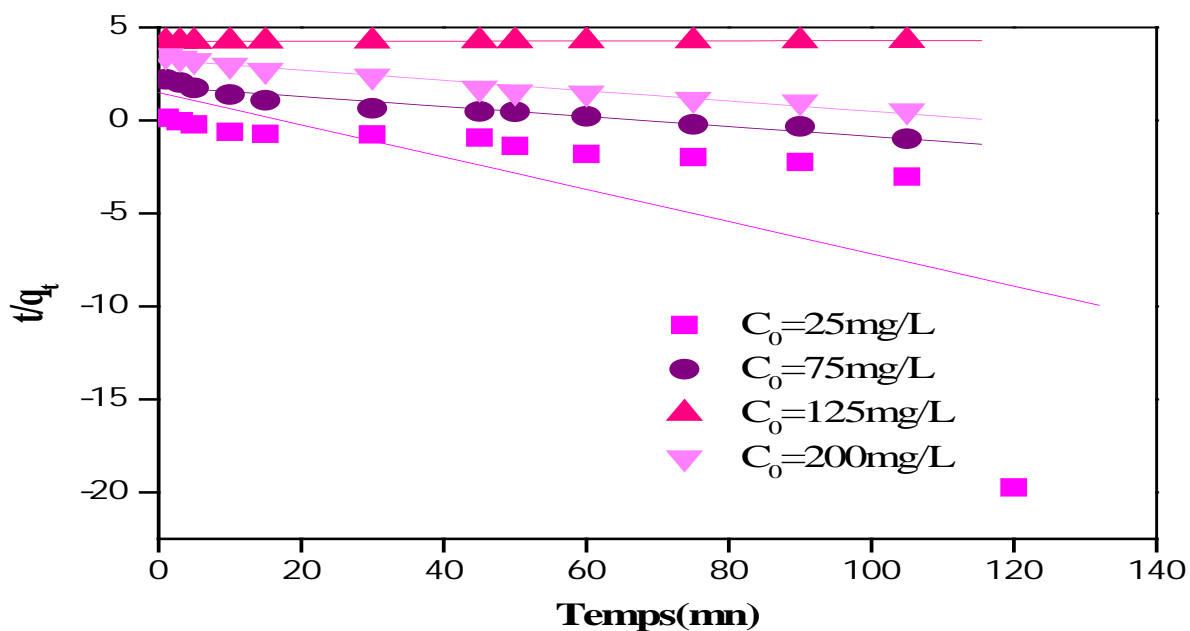


Figure III.35 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes concentrations initiales

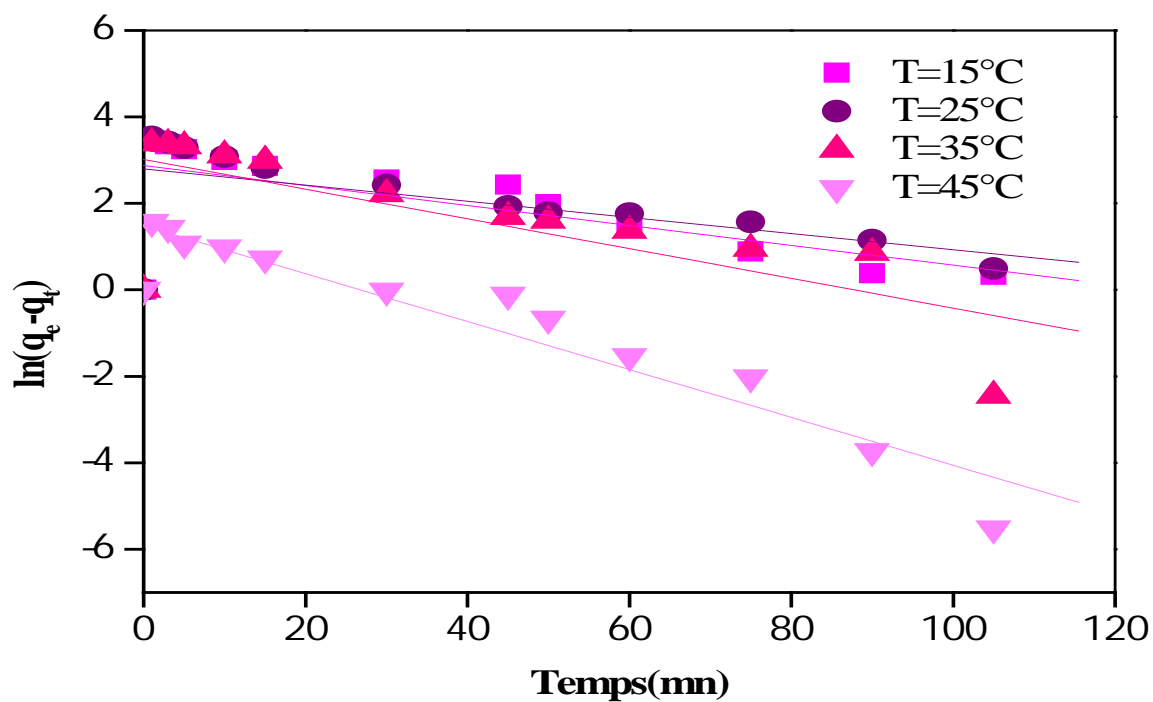


Figure III.36 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la fuchsine basique su les NF à différentes température

**Tableau III.12** : Paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo premier ordre pour la biosorption de la fuchsine basique

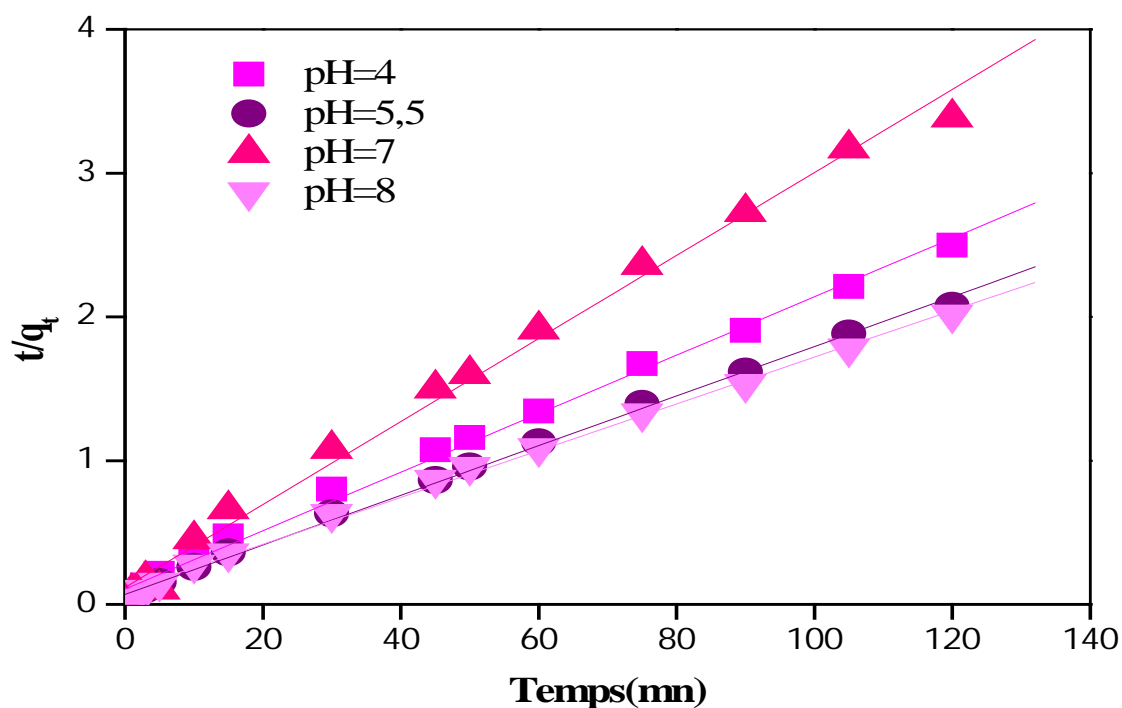
Paramètres Variation des paramètres		Modèle de pseudo premier ordre $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$			
		$q_{e(exp)}(mg/g)$	$q_{e(cal)}(mg/g)$	$k_1 (mn^{-1})$	$R^2$
pH	4	48,0489	63,1056	-0,0857	0,4577
	5.5	57,8043	15,2105	-0,0192	0,3858
	7	35,4158	9,9598	-0,0140	0,2918
	8	59,5309	162,6011	-0,0961	0,5279
m (g/L)	1,5	37,3151	10,0479	-0,0151	0,3451
	2,0	46,6388	11,9575	-0,0201	0,4391
	2,5	56,7683	16,3497	-0,0276	0,54720
	10	76,9697	3,9543	-0,0407	0,7987
$C_0(mg/L)$	25	79,4302	4,4821	-0,0867	0,4560
	75	76,9985	6,1690	-0,0268	0,9411
	125	71,9050	70,0885	0,0037	0,9389
	200	58,6100	26,1510	-0,0277	0,9635
T (°C)	15	49,1424	17,6916	-0,0230	0,4489
	25	50,8115	16,4431	-0,0187	0,3616
	35	55,3582	20,4366	-0,0344	0,5524
	45	55,1856	4,4013	-0,0554	0,8987

Le tableau III.12 récapitule les valeurs des paramètres de l'équation pseudo premier ordre, à savoir :

- Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ),
- la constante de vitesse de pseudo-premier ordre  $k_1$ ,
- la capacité maximale biosorbée calculée  $q_{e(cal)}$ ,
- la capacité maximale biosorbée expérimentale  $q_{e(exp)}$ .

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de pseudo-premier ordre ne répond pas au modèle Lagergren. Ceci est confirmé par la non linéarité de l'équation de Lagergren testée en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  et par les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  calculés qui ne dépassent pas 89,87%. Les valeurs de la quantité biosorbée expérimentales et les valeurs de la quantité biosorbée obtenues par le modèle sont divergentes.

### III.2.3.2.1.2 Modèle de pseudo-second ordre



**Figure III.37 :** Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différents pH

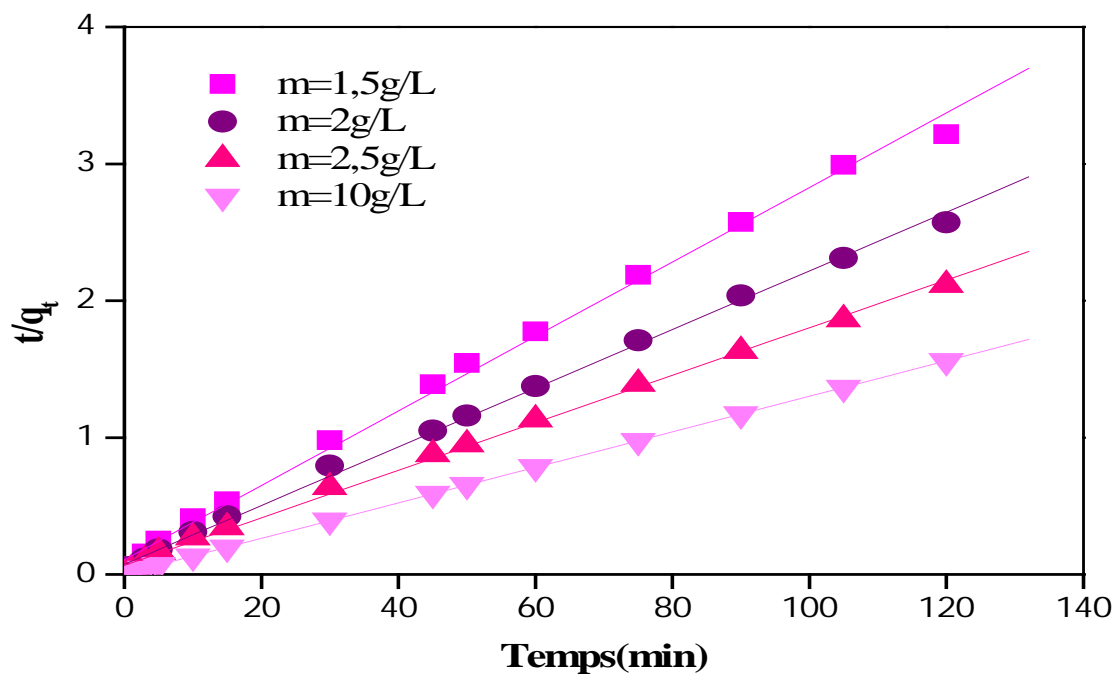


Figure III.38: Cinétique du pseudo- second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes masses de biosorbant

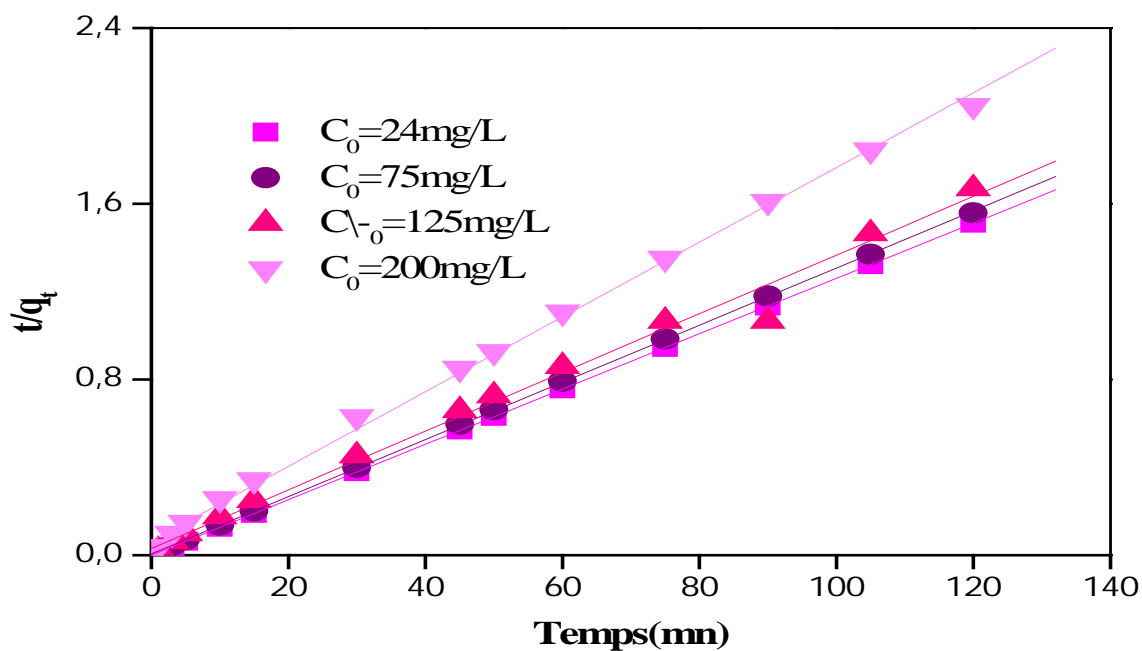
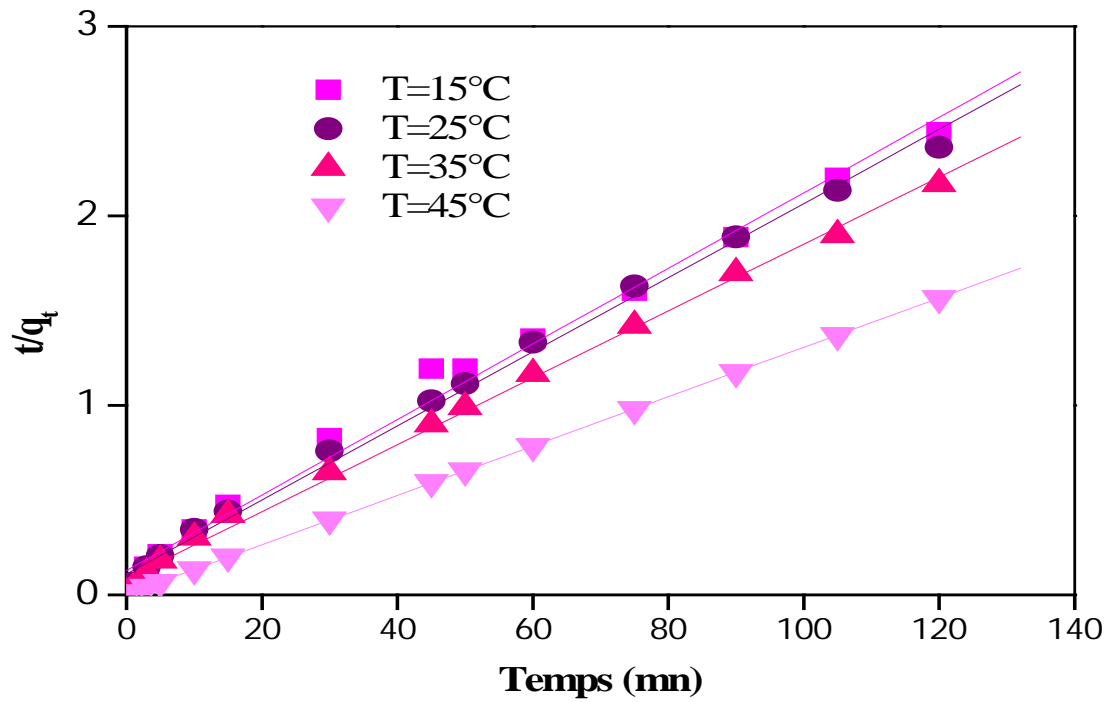


Figure III.39: Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes concentrations initiales



**Figure III.40 :** Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la fuchsine basique sur les NF à différentes températures

**Tableau III.13** : Paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo second ordre pour la biosorption de la fuchsine basique

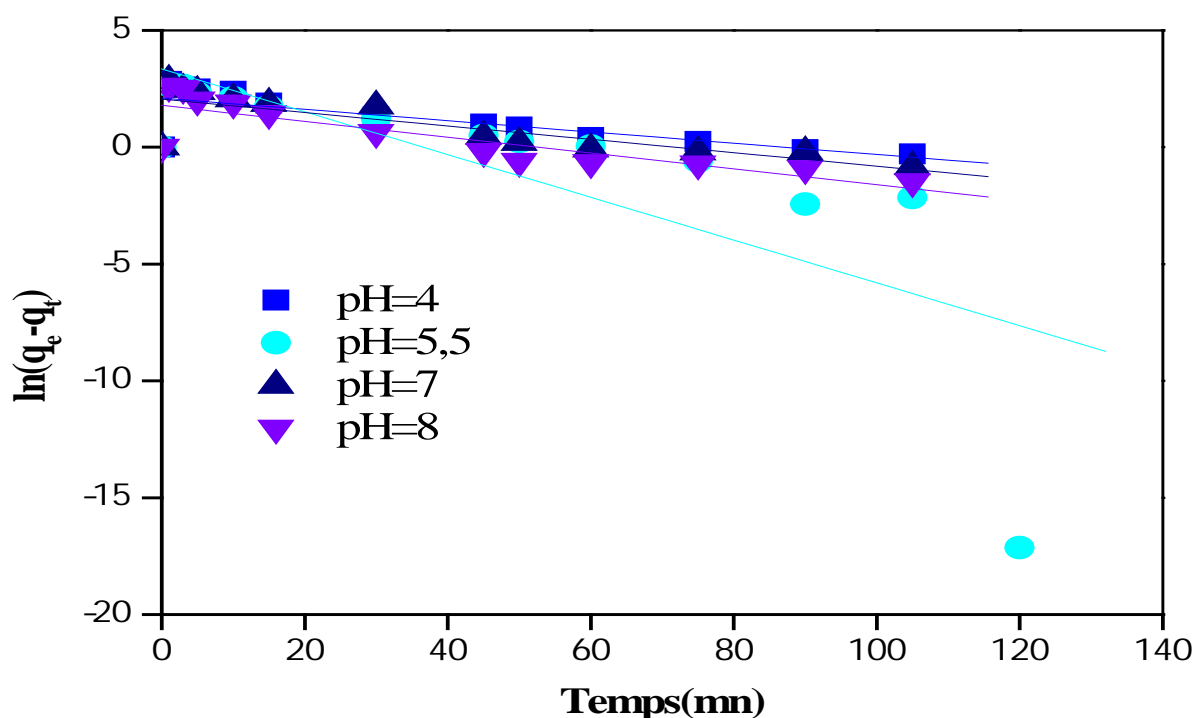
Paramètres Variation des paramètres		Modèle de pseudo second ordre			
		$q_{e(exp)}(mg/g)$	$q_{e(cal)}(mg/g)$	$K_2 (g/mg mn)$	$R^2$
pH	4	49,1642	49,1642	0,0039	0,9978
	5.5	57,8043	57,9374	0,0043	0,9986
	7	35,4158	34,6380	0,0032	0,9966
	8	59,5309	60,7902	0,0034	0,9984
m (g/L)	1,5	37,3151	36,7511	0,0069	0,9981
	2,0	46,6388	46,6417	0,0061	0,9988
	2,5	56,7683	57,5705	0,0045	0,9988
	10	76,9697	77,0416	0,0459	0,9999
$C_0(mg/L)$	25	79,4302	79,4281	0,1519	1
	75	76,9985	76,8639	0,0281	0,9999
	125	71,9050	72,5689	0,0071	0,9997
	200	58,6100	58,8235	0,0044	0,9988
T (°C)	15	49,1424	50,1756	0,0030	0,9954
	25	50,8115	51,1508	0,0034	0,9975
	35	55,3582	56,6572	0,0036	0,9981
	45	55,1856	56,6251	0,0046	0,9985

La représentation graphique et l'examen du tableau III.13, montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre. En effet, les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité  $R^2 > 0,99$  et les valeurs de la capacité de biosorption expérimentale sont très proches à celles obtenus par ce modèle quelque soit les paramètres étudiés.

