

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE

Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

En Génie des Procédés
Spécialité : Génie de l'environnement

Par : Samira TEBANI

THEME

**ELIMINATION DES COLORANTS PAR BIOSORPTION ET
PHOTODEGRADATION DANS UN REACTEUR AGITE**

Soutenu publiquement le :30 / 06 /2012, devant le jury composé de :

Mme H.MOGHRANI	Maitre de conférences/A à USTHB	Présidente
Mme R. MAACHI	Professeur à l'USTHB	Directrice de mémoire
Mme N.YEDDOU	Maitre de conférences/A à USTHB	Examinatrice
Mr N. NASRALLAH	Maitre de conférences/A à USTHB	Examinateur

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire

De

ma grande mère paternelle et ma grande mère maternelle

Mes parents

Mes frères

Mes nièces et neveux

Mes belles sœurs

À

tout ce qui me sont chers

Remerciement

*Nous remercions avant tout **Dieu** de nous avoir donné la volonté et la santé pour réaliser ce modeste travail.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie de la Réaction de la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) sous la direction de Madame le Professeur R. MAACHI. Je tiens à la remercier vivement pour la confiance qu'elle m'a témoignée en proposant ce sujet, son expérience scientifique, son apport moral et à lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude pour avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation de ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à messieurs A.CHERGUI et Y.HADDAD maitres de conférence à l'USTHB de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour la confiance et l'aide qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à Madame H.MOGHRANI pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie vivement Madame N. YEDDOU et N. NESRALLAH de m'avoir fait l'honneur d'examiner et de lire ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le professeur M. TRARI pour tout l'aide constante, ses précieux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame C.LACHMET pour son aide et soutien moral et les encouragements qu'elle a su m'apporter.

Je tiens à remercier également Madame F.KAOUA maitre de conférence pour son aide et ses précieux conseils.

Mes remerciements vont également F.MADJANE et L.BRAHMI pour leur aide qu'ils m'ont apporté ; qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié la plus sincère.

Mes remerciements vont également à B.RAZIKA pour l'aide qu'elle m'a apporté ; qu'elle sache que je lui témoigne ma profonde gratitude et sympathie.

Je tiens à remercier mon frère NADIR pour l'aide qu'il m'a apporté toute au long de mes études.

Un grand merci à L.MALIKA, A.AKILA, A. YASMINE et KHADIDJA.

Mes remerciements vont à S.GUIRAK le responsable de la bibliothèque de l'école polytechnique pour tout son aide, qu'il sache que je lui témoigne ma profonde gratitude et toute ma sympathie.

SOMMAIRE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS, L'ADSORPTION ET LA PHOTODEGRADATION

CHAPITRE I. LES COLORANTS

	Pages
I. Généralités sur les colorants alimentaires	02
I.1 Classifications des colorant.....	03
I.1.1 Les colorants naturels	03
I.1.2 Les colorants synthétiques	05
a- Classification chimique	05
b- Classification tinctoriale.....	06
I.1.3 Les colorants minéraux.....	08
I.2 Toxicité des colorants	09
I.2.1 Classification des colorants d'après leur toxicité	09
I.3 Méthodes d'élimination des colorants	09
I.3.1 Méthodes biologique.....	09
I.3.2 Méthodes physique.....	10
I.3.3. Méthodes chimiques.....	11
I.3.4 l'adsorption	12
I.3.5 Les techniques d'oxydation avancée.....	12
I.3.5 Les techniques d'oxydation avancée.....	12

CHAPITRE II. L'ADSORPTION

II.1 Introduction	13
II.1.1 L'adsorption physique	13
II.1.2 L'adsorption chimique	13
II.1.3 Facteurs influençant l'adsorption	13
II.1.4 Description du mécanisme d'adsorption	14
II.2. L'adsorbant	15
II.2.1 structure poreuse.....	15
II.3 Isothermes d'adsorption.....	15
II.3.1 Isotherme de Freundlich	18
II.3.2. Isotherme de Langmuir	18

II.3.3 Isotherme de Tempkin	19
II.3.4 Isotherme de Dubinin – Raduskevich.....	20
II.3.5 Isotherme de Redlich-peterson	21
II.3.6 Isotherme de Sips	21
II.4. Cinétique d’adsorption	21
II.4.1. Modèle du pseudo premier ordre	21
II.4.2. Modèle du pseudo second ordre	22
II.4.3. Le modèle d’Elovich	22
II.4.4 Cinétique de biosorption contrôlée par la diffusion externe.....	23
II.4.5. Modèle de transfert de matière intraparticulaire	23
II.4.6 Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire.....	24
II.5. Etude thermodynamique de l’adsorption.....	25
II.5.1 Calcul de l’énergie d’activation	25
II.5.2 Calcul de quelques grandeurs thermodynamiques	26
II.6 Travaux antérieurs sur l’adsorption des colorants	27