Nous concluons que la biosorption de la fuchsine basique sur les NF suit une cinétique du pseudo-second ordre.

### III.2.3.2.2 Mécanismes chimiques de la biosorption de la thionine sur les NF

#### III.2.3.2.2.1 Modèle de pseudo- premier ordre



**Figure III.41** : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différents pH

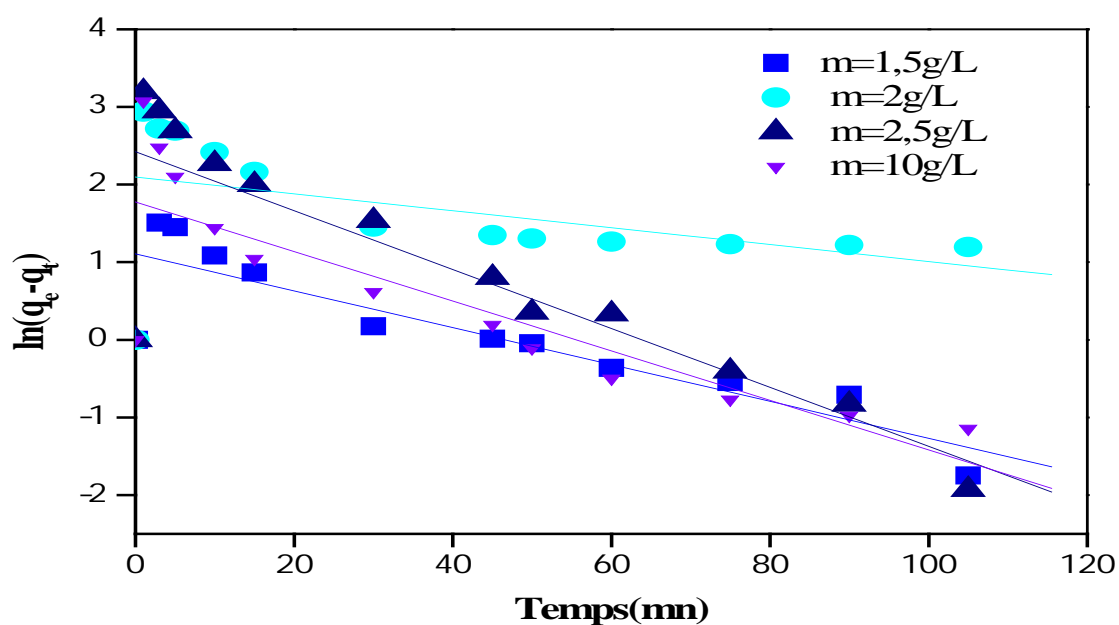


Figure III.42: Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes masses de biosorbant

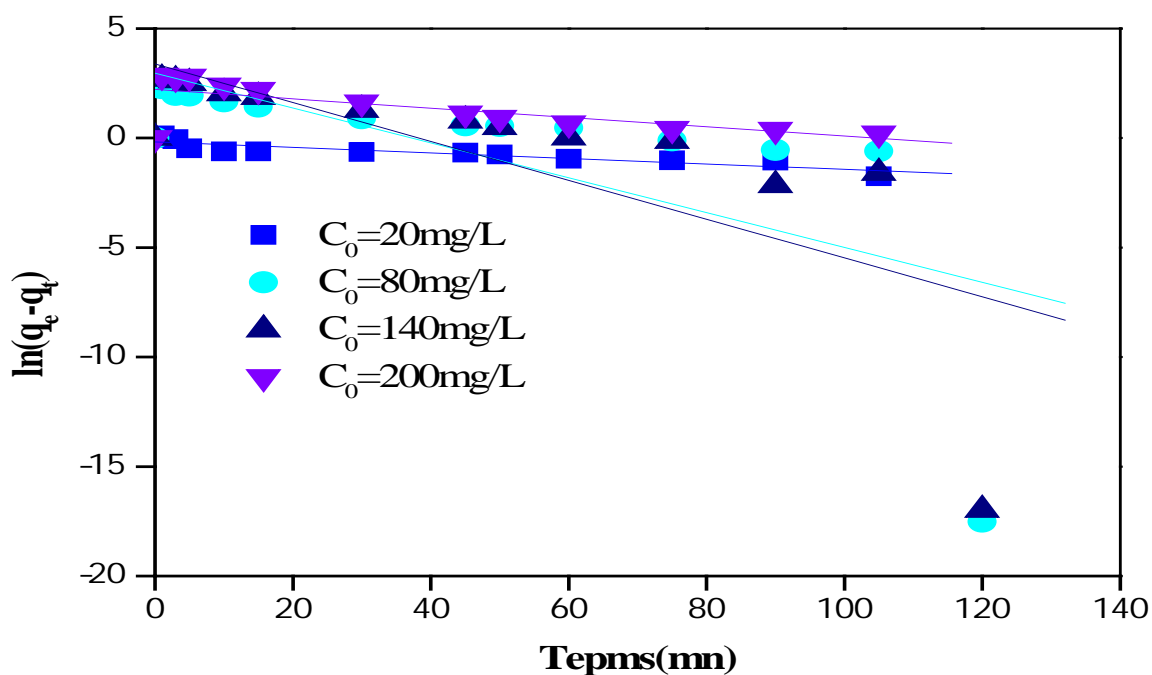
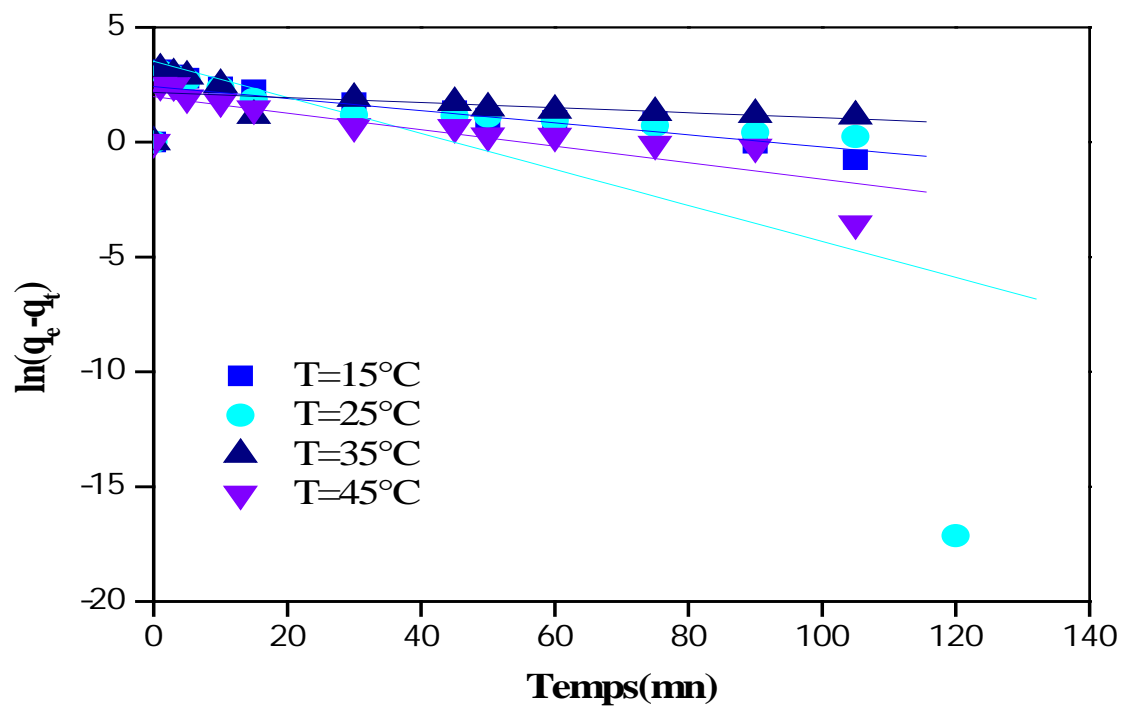


Figure III.43 : Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes concentrations initiales



**Figure III.44 :** Cinétique du pseudo premier ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes températures

**Tableau III.14** : Paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo-premier ordre pour la biosorption de la thionine

Paramètres Variation des paramètres		Modèle de pseudo premier ordre $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$			
		$q_{e(exp)} (mg/g)$	$q_{e(cal)} (mg/g)$	$k_1 (mn^{-1})$	$R^2$
pH	4	72,9333	8,1902	-0,0241	0,6081
	5.5	73,4550	28,4534	-0,0915	0,5638
	7	75,7449	7,8238	-0,0286	0,6683
	8	75,3971	5,9898	-0,0339	0,7481
m (g/L)	1,5	59,7159	3,0233	-0,0237	0,7990
	2,0	73,6289	8,1512	-0,0108	0,2220
	2,5	47,3101	11,2750	-0,0379	0,7512
	10	76,4405	5,9099	-0,0319	0,7165
$C_0$ (mg/L)	20	79,6637	0,8381	-0,0125	0,8231
	80	76,7014	19,3976	-0,0795	0,4314
	140	69,8318	29,6986	-0,0886	0,5359
	200	63,6579	9,1957	-0,0212	0,5140
T (°C)	15	67,2811	11,3253	-0,0263	0,5909
	25	67,4550	33,9167	-0,0784	0,4069
	35	50,9333	8,7140	-0,0109	0,1924
	45	46,8753	7,2558	-0,0359	0,6811

Les valeurs des paramètres cinétiques déterminés à partir du modèle de pseudo-premier ordre sont regroupées dans le tableau III.14. Les représentations graphiques non linéaire montrent que le modèle de pseudo-premier-ordre n'est pas adéquat pour décrire la cinétique de la biosorption de la thionine sur les NF, en effet, les valeurs des coefficients de

corrélations  $R^2$  calculés sont inférieures à 0,83 et les valeurs de la quantité biosorbée expérimentales et les valeurs de la quantité biosorbée obtenues par le modèle sont faibles.

III.2.3.2.2.2 Modèle de pseudo second ordre

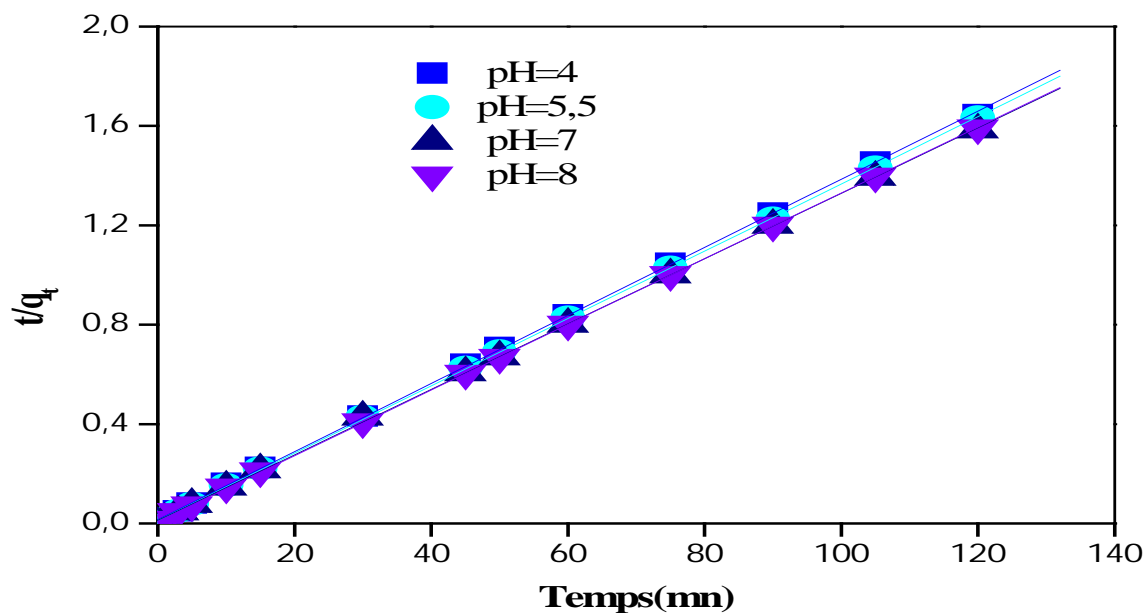


Figure III.45 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différents pH

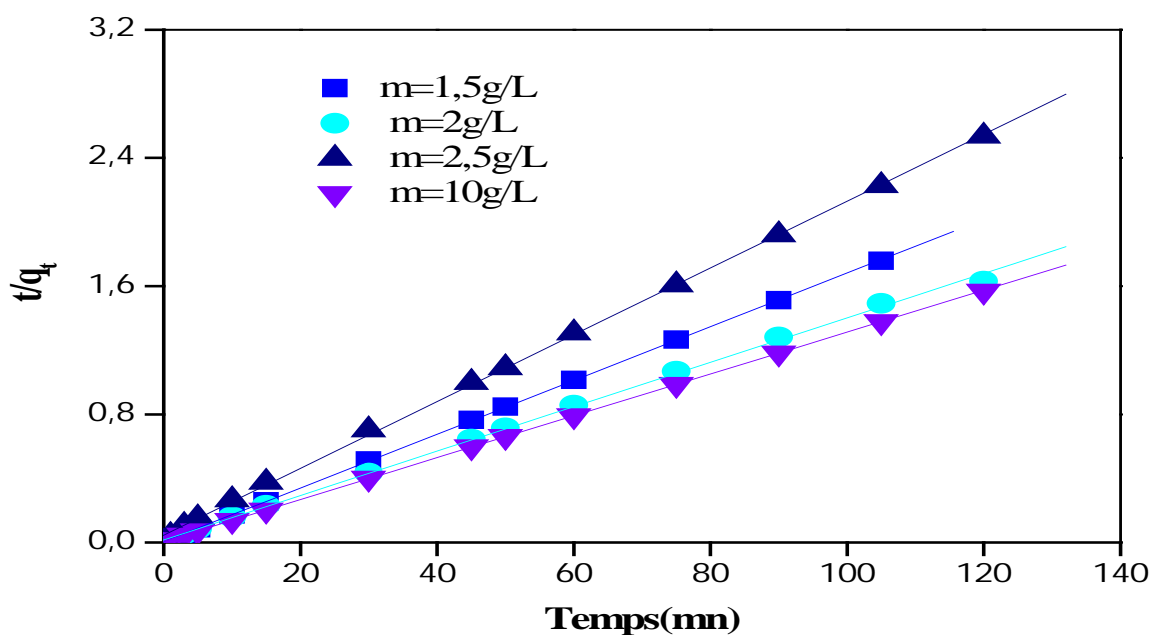


Figure III.46 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes masses de biosorbant

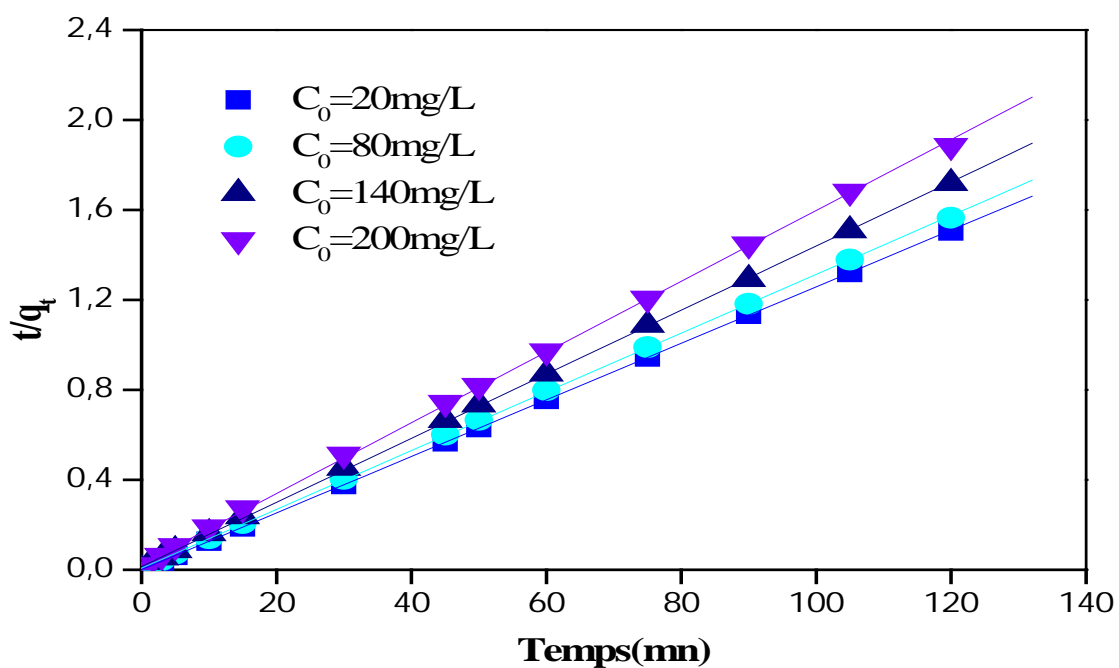


Figure III.47 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes concentrations initiales

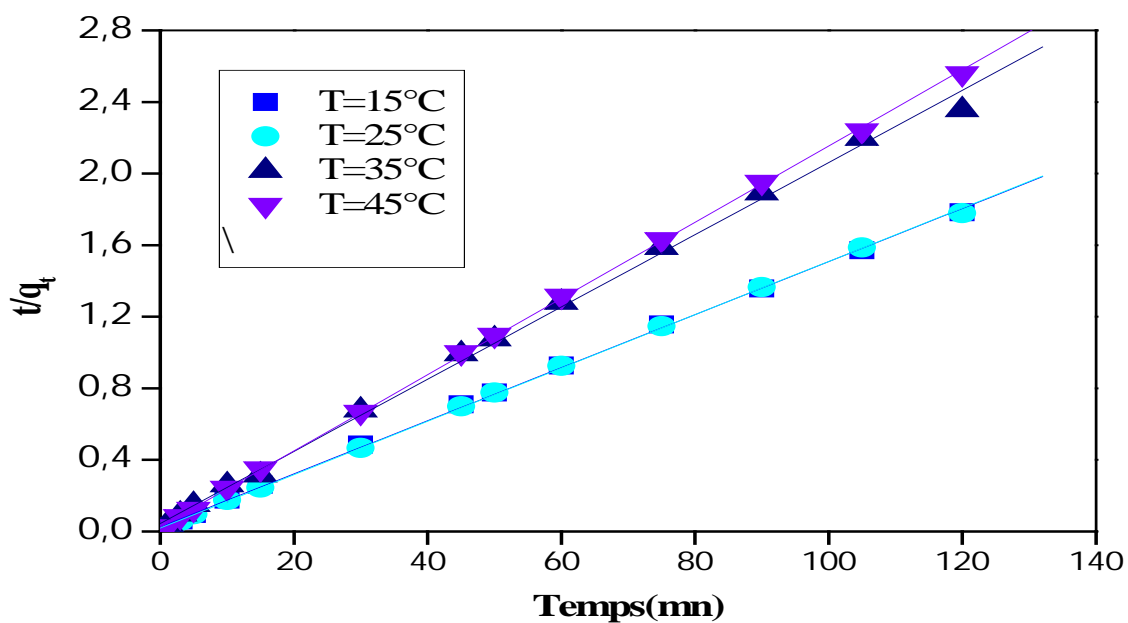


Figure III.48 : Cinétique du pseudo second ordre de biosorption de la thionine sur les NF à différentes températures

Tableau III.15 : Paramètres caractérisant le modèle cinétique pseudo second ordre pour la thionine

Paramètres Variation des paramètres		Modèle de pseudo second ordre			
		$q_{e(exp)}(mg/g)$	$q_{e(cal)}(mg/g)$	$K_2 (g/mg mn)$	$R^2$
pH	4	72,9333	72,9394	0,0127	0,9998
	5.5	73,4550	73,8552	0,0151	0,9999
	7	75,7449	75,9301	0,0140	0,9998
	8	75,3971	75,5857	0,0226	0,9999
m (g/L)	1,5	59,7159	59,6302	0,0552	0,9999
	2,0	73,6289	72,1500	0,0119	0,9995
	2,5	47,3101	47,9386	0,0097	0,9997
	10	76,4405	76,5696	0,0242	0,9999
$C_0(mg/L)$	20	79,6637	79,4912	0,1438	1
	80	76,7014	76,5696	0,0216	0,9999
	140	69,8318	70,1754	0,0136	0,9999
	200	63,6579	63,5727	0,0100	0,9997
T (°C)	15	67,2811	67,4308	0,0085	0,9997
	25	67,4550	67,1140	0,0113	0,9998
	35	50,9333	49,5785	0,0092	0,9987
	45	46,8753	46,9483	0,0189	0,9998

L'évolution de  $t/q_t$  en fonction du temps, présentée sur les figures III.34 à III.37, montre que quelque soit le paramètre étudié, les profils obtenus sont linéaires, en effet, les valeurs du coefficient de régression  $R^2$  sont supérieures à 0,99 et que les valeurs de la capacité de biosorption expérimentale sont similaires à celles obtenus par le modèle. Il ressort de ces résultats que la biosorption de la thionine sur les NF suit une cinétique du pseudo-second ordre.

### III.2.3.3 Étude des mécanismes physiques

Afin d'étudier la diffusivité de la fuchsine basique et thionine sur les NF, nous avons appliqué deux modèles de diffusion intra particulaire aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique.

#### III.2.3.3.1 Mécanismes physiques de la biosorption de la fuchsine basique sur les NF

##### III.2.3.3.1.1 Modèle de Morris et Weber

Dans cette présente étude, l'évolution de la capacité de fixation de la fuchsine basique sur les NF en fonction de la racine carrée du temps pour différentes températures a été présentée comme un exemple (figure III.49). Pour toutes les variations des paramètres étudiées, nous remarquons l'apparition d'une phase linéaire, en effet, La courbe révèle une caractéristique linéaire qui indique que la fuchsine basique est lentement transportée par le phénomène de diffusion intraparticulaire dans les pores du biosorbant et enfin, cette dernière est retenue à l'intérieur des pores [31], dans la deuxième phase le système tend vers l'équilibre.

Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion ainsi que les coefficients de corrélations sont calculés par la linéarisation de la première phase linéaire décrite par l'équation II.15

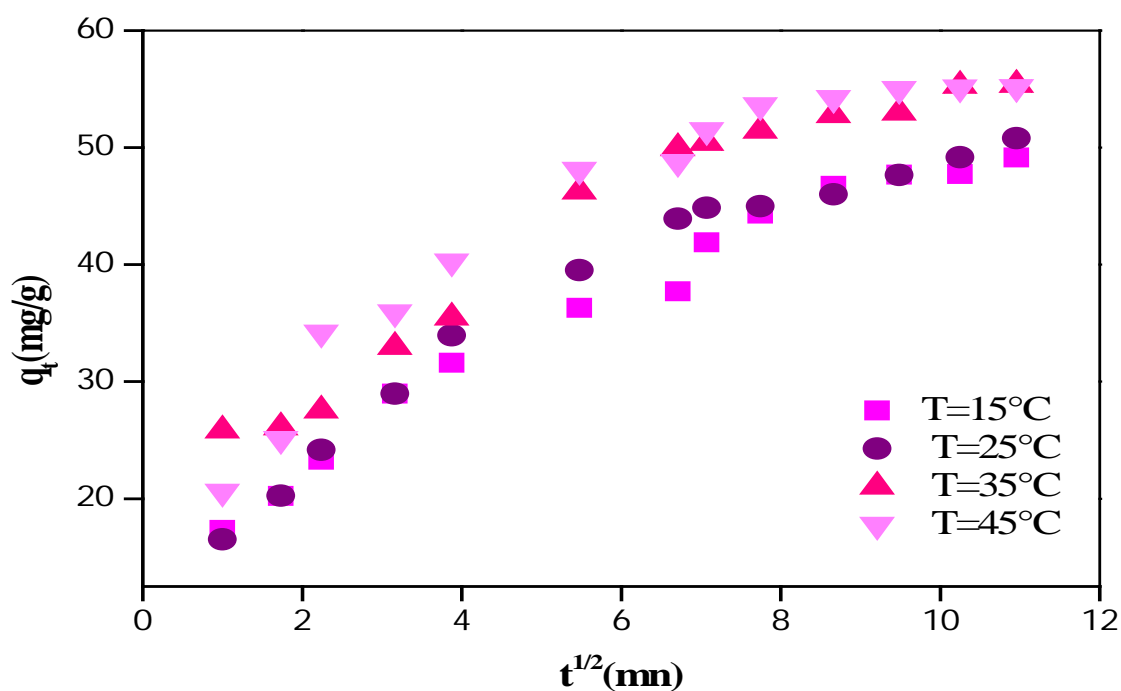


Figure III.49 : Modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures

selon Morris et Weber

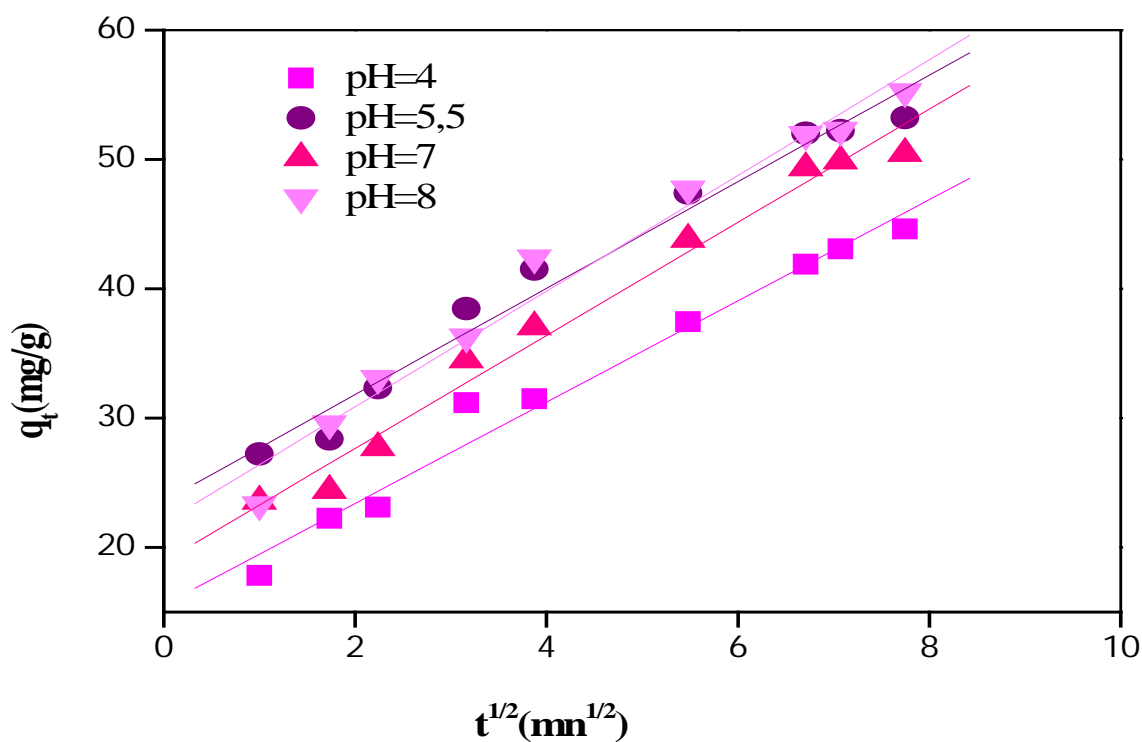


Figure III.50 : Détermination de la constante de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle de Morris et Weber

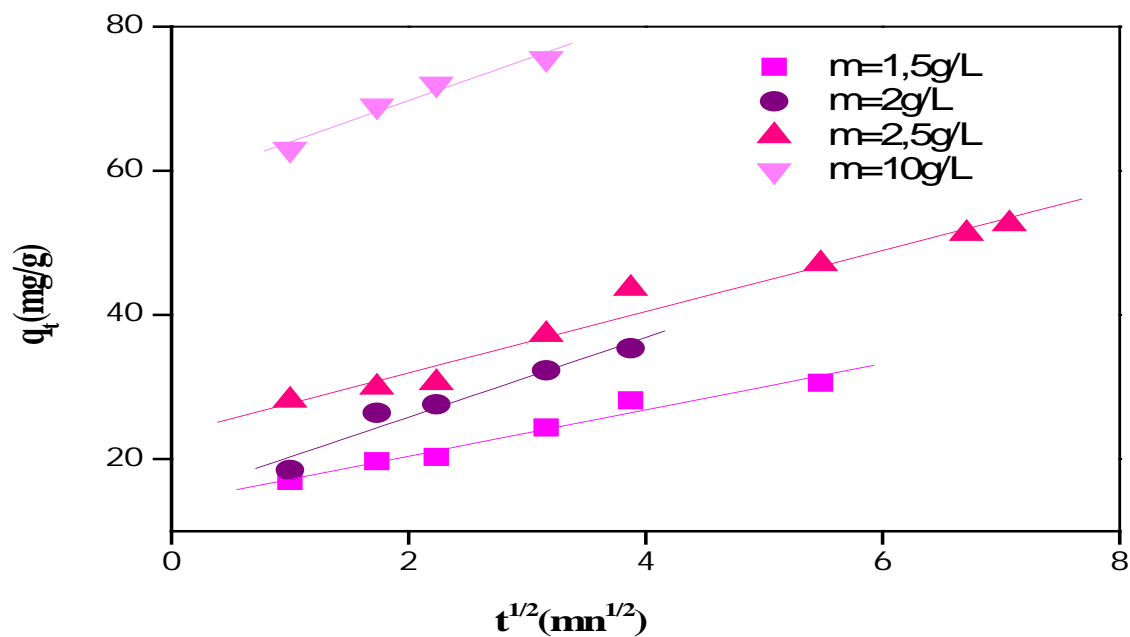


Figure III.51 : Détermination de la constante de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle de Morris et Weber

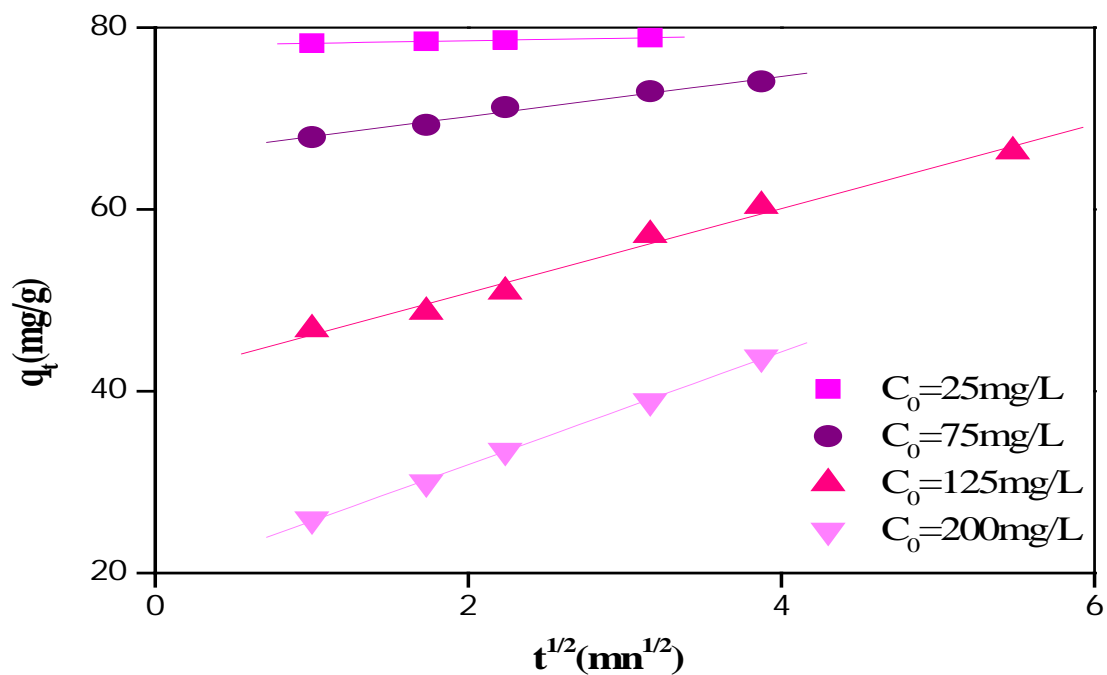
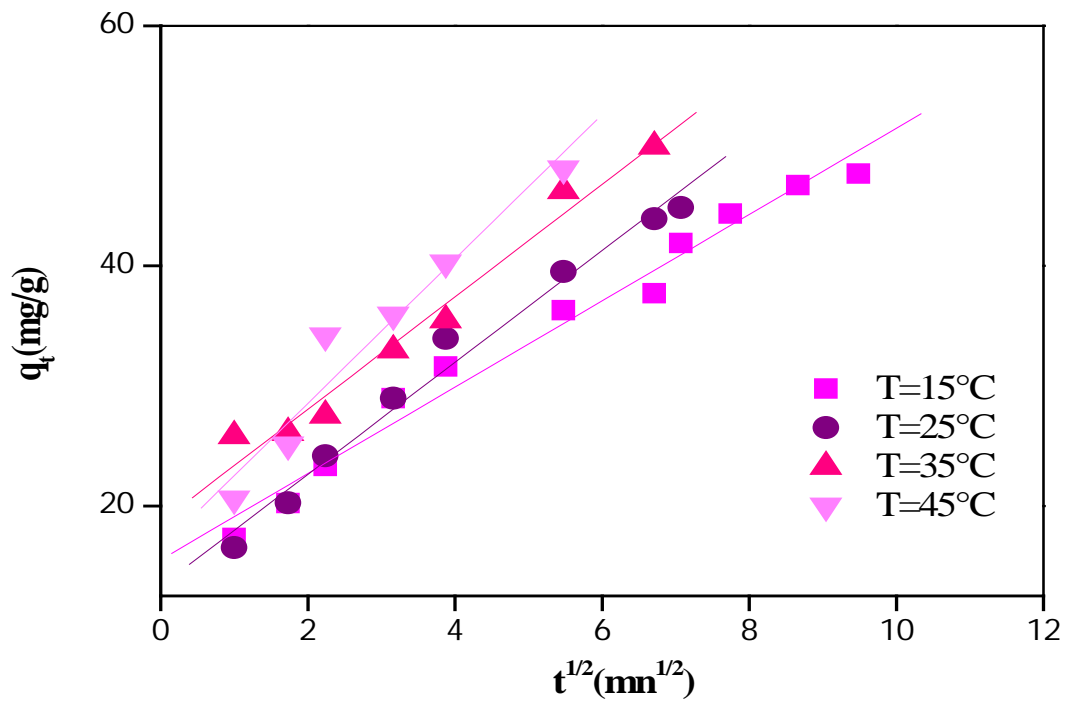


Figure III.52: Détermination de la constante de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle de Morris et Weber



**Figure III.53 :** Détermination de la constante de vitesse d'une diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle de Morris et Weber

**Tableau III.16:** Paramètres caractérisant le modèle de Morris et Weber pour la biosorption de la fuchsine basique

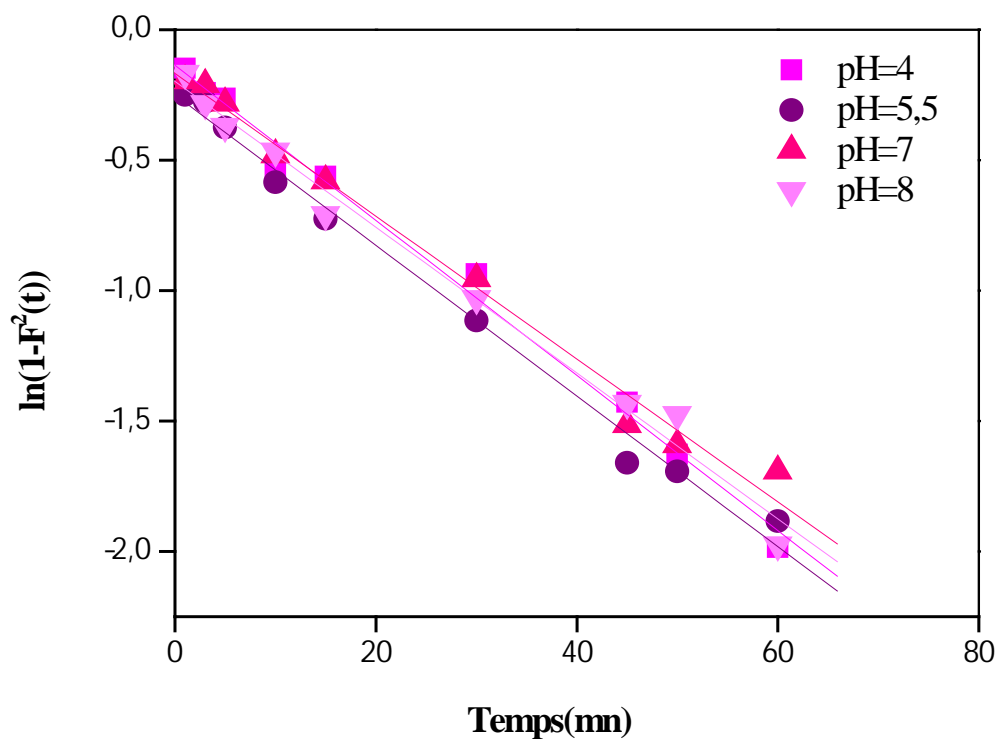
Paramètres de Morris et weber Variation des paramètres opératoires		Modèle de Morris et Weber. $q_t = -K_w t^{1/2} + A_1$		
		$K_w \cdot 10^2 (\text{mn}^{-1/2})$	$A_1 (\text{mg/g})$	$R^2$
pH	4	3,9158	15,5733	0,9889
	5.5	4,3699	18,9163	0,9879
	7	4,1155	21,9354	0,9909
	8	4,4715	23,5837	0,9872
m (g/L)	1,5	3,2100	13,9914	0,9827
	2,0	4,2479	14,7748	0,9742
	2,5	5,5244	23,4717	0,9838
	10	5,7412	58,2713	0,9804
$C_0$ (mg/L)	25	2,2054	77,9978	0,9996
	75	2,8102	65,8103	0,9901
	150	4,6382	41,5477	0,9928
	200	6,2038	19,5153	0,9995
T (°C)	15	3,5952	13,3166	0,9889
	25	4,6595	15,5142	0,9914
	35	4,6863	16,5029	0,9868
	45	6,0191	18,6752	0,9724

Les figures III.39-III.42 présentent les tracés de ce modèle pour les différents paramètres étudiés. Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion interne  $K_w$ , ainsi que celles de  $R^2$  sont regroupées dans le tableau III.16. Ces dernières montrent que les droites ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion des pores [102], n'est pas la seule étape limitante du

phénomène de biosorption. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse de biosorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

Le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 97,2%, ceci indique que le processus est régi par la diffusion intra-particulaire.