CHAPITRE III. LA PHOTODEGRADATION

III.1. Introduction.....	30
III. 2. Théorie des semi-conducteurs	31
III.2. 1Théorie de la bande	31
III.2. 2 Type de matériaux	32
III.3. Types de catalyse	33
III.3.1. Catalyse homogène	33
III.3.2 Catalyse hétérogène	34
III. 4. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	35
III. 5. Applications spécifiques à la photocatalyse	35
III.6. Modèle cinétique de la photocatalyse.....	36
III.7. Travaux antérieurs.....	36

ETUDE D'ELIMINATION DES COLORANTS PAR L'ADSORPTION ET LA PHOTODEGRADATION

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE A : Adsorption	38
IV.1 Introduction.....	38
IV. 2 Définition et origine des biosorbants.....	38
IV.3 Matériel et méthodes	38
IV.3.1Echantillonnage.....	38
I.V.3.1.1 Les colorants.....	38
IV.3.2.2 La préparation du biosorbant.....	40
IV 3.3 Caractérisation de la biomasse	40
a. La microscopie électronique à balayage (MEB)	40
b. L'absorption de l'infrarouge	42
c. Fluorescence des rayons X.....	46
d. Surface spécifique	47
e. Mesure du point de charge nulle (PZC)	47
IV.4 Modes opératoire	48
IV.4. Résultats et discussion.....	50
IV 4.1 Etude paramétrique de l'adsorption	50
a. Effet du temps de contact.....	50
b. Effet du pH de la solution.....	51
c. Effet de la masse d'adsorbant	52
d. Effet de la vitesse d'agitation	53
e. Effet de la température	54
f. Effet de la concentration initiale en colorant	54
IV.4.2 Conclusion.....	55
IV 4.3 Etude de l'équilibre d'adsorption	56
IV 4.3.1 Isothermes d'adsorption	56
- Isothermes d'adsorption non linéaire et linéaires à deux paramètres	57
- Isothermes d'adsorption non linéaire à trois paramètres	64
IV.4.3.2 Conclusion.....	65
b) Modélisation de la cinétique d'adsorption	65

- Modèle du pseudo premier ordre	65
- Modèle du pseudo second ordre.....	68
- Le modèle d'Elovich	72
- Modèle de transfert de matière intra particulaire	75
- Détermination du coefficient de diffusion intragranulaire.....	79
IV.4.5 Conclusion.....	82
IV.4.6 Etude thermodynamique	83
- Calcul de l'énergie d'activation	83
- Energie libre, enthalpie et entropie	83
IV.4.7 Conclusion.....	84
PARTIE V.2 .La photocatalyse	86
V.1 Choix du catalyseur.....	86
V.2 Synthèse des matériaux semi-conducteurs	87
V.2.1 Mode opératoire de la synthèse du matériau CuFe_2O_4 (type spinelle)	87
V.3 Mode opératoire de la synthèse de ZnO	88
V.3.1 Techniques de caractérisation des matériaux	88
V.1. Diffraction X de CuFe_2O_4	88
V. V.3.1.2 Diffraction X de ZnO	89
V.3.1.3 Point de charges nulles pH_{PZC}	90
V 2.1 Etude paramétrique de la photocatalyse.....	91
a. Détermination du temps de contact	91
b. Effet du pH	91
c. Effet de la masse du semi-conducteur	92
d. Effet de la concentration	93
V.3.3Conclusion.....	94
Conclusion générale	95
Référence bibliographique	
Annexe	

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Pages

CHAPITRE II. L'ADSORPTION

Figure II. 1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	14
Figure II. 2 : Classification des isothermes d'adsorption.	17

CHAPITRE III. LA PHOTODEGRADATION

Figure III. 1 : L'excitation d'un électron de la bande de valence, laissant un trou libre....	30
Figure III. 2 : Résistivité des différents matériaux.....	31
Figure III. 3 : Bandes énergétiques d'un semi-conducteur.....	32
Figure III. 4 : Tableau de Mendeleïev.....	32
Figure III. 5 : Différents types de matériaux.....	33
Figure III. 6 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	35

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE A : Adsorption

Figure IV.1 : Formule chimique du colorant : Le rouge ponceau.....	39
Figure IV.2 : Formule chimique du colorant : Le jaune Tartrazine.....	39
Figure IV.3 : Figuier sauvage.....	40
Figure IV.4 : Visualisation de la biomasse par microscopie électronique à balayage avant adsorption.....	41
Figure IV.5 : Visualisation de la biomasse par microscopie électronique à balayage après adsorption sur le colorant rouge ponceau.....	41
Figure IV.6 : Visualisation de la biomasse par microscopie électronique à balayage après adsorption sur le colorant jaune Tartrazine.....	42
Figure IV.7: Spectre infrarouge des figes.....	43
Figure IV.8 : Spectre infrarouge du colorant rouge ponceau.....	43
Figure IV.9: Spectre infrarouge du colorant rouge ponceau et la biomasse.....	44
Figure IV.10 : Spectre infrarouge du colorant jaune Tartrazine.....	44
Figure IV.11 : Spectre infrarouge du colorant jaune Tartrazine et la biomasse.....	44
Figure IV.12 : Détermination du point de charge nulle de la biomasse.....	48
Figure IV.13 : Dispositif expérimental de la biosorption.....	49
Figure IV.14 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine en fonction du temps de contact.....	51
Figure IV.15 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau et jaune	

Tartrazine en fonction du pH.....	52
Figure IV.16 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine en fonction de la masse de biosorbant.....	53
Figure IV.17 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine en fonction de la vitesse d'agitation.....	53
Figure IV.18 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine en fonction de la température.....	53
Figure IV.19 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine en fonction de la concentration initiale.....	55
Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption du rouge ponceau sur la biomasse.....	56
Figure IV.21 : Isothermes d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse.....	57
Figure IV.22 : Modélisation de l'isotherme de biosorption linéaire du rouge ponceau sur la biomasse.....	58
Figure IV.23 : Modélisation de l'isotherme de biosorption linéaire du jaune Tartrazine sur la biomasse.....	58
Figure IV.24 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du rouge ponceau 4R sur biomasse. ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$ et $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$).....	59
Figure IV.25 : Isotherme de Tempkin d'adsorption du rouge ponceau 4R sur la biomasse. ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$ et $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$).....	59
Figure IV.26 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$).....	60
Figure IV.27 : Isotherme de Temkin d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$).....	60
Figure IV.28 : Isotherme de Dubinin – Raduskevich d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$).....	61
Figure IV.29 : Modélisation de l'isotherme de biosorption non linéaire du rouge ponceau sur la biomasse.....	63
Figure V.30 : Modélisation de l'isotherme de biosorption non linéaire du jaune Tartrazine sur la biomasse.....	63
Figure IV.31 : Cinétique du pseudo premier ordre du colorant rouge ponceau à différentes températures ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 1.5$, $S/L = 1 \text{ g/L}$).....	66
Figure IV.32 : Cinétique du pseudo premier ordre du colorant rouge ponceau à différentes concentrations ($T = 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 1.5$, $S/L = 1 \text{ g/L}$).....	67
Figure IV.33 : Cinétique du pseudo premier ordre du colorant jaune Tartrazine à différentes températures ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g/L}$).....	67
Figure IV.34 : Cinétique du pseudo premier ordre du colorant jaune Tartrazine à différentes	

concentrations (T=20°C ; pH =2, S/L= 1g/L).....	68
Figure IV.35 : Cinétique du pseudo second ordre du colorant rouge ponceau à différentes Concentrations (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =1.5, S/L= 1g/L).....	69
Figure IV.36 : Cinétique du pseudo second ordre du colorant rouge ponceau à différentes températures (T= 20°C ; pH =1.5, S/L= 1g/L).....	70
Figure IV.37 : Cinétique du pseudo second ordre du colorant jaune Tartrazine à différentes concentrations (T=20°C ; pH =2, S/L= 1g/L).....	71
Figure IV.38 : Cinétique du pseudo second ordre du colorant jaune Tartrazine à différentes températures (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =2, S/L= 1g/L).....	71
Figure IV.39 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du colorant rouge ponceau à différentes températures (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =1.5, S/L= 1g/L).....	72
Figure IV.40 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du colorant rouge ponceau à différentes concentrations (T= 20°C ; pH =1.5, S/L= 1g/L).....	73
Figure IV.41 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du colorant jaune Tartrazine à différentes températures (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =2, S/L= 1g/L).....	73
Figure IV.42 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du colorant jaune Tartrazine à différentes concentrations (T=20°C ; pH =2, S/L= 1g/L).....	74
Figure IV.43 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du rouge ponceau à différentes températures (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =1.5, S/L= 1g/L).....	78
Figure IV.44 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du rouge ponceau à différentes concentrations (T= 20°C ; pH =1.5, S/L= 1g/L).....	78
Figure IV.45 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du jaune Tatrazine à différentes températures (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =2, S/L= 1g/L).....	79
Figure IV.46 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du jaune Tatrazine à différentes concentrations (T=20°C ; pH =2, S/L= 1g/L).....	79
Figure IV.47 : Modèle de diffusion pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes à température (C = 45 mg L ⁻¹ ; pH =1,5, S/L= 1g/L).....	81
Figure IV.48 : Modèle de diffusion pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes concentrations (T= 20°C; pH =1,5, S/L= 1g/L).....	82
Figure IV.49 : Modèle de diffusion pour l'adsorption du jaune Tartrazine à différentes températures (C = 45 mg l ⁻¹ ; pH =2, S/L= 1g/L).....	82
Figure IV.50 : Modèle de diffusion pour le jaune Tartrazine à différentes Concentrations (T= 20°C; pH =2, S/L= 1g/L).....	83
Figure IV.51 : Variation de la constante cinétique en fonction de la température.....	85
Figure IV.52 : Variation de ln (k _c) en fonction de $\frac{1}{T}$	87