### III.2.3.3.1.2 Modèle d'Urano et Tachikawa



**Figure III.54** : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle d'Urano et Tachikawa

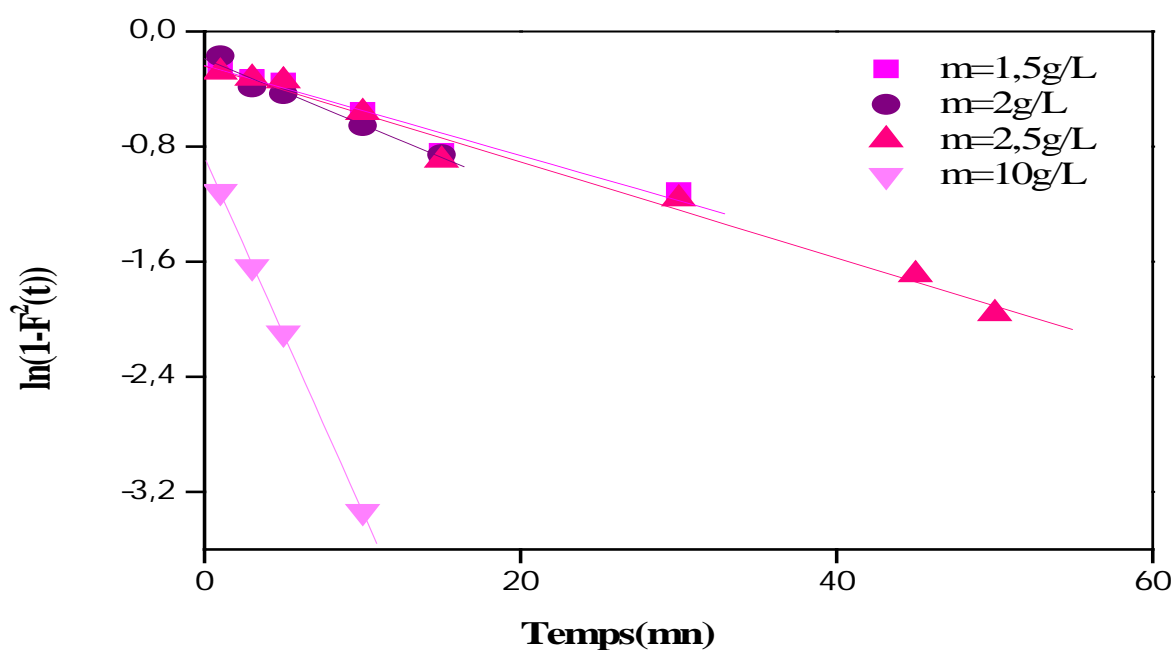


Figure III.55 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle d'Urano et Tachikawa

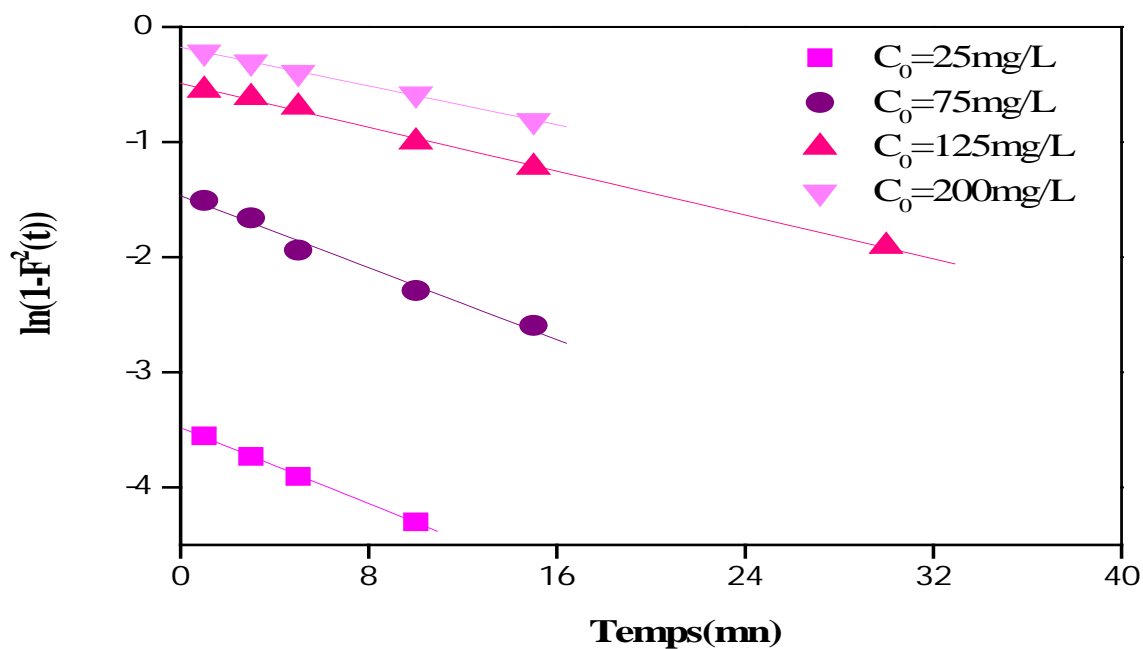


Figure III.56 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle d'Urano et Tachikawa

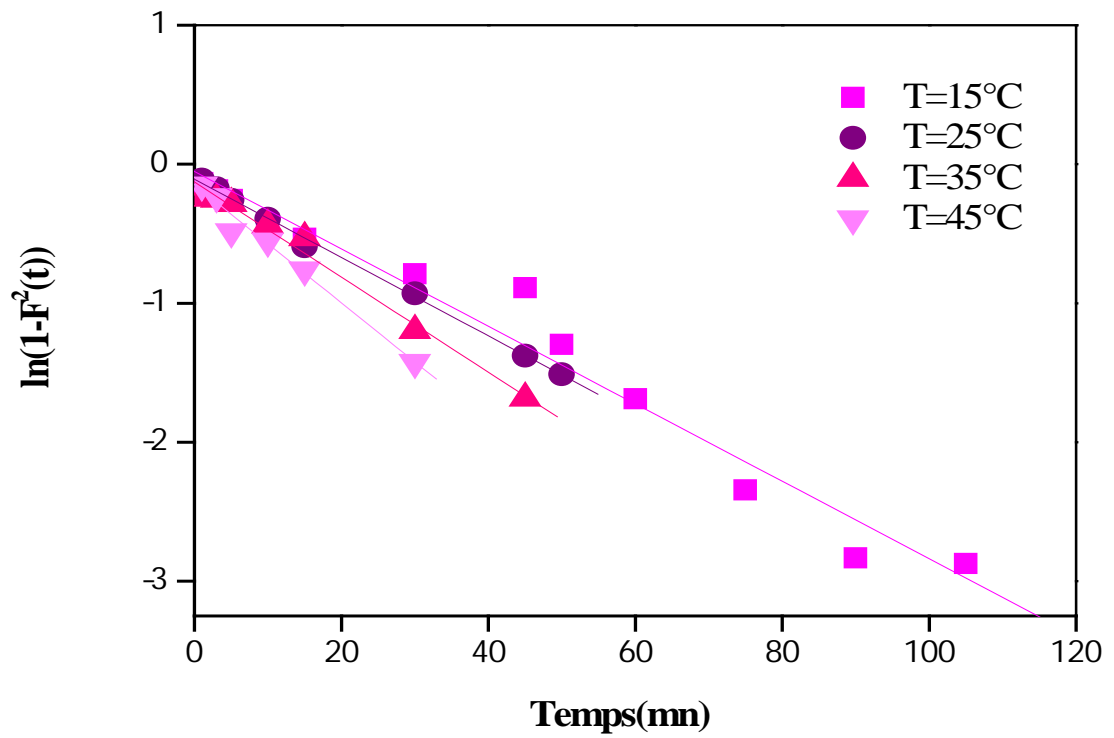


Figure III.57 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle d'Urano et Tachikawa

**Tableau III.17:** Paramètres caractérisant le modèle d'Urano et Tachikawa pour la biosorption de la fuchsine basique

Paramètres d'Urano et Tachikawa		Modèle d'Urano et Tachikawa	
		$\text{Ln}(1 - F^2(t)) = \frac{4\pi^2 D}{d_p^2} t$	
Variation des paramètres opératoires		$D \times 10^7 (\text{cm}^2 \text{mn}^{-1})$	$R^2$
pH	4	7,9542	0,9959
	5.5	7,7268	0,9954
	7	7,4780	0,9943
	8	7,3228	0,9940
m (g/L)	1,5	8,3716	0,9785
	2,0	8,9174	0,9848
	2,5	12,2270	0,9932
	10	65,8363	0,9998
$C_0$ (mg/L)	25	22,0649	0,9994
	75	20,8957	0,9914
	150	12,7434	0,9988
	200	11,2318	0,9992
T (°C)	15	7,4539	0,9842
	25	7,5342	0,9987
	35	9,1475	0,9938
	45	11,3709	0,9905

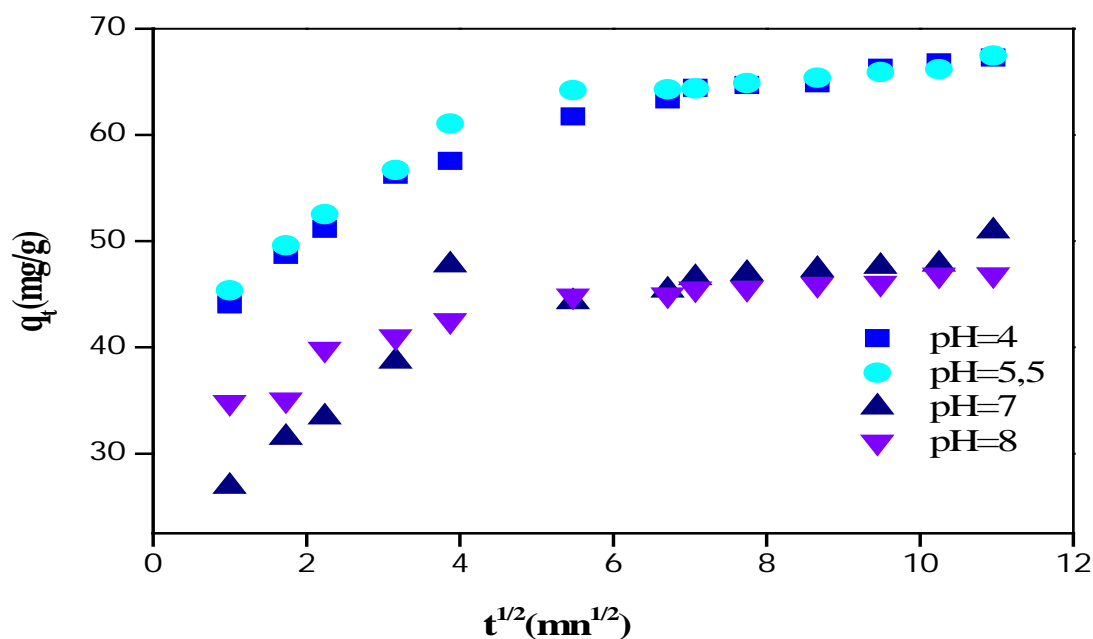
L'examen du tableau III.17 montre que les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieures à 97,85%, ce qui montre la fiabilité de ce modèle. En effet, D diminue en augmentant la concentration initiale du polluant. Ce phénomène est probablement dû aux interactions soluté – soluté, créant ainsi un encombrement stérique.

Les valeurs du coefficient de diffusion intra-particulaire  $D$  croient en augmentant la température. Ce résultat est justifié par des essais préliminaires réalisés, où nous constatons que la température a un effet positif sur la biosorption. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par la littérature [81]. D'autre part les valeurs de  $D$  diminuent en augmentant le pH, ceci peut être dû à l'affinité existante entre le biosorbant et les molécules du polluant. Nous notons aussi un accroissement des valeurs de  $D$  en augmentant la quantité de biosorbant ce qui prouve une meilleure diffusion.

### III.2.3.3.2 Mécanismes physiques de la biosorption de la thionine sur les NF

#### III.2.3.3.2.1 Modèle de Morris et Weber

D'après les courbes de la figure ci-dessous, nous avons constaté qu'il n'y a pas de linéarité continue le long du processus. Il existe deux phases distinctes de biosorption de la thionine sur les NF : la phase linéaire est attribuée à une diffusion intra particule et la phase plateau indique un équilibre. La constante de vitesse est obtenue par la pente de la droite et par la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule



**Figure III.58:** Modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon Morris et Weber

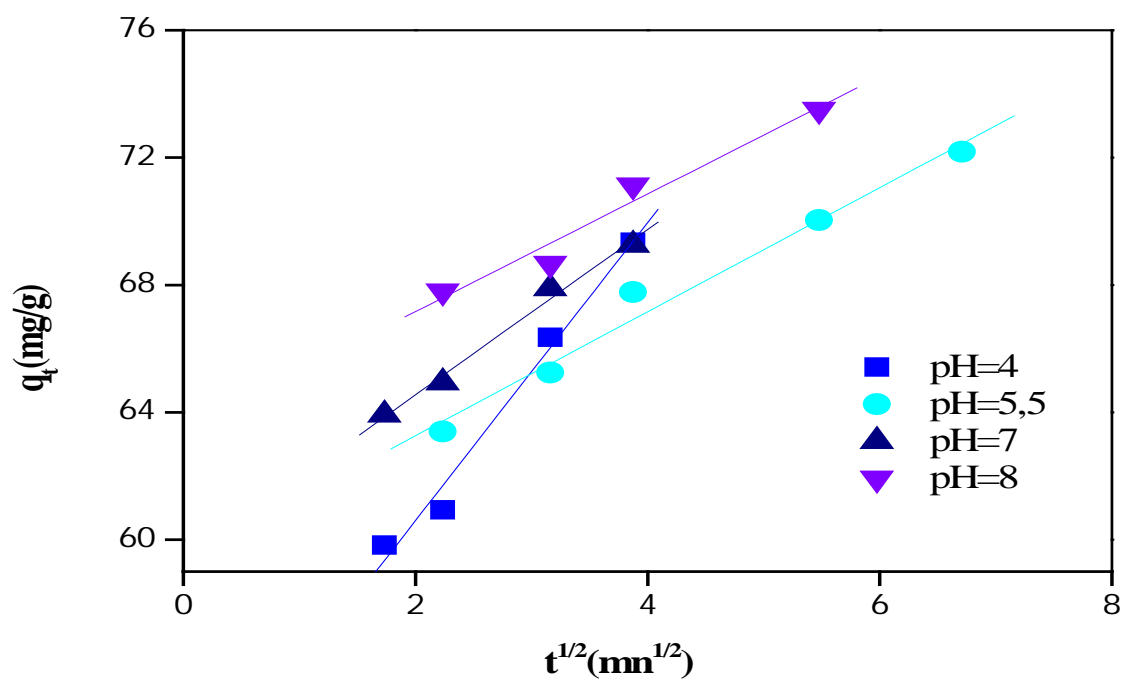


Figure III.59 : Détermination de la constante de vitesse d'une diffusion

intraparticulaire à différents pH selon le modèle de Morris et Weber

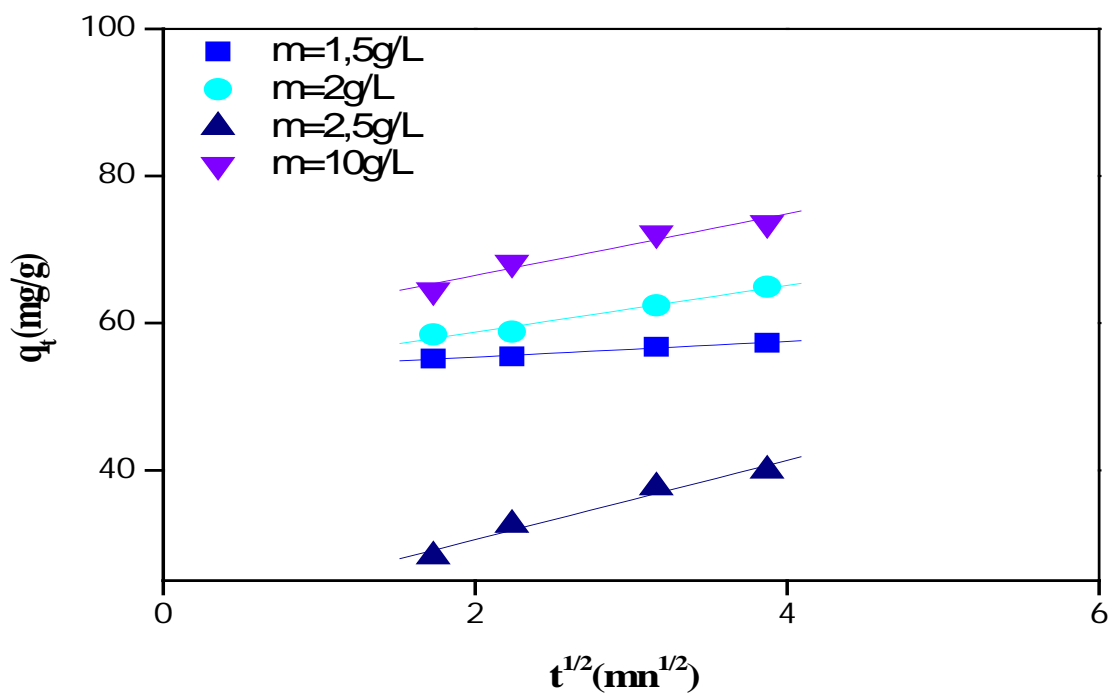


Figure III.60 : Détermination de la constante de vitesse d'une diffusion intraparticulaire

à différentes masses de biosorbant selon le modèle de Morris et Weber

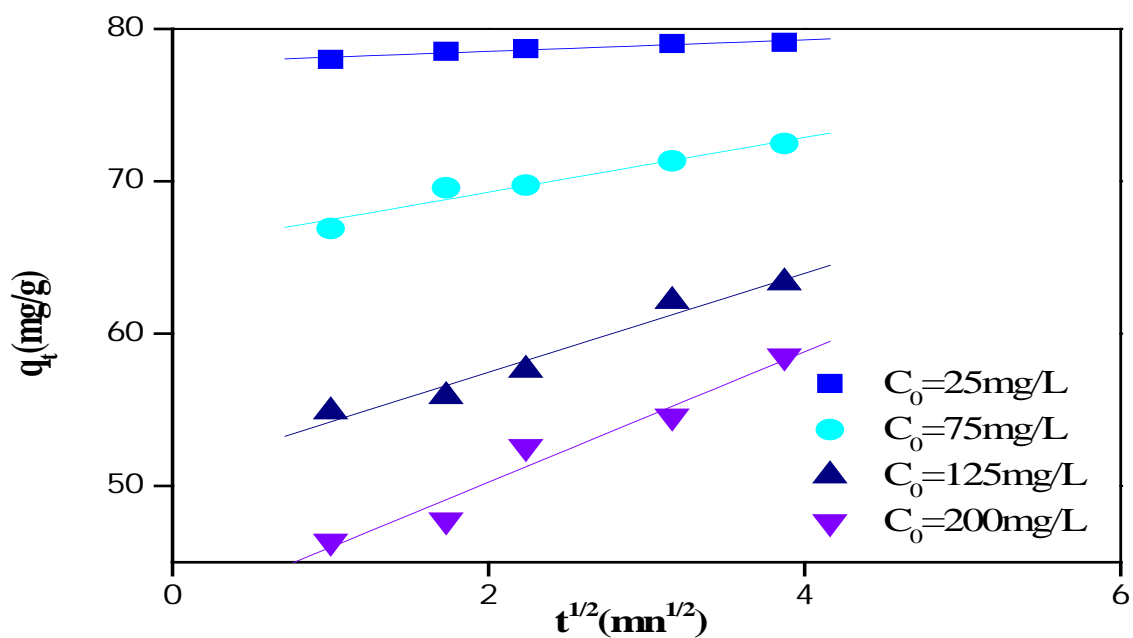


Figure III.61 : Détermination de la constante de vitesse d’une diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle de Morris et Weber

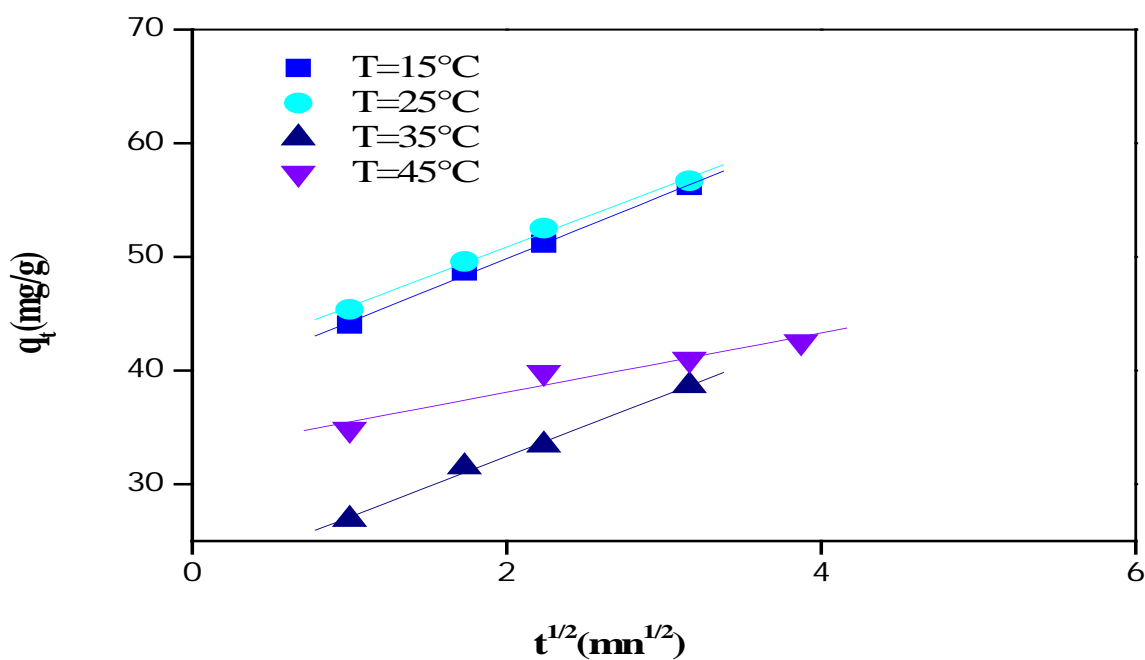


Figure III.62: Détermination de la constante de vitesse d’une diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle de Morris et Weber

**Tableau III.18** : Paramètres caractérisant le modèle de Morris et Weber pour la biosorption de la thionine

Paramètres de Morris et weber		Modèle de Morris et Weber		
		$q_t = -K_w t^{1/2} + A_1$		
Variation des paramètres opératoires		$K_w \cdot 10^2 (mn^{-1/2})$	$A_1 (mg/g)$	$R^2$
pH	4	4,6806	51,2390	0,9923
	5.5	2,598	59,3521	0,9901
	7	1,9481	59,3680	0,995
	8	1,8478	63,4682	0,9818
m (g/L)	1,5	1,0678	53,2496	0,9901
	2,0	3,1782	52,4222	0,9857
	2,5	4,1958	19,7980	0,9850
	10	5,3887	58,0942	0,9740
$C_0 (mg/L)$	22	0,3794	77,7697	0,9617
	80	1,7980	65,6892	0,9724
	140	3,2512	50,9602	0,9809
	200	4,2782	41,7005	0,9787
T (°C)	15	5,5912	40,3793	0,9988
	25	5,3497	38,6700	0,9975
	35	5,2493	32,8699	0,9974
	45	2,6096	21,7552	0,9707

Nous observons que l'ensemble des droites tracés issu de la fonction  $q_t=f(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion de la thionine dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de biosorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [103].

Le coefficient de corrélation  $R^2$  sur la phase linéaire est supérieur à 96,17% pour tous les paramètres étudiés, Cette observation nous laisse supposer que la vitesse globale de biosorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire.

### III.2.3.3.2 Modèle d'Urano et Tachikawa

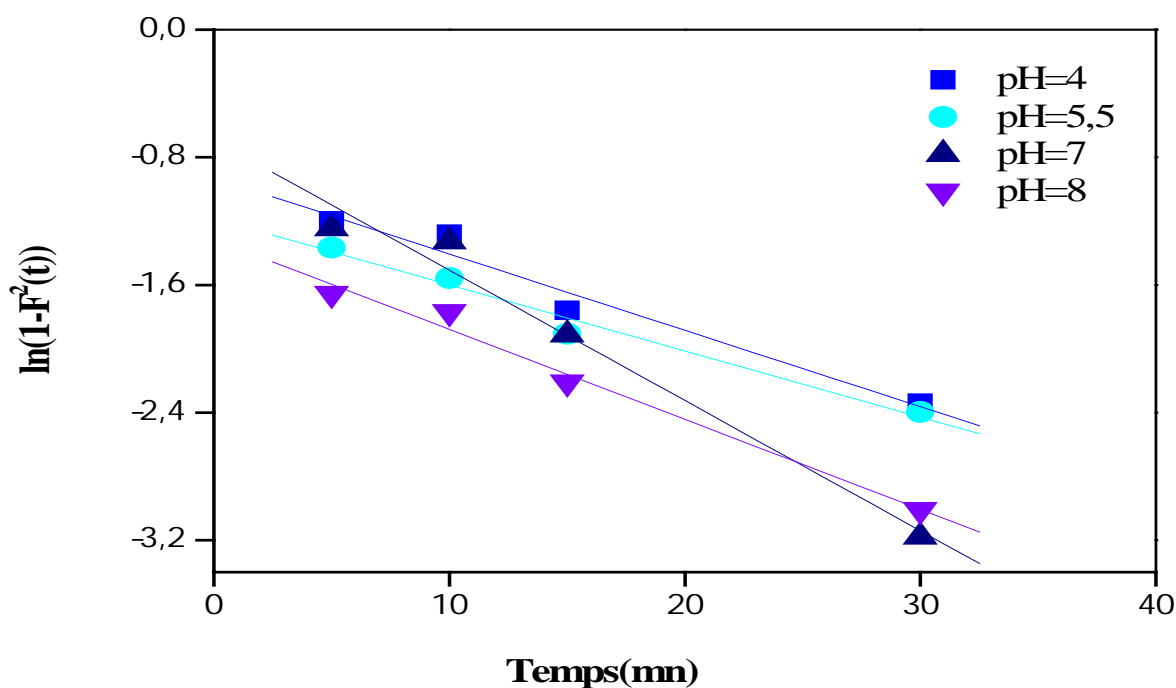


Figure III.63 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différents pH selon le modèle d'Urano et Tachikawa

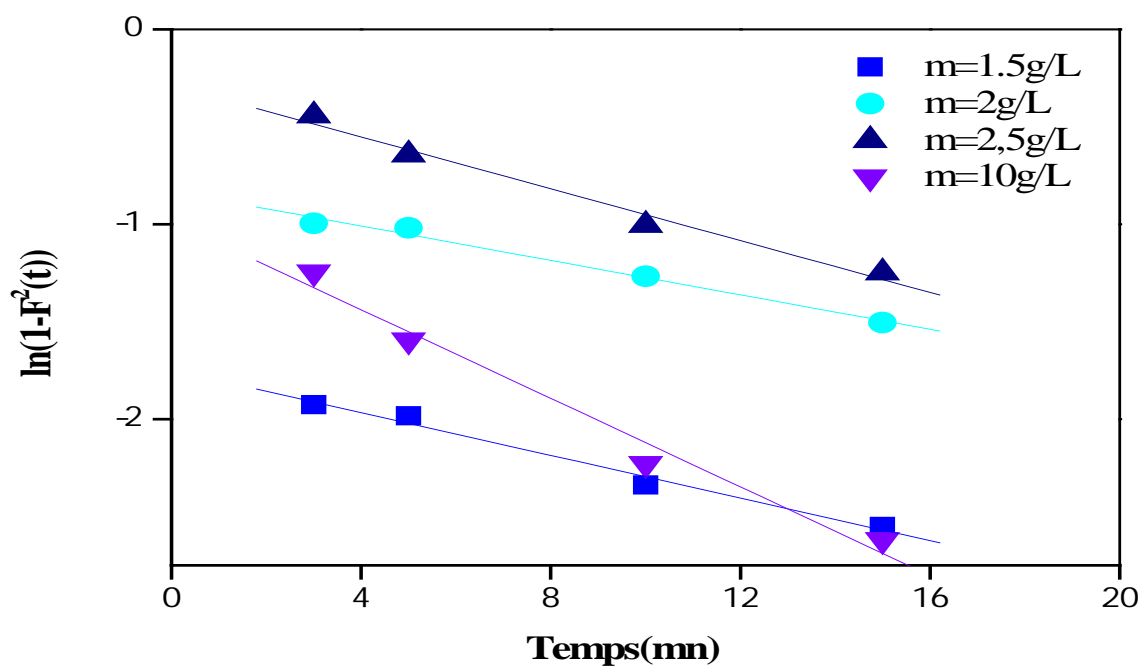


Figure III.64 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes masses de biosorbant selon le modèle d'Urano et Tachikawa

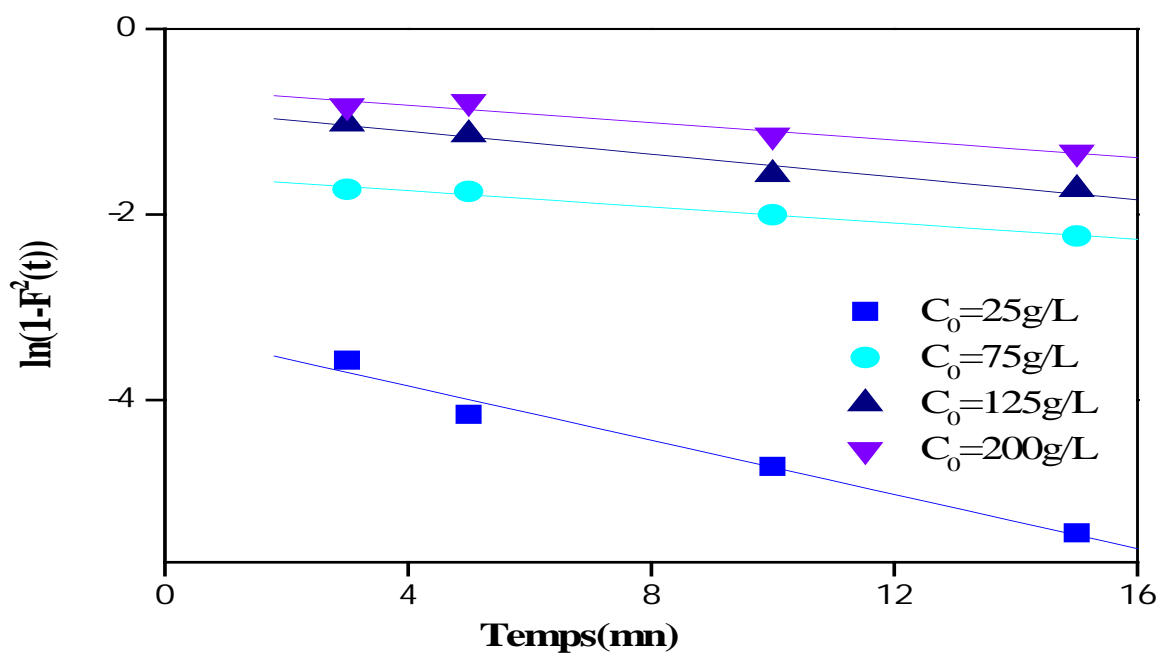
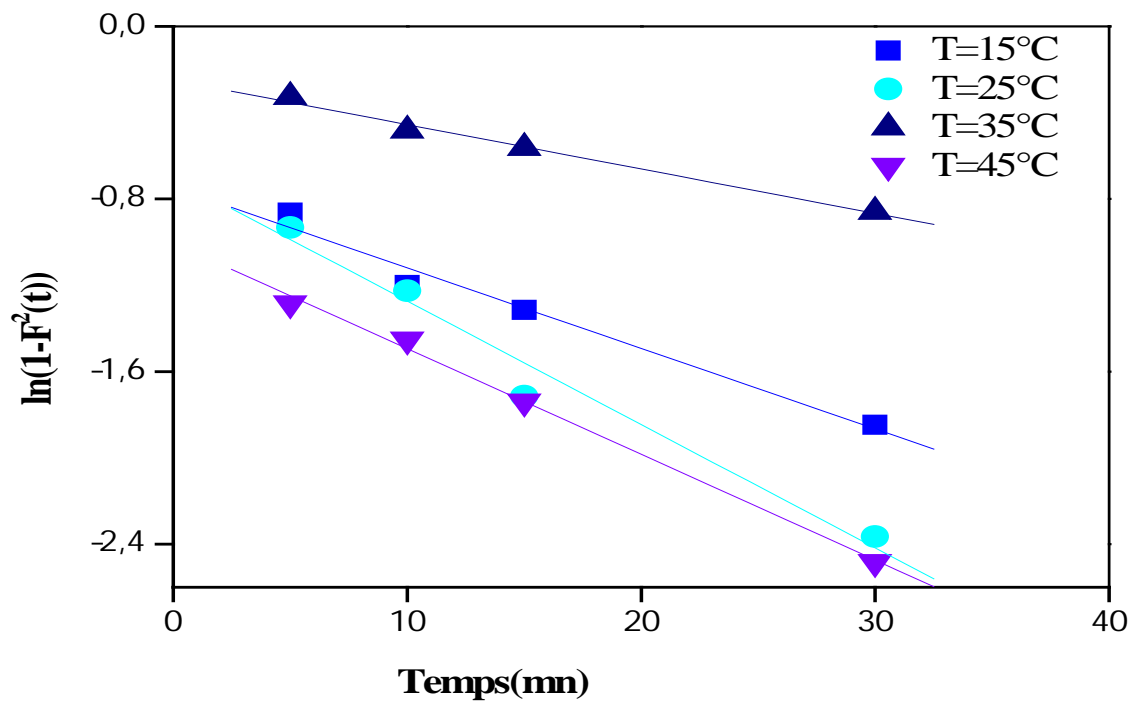


Figure III.65 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales selon le modèle d'Urano et Tachikawa



**Figure III.66 :** Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire à différentes températures selon le modèle d'Urano et Tachikawa

**Tableau III.19** : Paramètres caractérisant le modèle d'Urano et Tachikawa pour la biosorption de la thionine

Paramètres d'Urano et Tachikawa		Modèle d'Urano et Tachikawa $\text{Ln}(1 - F^2(t)) = \frac{4\pi^2 D}{a_p^2} t$	
		$D \times 10^{-7} (\text{cm}^2 \text{mn}^{-1})$	$R^2$
Variation des paramètres			
pH	4	11,9800	0,98216
	5.5	12,7970	0,98912
	7	15,0930	0,9884
	8	21,8510	0,99223
m (g/L)	1,5	11,8200	0,99282
	2,0	14,6510	0,99325
	2,5	17,7890	0,99164
	10	30,4020	0,98906
$C_0$ (mg/L)	20	39,1110	0,98837
	80	16,4700	0,99367
	140	12,5860	0,98161
	200	11,6890	0,9702
T (°C)	15	15,3070	0,9863
	25	13,1050	0,9981
	35	9,9877	0,9882
	45	5,5062	0,9950

Ce phénomène est validé par les résultats des essais réalisés, où nous constatons que les coefficients de corrélation sont supérieurs à 97,02%.

De même que pour la thionine, nous remarquons que les valeurs du coefficient de diffusion intra-particulaire  $D$  diminuent respectivement de 39,11 à  $11,68 \cdot 10^{-7} (\text{cm}^2 \text{ mn}^{-1})$  en augmentant la concentration initiale du polluant. Ce phénomène est probablement dû aux interactions soluté – soluté.

Les valeurs du coefficient de diffusion intra-particulaire  $D$  diminuent avec l'augmentation de la température. Ce résultat est prévisible car nous avons vu précédemment dans l'étude paramétrique que la température a un effet négatif sur biosorption, ce qui a pour conséquence, une diminution de la diffusion de la thionine dans le biosorbant.

Nous notons aussi un accroissement des valeurs de  $D$  en augmentant le pH.

### III.2.3.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux ont montré que:

- Le modèle de pseudo- second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique de biosorption de deux colorants cationiques sur les NF.
- Les valeurs de la capacité de biosorption les plus élevés sont obtenues avec la thionine.
- Les valeurs du coefficient de diffusion intra-particulaire  $D$  diminuent avec l'augmentation de la température pour la thionine. A l'inverse, les valeurs de  $D$  augmente avec la température de la fuchsine basique.

### III.2.3.5 Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$ , la variation de l'entropie standard  $\Delta S^0$  et la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  de la biosorption des colorants sur le déchet des NF peuvent être liés au coefficient de distribution par l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{II.24}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{II.25}$$

En traçant le logarithme du coefficient de distribution  $K_d$  en fonction de l'inverse de la température  $\ln K_d = f(1/T)$ , nous obtenons une droite Figure III.67 qui nous permet de déterminer  $\Delta H^0$  (pente de la droite) et  $\Delta S^0$  (ordonnée à l'origine).

Les valeurs du coefficient de distribution  $k_d$  sont rapportées dans le Tableau III.20.

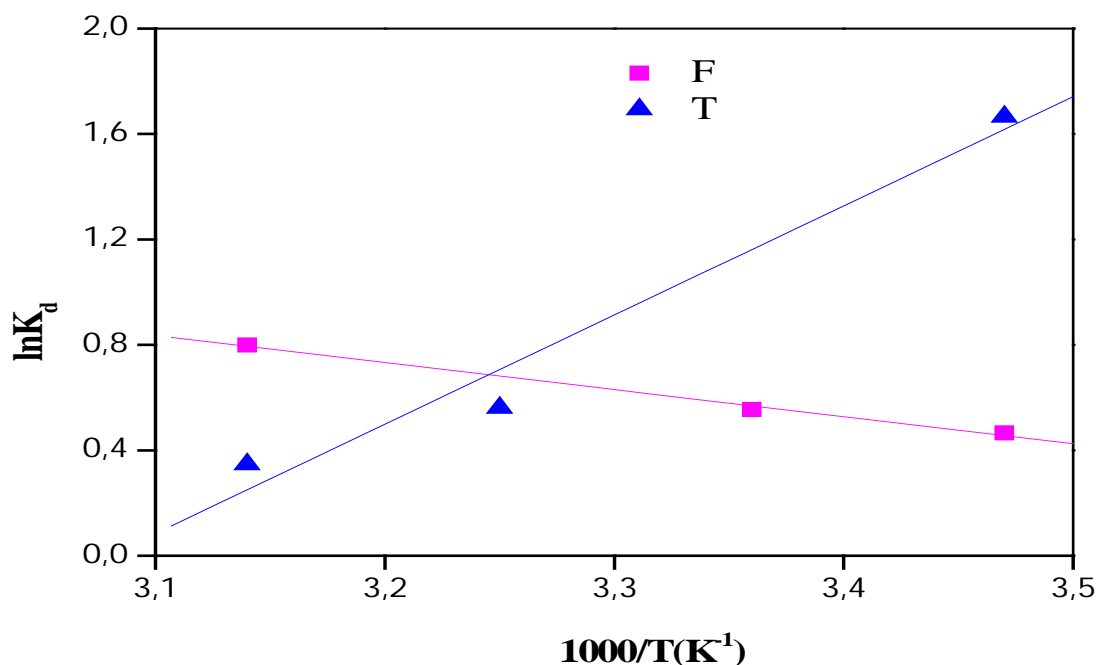


Figure III.67 : Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$

Tableau III.20: Paramètres thermodynamiques à différentes températures

T(K)	Fuchsine basique			Thionine		
	$\Delta G^0$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
288	-1,084	8,617	0,033	-3,894	-34,667	-0,106
298	-1,421			-2,826		
308	-1,758			-1,757		
318	-2,095			-0,689		

Nous constatons que les valeurs négatives de l'énergie libre  $\Delta G^0$ , sont dues au fait que le processus d'élimination de deux colorants sur les déchets des NF était spontané.

La valeur positive de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$  de la fuchsine basique indique la nature endothermique du processus d'élimination de la fuchsine basique sur le déchet des NF et celle de l'entropie standard  $\Delta S^0$  reflète une résistance à la biosorption, traduisant une augmentation du désordre à l'interface solide/liquide durant la biosorption .

La valeur négative de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$  de la thionine indique la nature exothermique du processus d'élimination de la thionine sur le déchet des NF et celle de l'entropie standard  $\Delta S^0$  traduisant une mesure de l'ordre, en effet les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation de l'ordre.

### III.2.3.6 Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est exprimée en fonction de la température par la loi d'Arrhenius :

$$\text{Ln}K_2 = \text{ln}A_2 - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.28})$$

Le tracé de  $\text{Ln}K_2$  en fonction de  $1/T$ , permet d'identifier à partir de la pente de la droite de régression la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  et à partir de l'ordonnée à l'origine, le facteur dépendant de la température  $A$  .

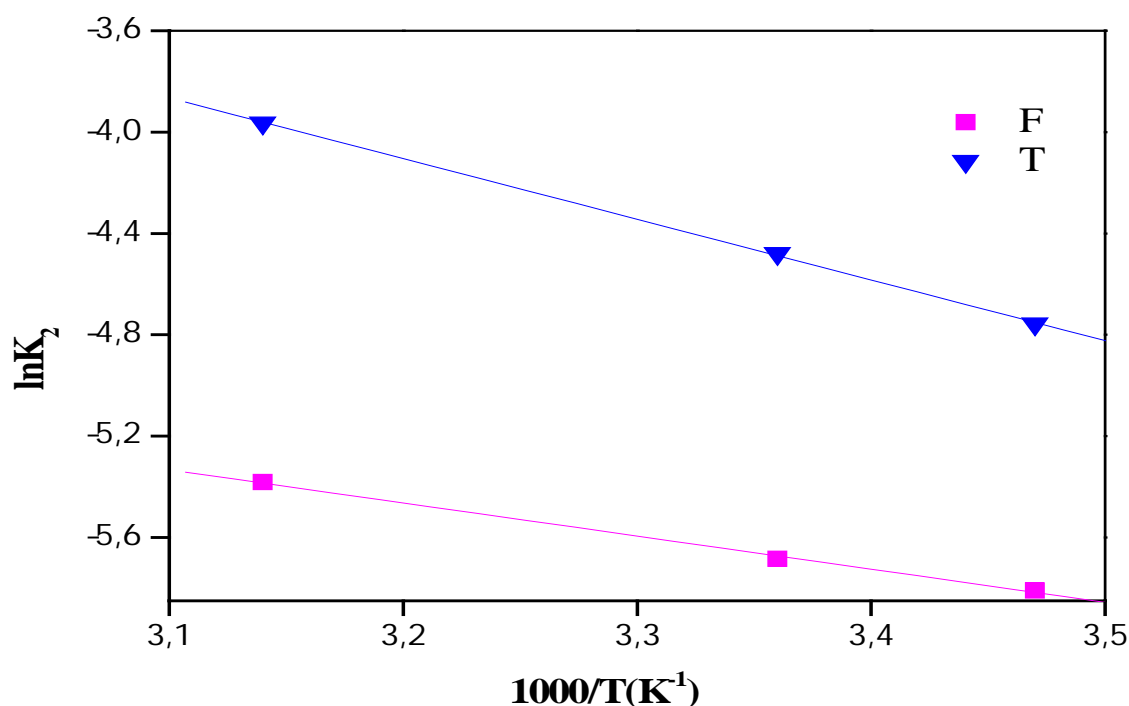


Figure III.68 : Evolution  $\text{Ln}K_2$  en fonction de  $1/T$

Tableau III.21 : Valeurs de l'énergie d'activation

Fuchsine basique			Thionine		
$A_2$ (g/mg mn)	$E_a$ (KJ/mol)	$R^2$	$A_2$ (g/mg mn)	$E_a$ (KJ/mol)	$R^2$
0,290	10 ,976	0,9975	38,777	2 0 ,153	0,9999

### III.2.4 Etude de la dégradation photocatalytique

#### III.2.4.1 Etude paramétrique

##### III.2.4.1.1 Introduction

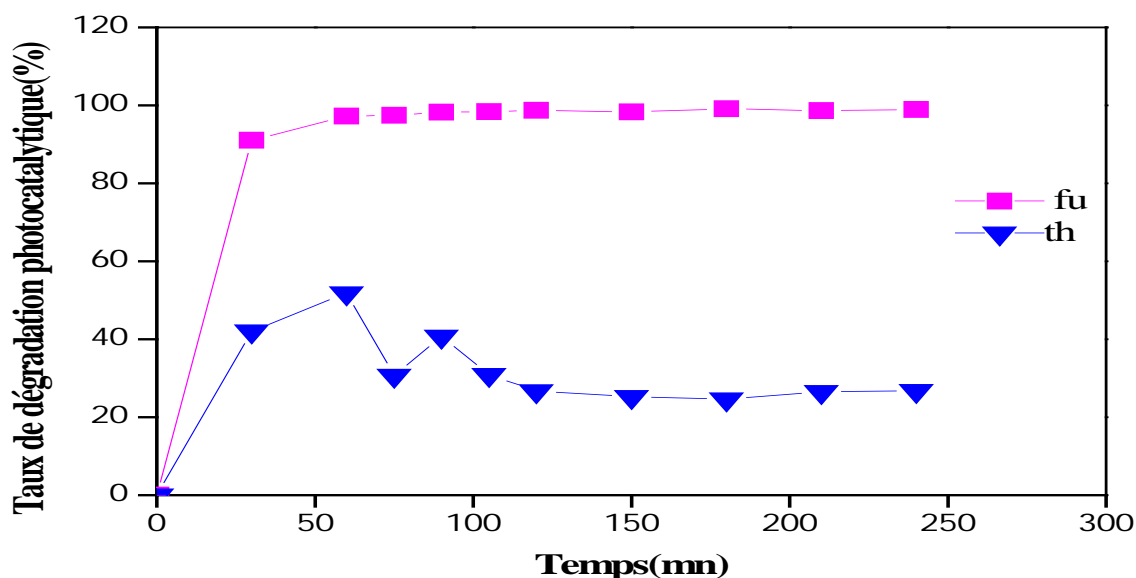
Différents paramètres, tels que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la photodégradation, le pH de la solution, la masse du semi conducteur et la concentration initiale du colorant, ont été étudiés pour les optimiser.

##### III.2.4.1.2 Équilibre d'adsorption

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation de deux colorants sur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , une étude préliminaire d'adsorption a été réalisé afin de vérifier la capacité d'adsorption du  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  vis-à-vis du substrat et de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Une solution de 100 ml de chaque colorant de concentration de 30 mg/l est introduite dans un réacteur à double parois en présence de 0,1g de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  à pH initial égal 5,5. La suspension est d'abord agitée pendant 240mn à l'obscurité et à  $25^\circ\text{C}$ , permettant ainsi l'homogénéisation de la solution et une bonne dispersion de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, puis centrifuger à 300tr/min pendant 15 minutes dans une centrifugeuse et enfin analysés par spectrophotométrie UV-visible qui permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat.

Les résultats pour les deux colorants étudiés sont représentés sur la figure III1 ci-dessous.



**Figure III.69** : Evolution du taux de dégradation photocatalytique de la fuchsine basique et de la thionine en fonction du temps de contact  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ,  $C'_0=30\text{ppm}$ ,  $m_s=0,1\text{g}$

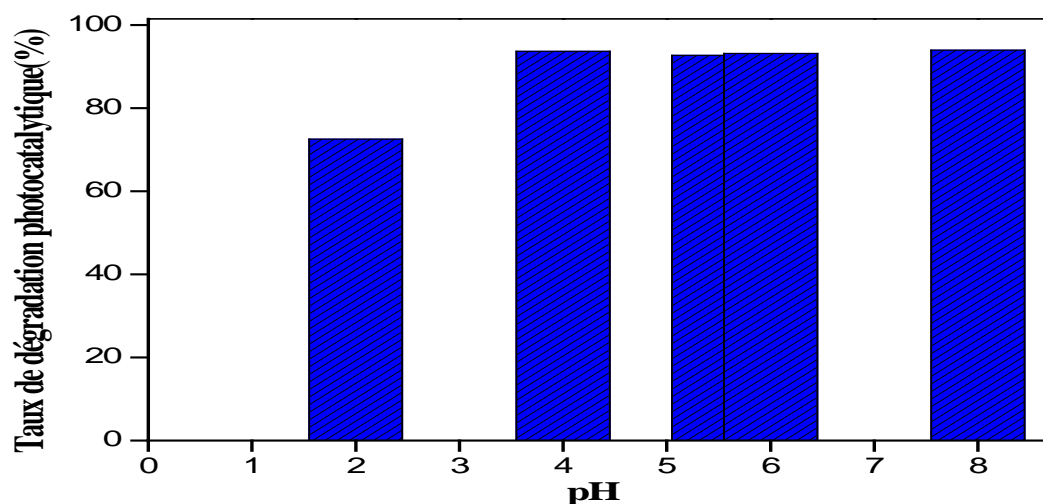
Les courbes de la figure III.69 montrent une élimination de 91,02% de la fuchsine basique dès les premières minutes d'agitation. Le taux de dégradation photocatalytique est de 97,27% après 60mn de contact. Cette étape est irréalisable pour le déroulement de la réaction photocatalytique. Selon plusieurs auteurs [103], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbant à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

A l'inverse, la courbe de la thionine montre que la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ de 120 minutes et que le taux de dégradation de ce dernier sur ce semi conducteur, a été faible pour ce temps de réaction. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité du semi conducteur. Pour la suite du travail, la solution est laissée à l'obscurité pendant 120 minutes pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre.

#### III.2.4.1.3 Effet du pH de la solution

L'étude de l'influence du pH de la solution sur la dégradation de la thionine photocatalysée par  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a été réalisé en variant le pH dans la gamme de 2-8. Ce dernier a été ajusté avec l'acide chlorhydrique HCl (0,1 N) et l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 N).

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur à double parois dont la température est maintenue constante à 25 °C. Chacune des solutions de 100mL à concentration initiale de 30 mg/L ainsi préparées, est soumise aux radiations émises à partir d'une lampe en tungstène, en présence des particules de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  à 0,1g/L. Des prélèvements sont effectués puis analysés. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.70.



**Figure III.70:** Evolution du taux de dégradation photocatalytique en fonction du pH T= 25 °C,  $m_s=0,1\text{g}$ ,  $C'_0= 30\text{ ppm}$

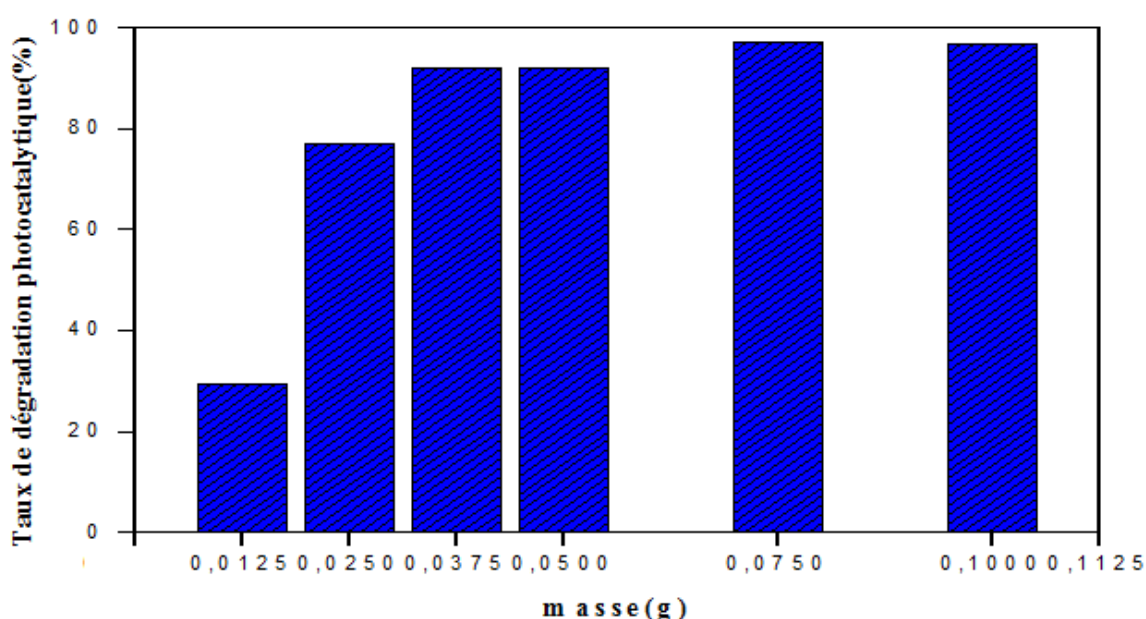
L'analyse quantitative mis en évidence l'effet du pH sur la photodégradation. Une meilleure dégradation est obtenue à un pH=4, avec un taux de dégradation de 93,67% puis reste constant, cela peut être expliqué par la modification de la charge électrique du semi-conducteur et des dimensions des agrégats formés [104].

En effet ce comportement est du probablement au fait que la réaction dominante à la surface du semi conducteur, est représentée par l'attaque des radicaux hydroxyles  $[\text{H}^+]$  présents en concentration élevée, ce qui favorise l'adsorption des ions hydronium au niveau des sites libres sur la surface du semi conducteur.

Ceci est en accord avec le résultat obtenu par la littérature [105].

## III.2.4.1.4 Effet de la masse du semi conducteur

Dans les processus photocatalytiques, l'optimisation de la masse de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  est un paramètre très important qui peut affecter le taux de dégradation. Les expériences sont réalisées dans un réacteur à double parois en pyrex de 1000mL, illuminé d'une lampe tungstène (200W) sous agitation magnétique de 300tr/mn. La température des solutions a été maintenue fixe à 25°C. Afin d'évaluer, dans nos condition opératoires, l'influence de la masse de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  sur le taux de dégradation du colorant, des solutions de 100 mL à concentration initiale 30 mg/L ont été irradiées, tout en faisant varier la masse du photocatalyseur entre 0,0125 et 0,1g. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure III.71.

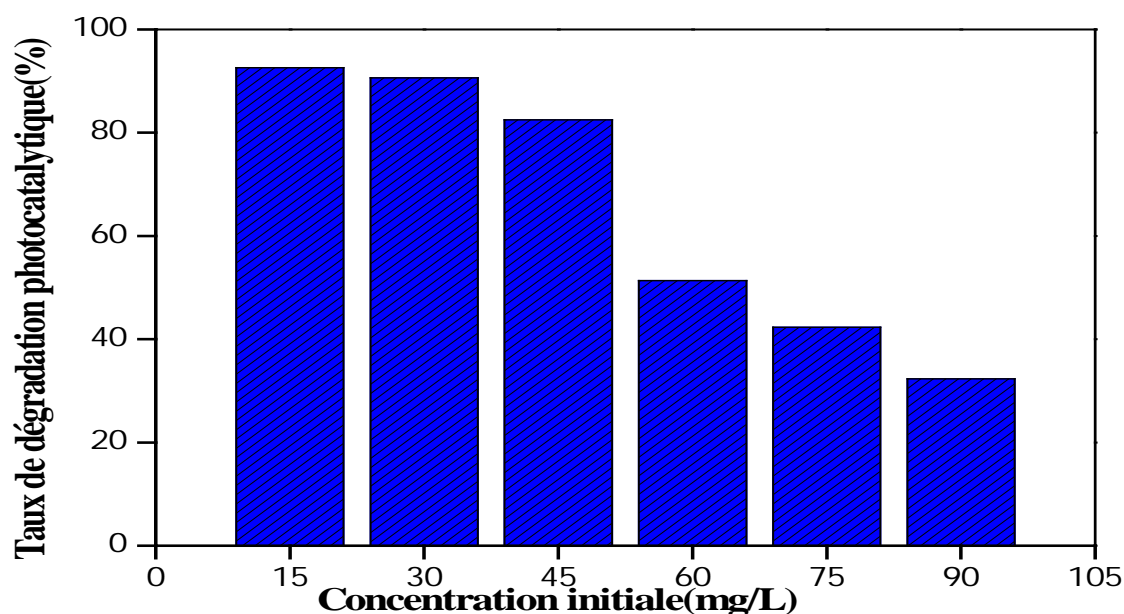


**Figure III.71 :** Evolution du taux de dégradation photocatalytique en fonction de la masse de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  T= 25°C, pH =5,5,  $C'_0=30\text{ppm}$

Le résultat obtenu montre que le taux de dégradation de la thionine augmente au fur et à mesure que la masse du catalyseur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  augmente, jusqu'à une certaine masse 0,0750g où il demeure constant. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface du semi conducteur qui est effectivement exposée aux photons causant une augmentation du nombre des radicaux  $\text{OH}\cdot$  qui peuvent participer à la dégradation du colorant et par conséquent une amélioration de l'activité photocatalytique. Une masse du semi conducteur de 0,075g a été sélectionné pour la suite de nos essais.

### III.2.4.1.5 Effet de la concentration initiale du colorant

Pour évaluer l'importance de l'effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du colorant, des solutions de 100 mL ont été irradiées en faisant varier la concentration initiale du colorant de 15 à 90 mg/L. Les autres paramètres ont été maintenus fixés aux conditions optimales.



**Figure III.72** : Evolution du taux de dégradation photocatalytique en fonction de la concentration initiale du colorant  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ,  $m_s=0,075\text{g}$

Les histogrammes de la figure III.72 montrent que le taux de dégradation diminue au fur et à mesure que la concentration initiale de la thionine augmente. Ce fait s'explique, par une plus faible participation de photons à mesure que la couleur de la solution devient plus intense et donc par une faible activation de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (c'est-à-dire une faible production des radicaux  $\text{OH}\cdot$ ).

**III.2.4.1.6 Conclusion**

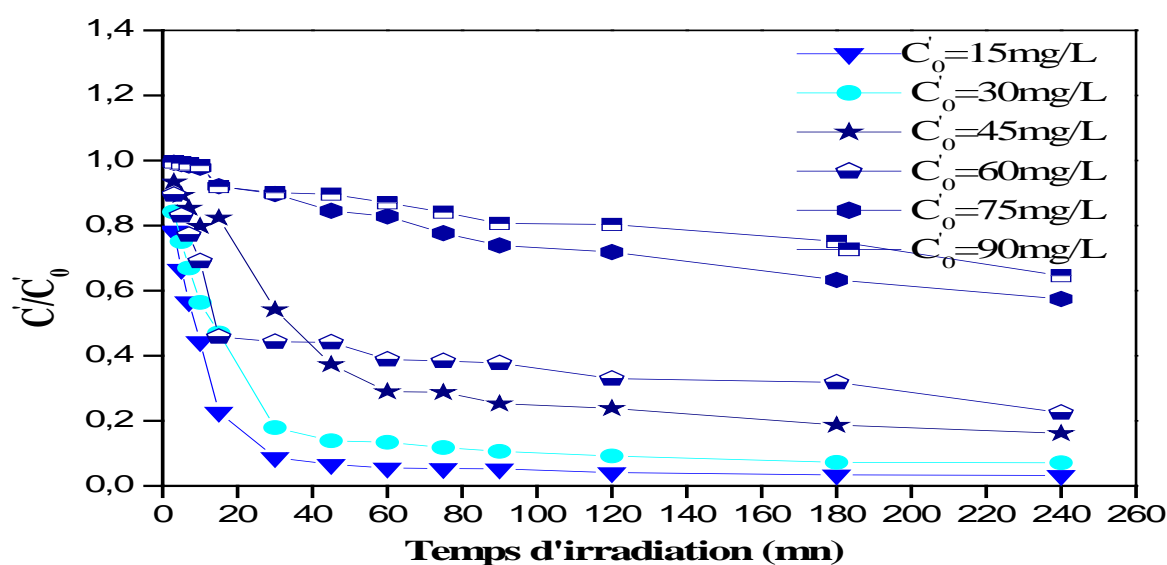
Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps d'équilibre est atteint au bout d'environ de 120 minutes pour la thionine ;
- Le Taux de dégradation photocatalytique croît avec la dose du semi conducteur introduite jusqu'à 0,1g puis demeure constant.
- La dégradation photocatalytique est favorisée aux faibles concentrations initiale du colorant

### III.2.4.2 Cinétique de la photodégradation de la thionine par $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

#### III.2.4.2.1 Cinétique de la photodégradation sous irradiation artificielle

L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique de la thionine en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales de 15 à 90 mg/L à pH = 5,5 et à température fixe 25 °C. Avant irradiation par la lampe en tungstènes, une masse de 0.075g de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  est ajoutée à 100 mL de solution. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.73 ci-dessous.



**Figure III.73 :** Cinétiques de dégradation de la thionine à différentes concentrations initiales en fonction du temps d'irradiation  $T= 25\text{ °C}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ,  $m_s=0,075\text{g}$

Une description qualitative des profils, montre que plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. En effet, pour une concentration de 15mg/L, la photodégradation totale est observée à 30 minutes, alors qu'avec une concentration de 90 mg/L l'élimination totale est au bout de 240minutes d'irradiation. Ceci peut être expliqué par le fait que sous des concentrations élevées du colorant, le champ radial pénétrant dans la solution colorée est réduit ; autrement dit, la solution très concentrée du colorant devient compacte et forme un écran qui affaiblie la capacité de pénétration de la lumière dans cette solution. Pour de faibles concentrations de la solution colorée, l'effet

inverse est observé puisque la solution devient facile à traverser par le champ radial, augmentant ainsi le nombre de photons absorbés par le semi-conducteur.

La linéarisation des courbes donnant la cinétique de photodégradation du polluant chimique, insérée dans la figure III.74, montre que la disparition photocatalytique de la thionine est une pseudo-cinétique du premier ordre par rapport au polluant.

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes  $k_{app}$  ont été déduites du tracé de  $\ln(C_0 / C)$  en fonction du temps.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (II.2)$$

$$\text{Soit :} \quad C = C_0 \exp(-k_{app} t) \quad (II.3)$$

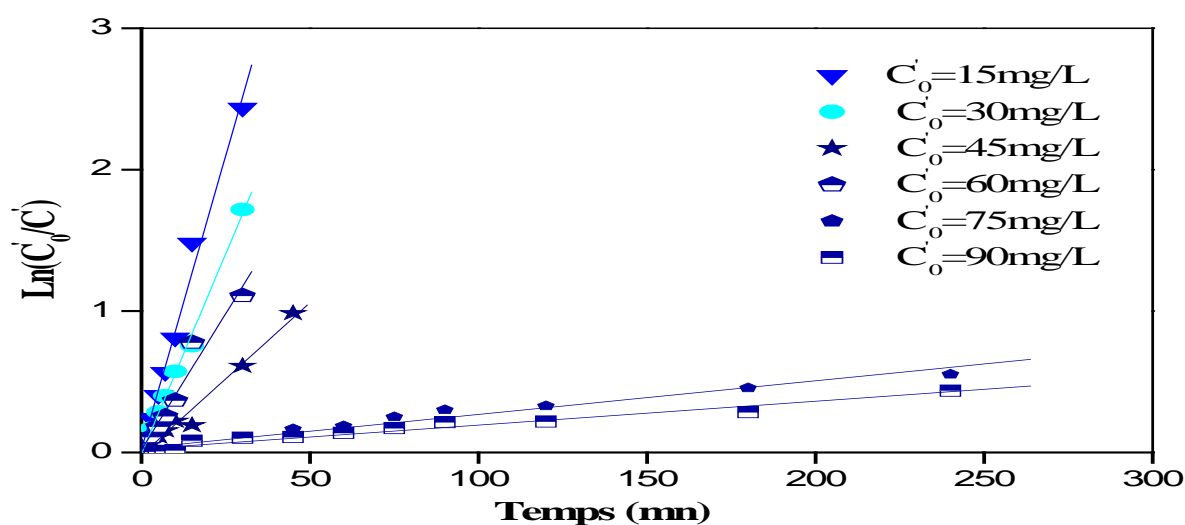
Où :

$C'$  : Concentration du substrat à l'instant  $t$  (mg/L).

$C'_0$  : Concentration initiale du substrat (mg/L).

$k_{app}$  : Représente la constante la constante cinétique apparente ( $\text{mn}^{-1}$ ).

La représentation graphique de  $\ln(C'_0 / C')$  en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale, est présentée sur la figure III.74 ci-dessous.



**Figure III.74:** Représentation de  $\ln(C'_0 / C')$  en fonction du temps d'irradiation artificielle pour la thionine à différentes concentrations

**Tableau III.22** : Les paramètres cinétiques de la photodégradation de la thionine sous irradiation artificielle

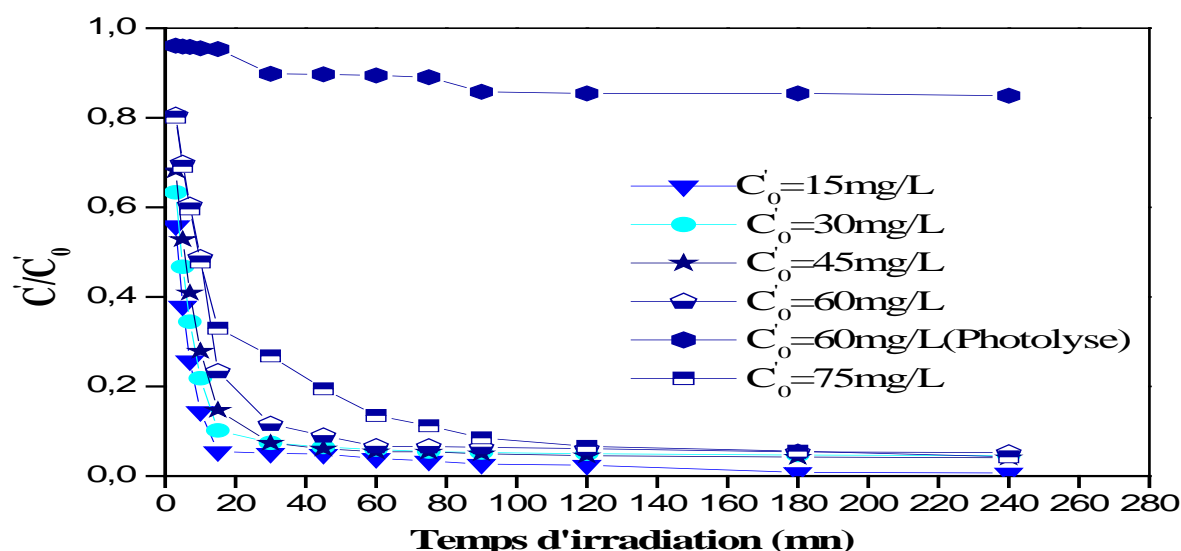
C' (mg/L)	15	30	45	60	75	90
$K_{app}$ (mn <sup>-1</sup> )	0,0812	0,0573	0,0225	0,0369	0,0022	0,0015
$R^2$	0,9917	0,9972	0,9881	0,9729	0,9828	0,9776

D'après le tableau VII.1, nous avons observé que la constante de vitesse  $k_{app}$  diminue en augmentant la concentration du polluant. Ce fait s'explique, par une plus faible participation de photons à mesure que la couleur de la solution devient plus intense et donc par une faible activation de  $Sr_2Fe_2O_5$ .

L'étude cinétique montre que la dégradation photocatalytique de la thionine, suit en effet une cinétique apparente d'ordre 1.

#### III.2.4.2.2 Cinétique de la photodégradation sous irradiation solaire

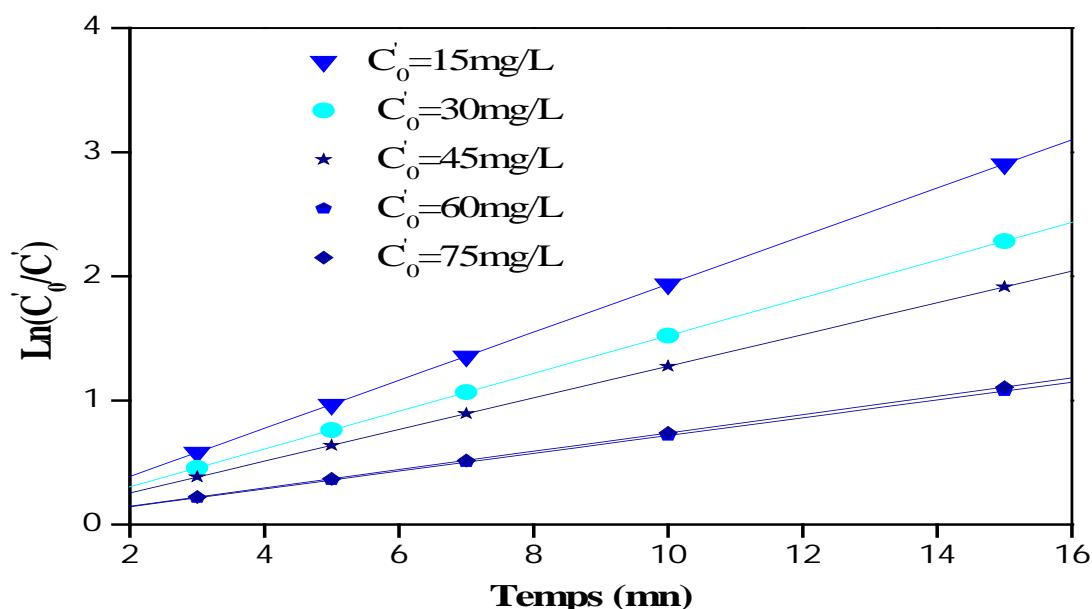
Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation photocatalytique en présence et en absence du photocatalyseur  $Sr_2Fe_2O_5$ . Sous irradiation solaire et en l'absence de  $Sr_2Fe_2O_5$ . Nous avons effectué des expériences de dégradation du polluant, en gardant les mêmes conditions expérimentales décrit au paragraphe (Irradiation artificielle). Les expériences ont été réalisées à l'extérieur sous différentes conditions climatiques (temps ensoleillé, pas de nuageux). Elles ont été effectuées le 28 juin 2014 à 10 heures.



**Figure III.75:** Cinétiques de dégradation de la thionine à différentes concentrations initiales et Comparaison entre photolyse/photocatalyse avec le  $Sr_2Fe_2O_5$  en fonction du temps d'irradiation  $T= 25\text{ °C}$ ,  $pH = 5$ ,  $m_s=0,075g$

D'après les résultats illustrés sur la figure III.75, nous constatons qu'en l'absence de  $Sr_2Fe_2O_5$ , une diminution de 15% de la quantité initiale introduite est observée. Cette disparition serait due à la photolyse résultant d'une faible absorption des radiations émises par le soleil. Par contre, en présence simultanée de  $Sr_2Fe_2O_5$  et d'irradiation solaire, on note une disparition totale de la thionine après 15 minutes d'irradiation pour une concentration de 15, 30 et 45 mg/L. Les particules de  $Sr_2Fe_2O_5$  sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations solaires pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du colorant en solution. Alors qu'avec une concentration de 75 mg/L l'élimination totale est au bout de 120 minutes d'irradiation.

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes  $K_{app}$  ont été déduites du tracé de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps



**Figure III.76 :** Représentation de  $\ln(C'/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation solaire pour la thionine à différentes concentrations

Les constantes cinétiques sont reportées dans le tableau III.2 ci-dessous.

**Tableau III.23 :** Les paramètres cinétiques de la photodégradation de la thionine sous irradiation solaire

$C'$ (mg/L)	15	30	45	60	75
$K_{app} (mn^{-1})$	0,19371	0,1522	0,1276	0,0717	0,0738
$R^2$	1	1	1	1	1

L'étude cinétique montre que la dégradation photocatalytique de la thionine est une pseudo-cinétique du premier ordre par rapport au polluant pour les concentrations initiales choisies.

### III.2.4.3 Conclusion

Les résultats de l'étude cinétique pour la thionine, montrent que la rétention est très rapide, elle est presque instantanée sous irradiation solaire. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo premier ordre.

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'examiner la faisabilité de la combinaison d'un procédé physique et un procédé d'oxydation avancée (POA) pour la dépollution des solutions aqueuses synthétiques chargées en colorants. Le procédé physique s'est axé sur l'élimination des colorants cationiques, la fuchsine basique et thionine par biosorption sur un déchet naturel, les noyaux de nêfles. Le procédé d'oxydation avancée s'est basé sur la dégradation photocatalytique en utilisant un semi conducteur synthétisé  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  avec deux types d'irradiations artificielle et solaire.

L'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des noyaux de nêfles a montré que ces derniers possèdent des groupements fonctionnels responsables de la fixation des colorants cationiques par un mécanisme physique.

Par ailleurs, l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques du semi conducteur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a montré que la température maximale de calcination est de  $900^\circ\text{C}$  et que ce dernier est cristallisé dans la structure Pérovskite avec une symétrie tétragonale.

L'étude des effets des paramètres expérimentaux sur les solutions aqueuse en colorant, réalisé lors du traitement par biosorption a montré que :

- l'équilibre est atteint après 60 mn de contact;
- la vitesse d'agitation influe sur la rétention des colorants;
- le taux d'élimination de deux colorants atteint son maximum à pH 5,5 ;
- les isothermes de biosorption obtenues, concorde bien avec les modèle de Langmuir et de Sips pour chacun des colorants étudiés ;
- les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que la biosorption de la fuchsine basique sur les déchets des NF est de nature endothermique, par contre la thionine est de nature exothermique ;
- les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo-second ordre pour les deux colorants considérés. Par ailleurs, la similarité de l'évolution des constantes de vitesse de biosorption et de transfert de masse interne montre que la biosorption est contrôlée par un phénomène de diffusion intraparticulaire. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs élevées obtenues du coefficient de corrélation et constante de diffusion ( $K_W$  et D) ;

## Conclusion générale

---

Les résultats obtenus au cours de l'étude de la biosorption, ont montré que les rendements d'élimination des polluants est de 68 et 70% pour la fuchsine basique et la thionine respectivement. La photocatalyse hétérogène est impliquée par la suite afin de dégrader la totalité des polluants.

En effet, pour une concentration de 60mg/L en la thionine, la dégradation photocatalytique sur  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a montré un meilleur rendement sous l'irradiation solaire avec une dégradation de 94%. Par contre, un faible rendement est enregistré sous l'irradiation artificielle avec dégradation de 49%.

L'étude cinétique a montré que la dégradation photocatalytique de la thionine suit une cinétique du premier ordre.

Ces résultats ont montré la performance de la combinaison de deux procédés, la biosorption et la photocatalyse hétérogène en solution aqueuse irradié par les rayons solaires.

A l'issue de cette étude, nous proposons comme perspective :

- de tester l'efficacité de ce matériau sur des effluents réels ;
- d'envisager ce procédé en mode continue ;
- d'effectuer une évaluation technico-économique de ce procédé.

### Références bibliographiques

[1] Reid R., (1996), Go-green-a sound decision (part I), J. Soc. Dyers Color., 112- 103, University of California.

[2] Khalfouli A., (2012), Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, thèse de Doctorat; Université Mentouri de Constantine.

[3] Azari S., (2012), Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, thèse de Magister en Chimie de l'environnement; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

(4) Bouziani M., (2007), L'eau dans tous ses états, édition Dar EL-Gharb, Oran.

(5) Boeglin J-C., (2007), L'eau et l'industrie, Technique de l'Ingénieur, Réf, G1100, Paris.

[6] Bizani E., Fytianos K., Poulios I., Tsiridis V., (2006), Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, J. Hazardous Materials 136, 85-94.

[7] Edelahi M-C., (2004), Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, thèse de Doctorat; Université de Paris.

[8] Swamy J., (1998), The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, thèse de Doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March.

[9] Zawlotzki-guivarch E., (2004), Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat ; Université de Paris.

[10] Perrin R., pierre S-J., (1999), Chimie industrielle, 2eme édition, Paris.

[11] Perrin R., Scharff J-P., (1993), Chimie industrielle, 1 Masson, Paris.

- [12] Reffas A., (2010), Etude de L'adsorption de colorants organiques, rouge nylosan et bleu de méthylène, sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de Doctorat ; Université Mentouri Constantine.
- [13] Van der Zee F-P., (2002),"Anaerobic azo dye reduction". These de doctorat; Wageningen University, the Netherlands.
- [14] Zille.A., (2005), "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat; University do Minho Escola of Engenharia.
- [15] Stolte M., Vieth M., (2001), Acta Endosc. 31 (2) 125–130, Paris.
- [16] Moncada S., Palmer R-M., Higgs E.A., (1991), Pharmacol. Rev. 43 109–142.
- [17] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, Paris.
- [18] Knittel D., Schollmeyer E., (1996), Prevention of waterpollution in dyeing processes of synthetic textiles, *Eur. Water Pollut. Control.*, 6, 6-10, Germany.
- [19] Petek J., Glavic P., (1996), An integral approach to waste minimization in process industries, *Resour. Conser. Recycl.*, 17, 169- 88. University of Maribo, Slovenia.
- [20] Greene J.C., Baughman G.L., (1996), Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 23-30, University of Georgia, Athens
- [21] Little L.W., Chillingworth M.A., (1974), in Reports on selected dyes and their effect, American Dye Manufacturers Institute, New York,.
- [22] Hammami S., (2008), A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes: application to the depollution of industrial effluents, thèse de Doctorat; Université de Paris-Est et Tunis El Manar.

- [23] Clarke A.E., Anliker R., (1980), Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor., Springer-Verlag, Ber, University of Amsterdam.
- [24] Demirbas A., (2008), "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", Journal of Hazardous Materials 157, 220–229.
- [25] Baek M-H., Christianah Olakitan I., Se-Jin O., Kim D-S., (2010), Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, Journal of Hazardous Materials 176, 820–828.
- [26] Zhu B., Fan T., Zhang D., (2008), Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, Journal of Hazardous Materials vol. 153, 300–308.
- [27] Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R. A., (2007), Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, Chem. Eng. J., vol. 132, 299–309.
- [28] Sreejalekshmi K.G., Anoop Krishnan K., Anirudhan T.S., (2009), Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, Journal of Hazardous Materials 161, 1506–1513.
- [29] Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K, (2006), Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Dyes and Pigments 69, 210-223, Indian.
- [30] Tana G., Yuana H., Liub Y., Xiao D., (2010), Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, Journal of Hazardous Materials 174, 740–745.
- [31] Aksas H., (2012), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de Doctorat ; Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [32] Leonard A., Lauwerys R.R., (1980), Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 76(3), 227-239. University of Louvain, B-1200 Brussels

[33] Mancuso T.F., (1991), consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27\_31, 343-356.

[34] Gaboriaud R., (1998), Thermodynamique, Eléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique, Edition ellipses.

[35] Bouziane N., (2007), Elimination du 2 mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, thèse de Magister ; (INH) Boumerdes.

[36] Mekaoui M., (2001), Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état, Université Mentouri de Constantine.

[37] Rachidi M. H., (1994), Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA, Maroc

[38] El Azzouzi M., (1999), Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état, Université Mohammed V – Agdal, Faculté des Sciences, Rabat.

[39] El Madani M., (2004), Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état, Université Mohammed V – Agdal, Faculté des Sciences, Rabat.

[40] Chitour E., (1992), "physico-chimie des surfaces", volume II, Edition OPU, Algérie.

[41] Khan S.U., (1980), Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 Elsevier, New York.

[42] Senesi N., Chen Y., Senesi N., Chen Y., In: Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin U. Yaron B., (1989), Interaction of toxic chemicals with humic substances in Toxic Organic in porous Media, Editors, Springer-Verlag, Berlin, 37–90.

[43] Desjardins R., (1990), Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup> édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.

[44] Yahyaoui N., 2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Thèse de Magiste,UMMT-O.

[45] Brunauer S., Deming L.S., Dewing W.S., Teller E., (1940), Fundamentals of Adsorption J.Am. chem. Soc. 62 1723.

[46]Desjardins R., 1997,Le traitement des eaux,2<sup>ème</sup> Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal,.

[47]Langmuir.I, (1918), the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,J.Am.Chem. Soc. 40 1361-1367.

[48] Ho Y. S., Porter J. F., Mckay G., (2001), Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems,Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear,Water Bay, Kowloon, Hong Kong, SAR China.

[49] Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., Ismadji S.,( 2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies,Journal of Hazardous Materials, 162(2-3), 616–645.

[50] Anirudhan T.S.,Jalajamony S.,Suchithra P.S.,(2009),Improved performance of a cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions colloids and surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects 335 107-113.India

[51] Redlich O., Peterson D.L., (1959), A useful adsorption isotherm, J. Phys. Chem. 63, 1024–1029,California.

[52] Kumar K. V., Sivanesan S., (2005), Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 288–292.

[53] Ghaee, A., Shariaty-Niassar M., Barzin J., Zarghan A., (2012), Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study, *Applied Surface Science*, 258(19), 7732–7743, Tehran, Iran.

[54] Ait-Ouaissa Y., (2008), Elimination du chrome (VI) par adsorption sur résine échangeuses d'ions, Thèse de Magister en génie des procédés, USTHB.

[55] Sphan H., Schlunder U., (1975), The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch tests. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chemical Engineering Science*, 30, 529-537. Universität Karlsruhe (TH), Deutschland (BRD)

[56] Morris J.C., Weber W.J., (1962), Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption in : *Advances in water pollution research*. Pergamon Press, New York, 2, 231-366.

[57] Lagergren S., (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, k. *Sven Vetenskapsakad. Handl.* 24 1-39.

[58] Ho Y S., McKay G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemical*, vol.34, pp.451-465, China.

[59] Urano K., Tachikawa H., (1991), Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. *Engineering Chemical Research*, American 30, 1897-1899.

[60] Weber, W.J., Morris, J.C., (1963), Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, American, Soc, Civ, Eng*, 89, 31-63.

[61] Sarkara M., Acharya P.M., Bhattacharya B., (2003 ), Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water From Diffusion and Activation Energy Parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 266, N°1, 28 – 32.

[62] Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Mishra I.M., (2006), Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Chemical Engineering, Indian, Vol. 272, N°1-2, 89 – 104.

[63] Vermeulen T., Hall K R., Eggleton L C., Acrivos A., (1966), Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212-223.

[64] CRANK J., (1975), *The mathematics of diffusion*, 2nd ed, Clarendon Press, Oxford,.

[65] Elwakeel K.Z., (2009), Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins, *J. Hazard. Mater.*

[66] Tellinghuisen J., (2006) ,Van't Hoff analysis of  $K_0(T)$ : how good or bad? *Biophys. Chem*, United States, 120 114–120.

[67] Donia A.M., Atia A.A., Elwakeel K.Z., (2008), Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaldehyde, *J. Hazard. Mater.* 151372–379.

[68] Chiou M.S., Li H.Y., (2003), Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, Taiwan, *Chemosphere* 50 1095–1105.

[69] Chaguetmi S., (2014), Etude photocatalytique et photoélectrochimique des nanofibres de TiO<sub>2</sub> supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS, Thèse de doctorat ; Université de constantine 1.

[70] Herrmann J.M., (1999), Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, France, *Catalysis Today* 53115-129.

[71] Bun H., Percherancier J.P., Pouyet B., (1995), Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, Vol. 16.

[72] Ohmori A., Shoyama H., (2000), Matsusaka S., Ohashi K., Moriya K., Li C. J., Proceedings of the 1<sup>st</sup> international Thermal Spray, Osaka University, 317.

[73] Athéba G- P, (2009), Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : Conception et réalisation du procédé, Thèse de Doctorat ; Université Paul Verlaine, Metz.

[74] Hoang L.V., (2009), Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, thèse de doctorat ; ESIP – Poitiers, France

[75] Bennani Karim A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoub A., (2010), Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay, Journal of Water Science, Université Cadi Ayyad, vol. 23, n° 4, 375-388.

[76] Dezhampah H, Mohammad-khah A, Aghajani N, (2013), Equilibre and thermodynamic studies of thionine adsorption from aqueous solution onto rice husk, Section B-Research Paper, University of Guilan P.O. Box 1914, Iran, 710.

[77] Bayramoglu G., Altintas B., Yakup Arica M., (2009), Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, Ankara, Chemical Engineering Journal 152 339–346.

[78] Moussavi G., Khosravi R., (2011), The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste, University, Tehran, Iran, Chemical engineering research and design 8 92182–2189.

[79] Arunarani A., Chandran P., Ranganathan B.V., Vasanthi N.S., Sudheer Khan S., (2013), Bioremoval of Basic Violet 3 and Acid Blue 93 by *Pseudomonas putida* And its adsorption isotherms and kinetics, University, Thanjavur – 613 401, India, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 102 379–38.

[80] Hao Y-f, Yan L-g., Yu H-q, Yang K., Yu S-j, Shan R-r., Du B., (2014), Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite, Journal of Molecular Liquids 202–207.

- [81] Gupta V.K., Mittal A., Gajbe V., Mittal J., (2008), Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science* 31930–39.
- [82] Kim S Y., Jin M R., Chung C H., Yun Y-S., Jahng K Y., Yu K-Y., (2014), Biosorption of cationic basic dye and cadmium by the novel biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 strain, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 118 I 5 489-606.
- [83] Kabbout R., Taha S., (2014), Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials, University, Tripoli,+961, Lebanon, ScienceDirect, *Physics Procedia* 55 437 – 444.
- [84] Khataee A.R. , Vafaei, F., Jannatkah M., ( 2013), Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, University of Tabriz, Tabriz, Iran, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 83, 33–40.
- [85] Li S-q, Zhou P-j, Zhang W-s, Chen S, Peng H, (2014), Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation, *Journal of Alloys and Compounds* 616 227–234.
- [86] Soltani N., Saion E., Mahmood Mat Yunus W., Navasery M., Bahmanrokh G., Erfani M., Reza Z M., Gharibshahi E., (2013), Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles, *Solar Energy* 97 147–154.
- [87] Hamane D., Arous O., Kaouah F., Trari M., Kerdjoudj H., Bendjama Z., (2014), Adsorption/photo-electrodialysis combination system for  $Pb^{2+}$  removal using bentonite/membrane/semiconductor, Algeria, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 30 3030.
- [88] Borhan A-I., Samoila P., Hulea Vasile., Jordan A-R., Palamaru M-N., (2014), Photocatalytic activity of spinel  $ZnFe_{2x}Cr_xO_4$  nanoparticles on removal Orange I azo dye from aqueous solution, Taiwan, *Chemical Engineers* 45 1655–1660.

- [89] Ocho-Anin Atchibri L., Atcho O., Kouakou B., Keli J.,(2008), La graine d'hévéa appauvrie en acide cyanhydrique par la méthode de triple séchage offre un tourteau propre à la consommation de la poule pondeuse, E.I.S.M.V. de Dakar, Abidjan.
- [90] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, (2001), Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, Spain, J, Chem, Technol, Biotechnol, 76 (12), 1209-1215.
- 91) Boulkrah H, (2008), Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Thèse de Magister, Université SKIKDA, Chimie de l'environnement.
- [92] Boumaza S., Kaouah F., Omeiri S., Trari M., Bendjama Z., (2013), Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode, Algeria, Springer Science Res Chem Intermed DOI 10.1007/s11164-013-1351-5.
- [93] Chowdhury S., Saha P., (2010), Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Chem. Eng. J. 164 168–177.
- [94] Ma B., Agblevor F- A., (2014), Polarity-based separation and chemical characterization of fast pyrolysis bio-oil from poultry litter, biomass and bioenergy 64 337.
- [95] Awwad A-M., Salem N-M., (2014), Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves, Journal of Saudi Chemical Society 18, 486–493.
- [96] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., (2007), Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus* An agricultural waste, Environmental Science and Engineering, University Haryana, India, 655.
- [97] Saha P., Chowdhury S., Gupta S., Kumar I., (2010), Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin, Chemical Engineering Journal, Mahatma Gandhi, P 878-879.
- [98] Aksu Z, (2005), Ion of biosorption for the removal of organic pollutants, Application review, Process Biochem, Turkey, 40 997–1026,

- [99] Foo K. Y., Hameed B. H., (2010), Insights into the modeling of adsorption isotherm systems , Malaysia, *Chemical Engineering Journal* 156 2–10.
- [100] EL Hamidi A., (2013), Etude de l'interaction du cuivre (II) avec le phosphate de calcium dihydrate  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  : Application à la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, Maroc.
- [101] Ahmad R., (2005) ,Sawdust., Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions, Pakistan, Vol. 163, N°1-4, pp. 169 – 183.
- [102] Agrawal A., Sahu K.K., (2006), Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°2, pp. 915 – 924.
- [103] Lei L., Li X., Zhang X., (2008), Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite 'Separation and Purification Technology 58 359–366, 2008
- [104] Tang W.Z., Zhang Z., An H., Quintana M.O. and Torres D.F., (1997),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions, *Environ. Technol.* 18 1-12, USA
- [105] Benaissa A., (2011), Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine

## Annexe I

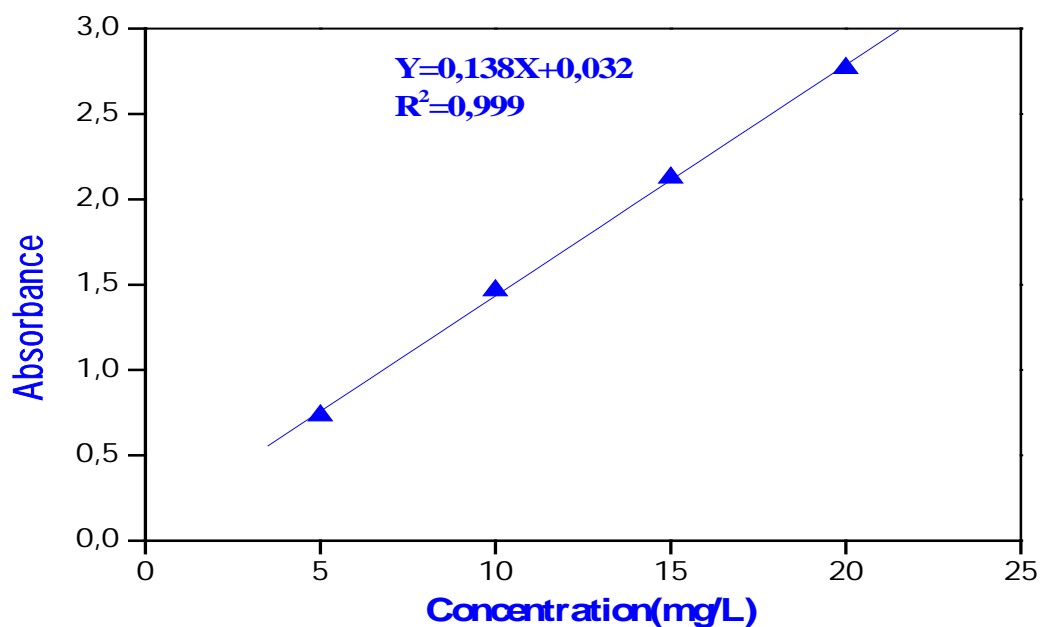
### A.I.1 Préparation de la solution mère et étalons

Peser 1g de colorant, puis le faire dissoudre avec un peu d'eau distillée ensuite ajuster à 1litre. Les solutions filles étalons sont préparées à partir de la solution mère par dilution.

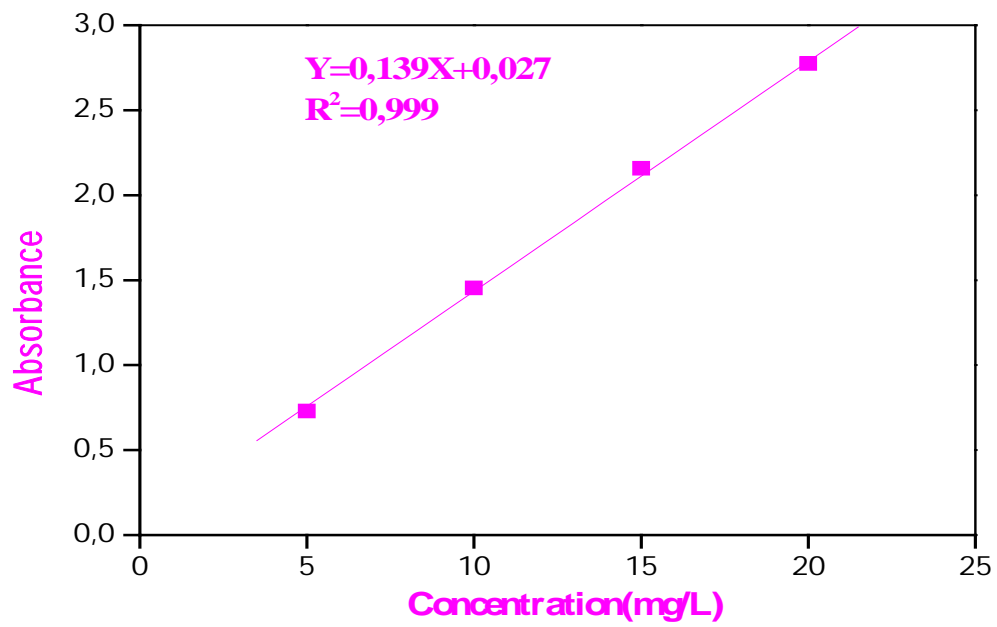
### A.I.2 Etablissement des courbes d'étalonnages

Afin de déterminer le domaine de linéarité de l'absorbance des colorants, Une série de solutions de concentrations 5, 10, 15 et 20mg/L a été préparée et analysée par spectrophotométrie UV-visible pour vérifier la loi de Beer Lambert.

Les résultats de l'analyse des solutions nous ont permis de tracer les courbes d'étalonnages représentées sur la figure 1 et 2.



**Figure A.1** : Courbe d'étalonnage de la thionine à 598nm



**Figure A.2 :** Courbe d'étalonnage de la fuchsine à 547nm

## Annexe II

### A.II Les propriétés physiques du biosorbant

#### A.II.1 Masses volumiques sèche et humide

Pour déterminer la masse volumique des noyaux de nêfle, nous utilisons du méthanol pour le calcul de  $\rho$  sèche et l'eau distillée pour le  $\rho$  humide en appliquant la formule suivant:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - (m_3 - m_2) - m_1) \left(\frac{1}{\rho_f}\right)} \quad (1)$$

$m_1$ : La masse du pycnomètre vide

$m_2$ : La masse du pycnomètre + une certaine quantité du matériau

$m_3$ : La masse du pycnomètre + masse du matériau + masse du liquide (eau ou méthanol)

$m_4$ : La masse du pycnomètre rempli de liquide

$\rho_f$ : masse volumique de l'eau ou du méthanol.

$\rho_{\text{méthanol}} = 0,792 \text{ g/cm}^3$  à  $T=22^\circ\text{C}$ , tiré de Rignady J. (1996), Nomenclature des composées organiques. Constantes physico-chimiques, Tech. Ing. K2, p 250.

$\rho_{\text{eau}}$  est calculé en utilisant la formule suivante:

$$\rho_{\text{eau}} = 4,03 \cdot 10^{-5} - 7,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,65 \cdot 10^3 T^3 + 1000, \text{ à } T=22^\circ\text{C}, \rho_{\text{eau}} = 0,998 \text{ g/cm}^3$$

#### A.II.2 Densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée. Cette méthode consiste à peser une éprouvette préalablement lavée et séchée, Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et d'éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. Puis, la remplir avec le solide jusqu' à 10 mL. Ensuite, la repesée.

La relation suivante permet la détermination de la densité apparente.

$$D_1 = (P_1 - P_0)/10 \quad (2)$$

$P_1$ : Le poids de l'éprouvette remplie

$P_0$ : Le poids de l'éprouvette vide

### A.II.3 Humidité

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide.

L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophilie de ce solide.

Une quantité de 5g de biosorbant est séché dans une étuve réglée à 105°C jusqu'à ce que son poids demeure constant. Puis peser l'échantillon séché

La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour le biosorbant.

$$H \% = [(P_1 - P_2 / P_1] 100 \quad (3)$$

$P_1$  : Le poids du creuset rempli, avant séchage en (g)

$P_2$  : Le poids du creuset rempli, après séchage, en (g)

### A.II.4 Porosité

La porosité est due à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides. Elle est définie comme étant le rapport du volume vide  $V_1$  au volume total  $V_T$ .

Pour mesurer la porosité  $e$ , il faut prendre une éprouvette de 10 ml, la remplir de biosorbant jusqu'à un volume  $V_2$  correspondant à une masse  $M_1$  et ajouter du méthanol jusqu'à un volume  $V_T$  correspondant à une masse  $M_2$ . La porosité  $e$  est donnée par la relation suivante:

$$e = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{r_m} - V_2}{V_T} \quad (4)$$

$V_1$  : Volume du vide ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$  : Volume du solide ( $\text{cm}^3$ )

$V_T$  : Volume total ( $\text{cm}^3$ )

$r_m$  : Masse volumique du méthanol ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### A.II.5 Densité réelle

La densité réelle est déterminée en mettant l'adsorbant dans une étuve à 50°C, pour le déshydrater, une quantité  $M_0$  est mise dans un pycnomètre taré qui va être rempli de méthanol et ensuite pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol permet d'accéder au poids d'adsorbant utilisé et connaissant le volume du pycnomètre, la densité réelle  $d_r$  est déduite à partir de la relation suivante:

$$d_r = \frac{M_0 r_m}{(P_2 - P_1)r} \quad (5)$$

Avec :

$P_1$  : Poids du méthanol à ajouter pour remplir le pycnomètre (g)

$P_2$  : Poids du méthanol remplissant le pycnomètre (g)

$r_m$  : Masse volumique du méthanol ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$r$  : Masse volumique de l'eau ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### A.II.6 Volume poreux total

Le volume poreux total VPT est déterminé à partir de la densité apparente  $D_1$  de l'adsorbant et de la densité réelle  $d_r$  par la relation suivante:

$$\text{VPT} = \left[ \frac{1}{D_1} - \frac{1}{d_r} \right] \frac{1}{\rho_{\text{m éthanol}}} \quad (6)$$

---

### Annexe III

Bibliographic data

*Phase classification*

Name Strontium Iron Oxide

Formula  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Pearson symbol oI36

I/Ic 4.88

Reference , "A neutron diffraction study of the temperature dependence of

$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  Calculated from

ICSD using POWD-12++ 34, 303 (1999)

Crystal structure

*Published crystallographic data*

Space group Ibmm (74)

Crystal system orthorhombic (Perovskite)

Cell parameters  $a=5.6688 \text{ \AA}$   $b=15.5775 \text{ \AA}$   $c=5.5253 \text{ \AA}$

Cell volume  $487.92 \text{ \AA}^3$

Z 4

*Physical Properties*

Calc. density  $4.994 \text{ g/cm}^3$

*Remarks*

Article Title

A neutron diffraction study of the temperature dependence of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Additional pattern

See PDF 01-070-0836.

ICSD collection

code

088994

Temperature factor

ITF

Remark from

ICSD/CSD

REM TEM Mentioned.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)