PARTIE V.2 .La photocatalyse

Figure V.1 :	Dispositif expérimental de la photocatalyse.....	89
Figure V.2 :	Spectre de diffraction-X de CuFe_2O_4	91
Figure V.3 :	Spectre de diffraction-X de ZnO	92
Figure V.4 :	Détermination du point de charges nulles du CuFe_2O_4	92
Figure V.5 :	Evolution du rendement de dégradation photo-catalytique de rouge ponceau en fonction du temps de contact.....	93
Figure V.6:	Evolution du rendement de la photodégradation du rouge ponceau en fonction du pH.....	94
Figure V.7 :	Evolution du rendement de dégradation photo-catalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction de la masse du semi-conducteur.....	94
Figure V.8 :	Evolution du rendement de dégradation photo-catalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction de la masse $m = 0.05\text{g CuFe}_2\text{O}_4 + 0.05\text{g ZnO}$ et $m = 0.05\text{g CuFe}_2\text{O}_4 + 0.008\text{g ZnO}$ pH=3.....	95
Figure V.9 :	Evolution du rendement de dégradation photo-catalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction de la concentration initiale du colorant.....	96

LISTE DES TABLEAUX

	Pages
Tableau I.1. Les colorants selon les deux types de classification	05
Tableau I.2. Liste de quelques colorants minéraux.....	08
Tableau IV.1. Caractéristique du rouge ponceau et du jaune Tartrazine.....	40
Tableau IV.2. Composition chimique des figues.....	47
Tableau IV.3. Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption linéaire pour le rouge Ponceau.....	62
Tableau IV.4. Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption linéaire pour le jaune Tartrazine.....	63
Tableau IV.5. Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption non linéaire pour le rouge Ponceau.....	65
Tableau IV.6. Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption non linéaire pour le jaune Tartrazine.....	65
Tableau IV.7. Constantes de la cinétique du premier ordre d'adsorption pour le rouge ponceau	66
Tableau IV.8. Constantes de la cinétique du premier ordre d'adsorption pour le jaune Tartrazine.....	69
Tableau IV.9. Constantes de la cinétique du second ordre d'adsorption pour le rouge Ponceau.....	71
Tableau IV.10. Constantes de la cinétique du second ordre d'adsorption pour le jaune Tartrazine.....	73
Tableau IV.11. Paramètres du modèle d'Elovich d'adsorption pour le rouge ponceau.....	75
Tableau IV.12. Paramètres du modèle d'Elovich d'adsorption pour le jaune Tartrazine.....	75
Tableau IV.13. Les constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge ponceau.....	79
Tableau IV.14. Les constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Jaune Tartrazine.....	79
Tableau IV.15. Coefficient de diffusion pour l'adsorption du rouge ponceau.....	82
Tableau IV.16. Coefficient de diffusion pour l'adsorption du jaune Tartrazine.....	83
Tableau IV.17. Paramètres thermodynamique de l'adsorption du rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine.....	85

NOMENCLATURE

- A : Paramètre de l'isotherme de Redlich- Peterson
- A_T : constante de l'isotherme Temkin
- B : Paramètre de l'isotherme de Redlich- Peterson
- b : Constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)
- B_C : bande de conduction
- B_v : bande de valence
- C_0 : Concentration initiale en soluté dans la phase liquide (mg.L^{-1}).
- C_e : Concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})
- D : coefficient de déviation
- E_a : Energie d'activation (kJ mol^{-1})
- $h\nu$: photon de lumiere
- K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
- k_1 : Constante cinétique de biosorption de pseudo-premier ordre (min^{-1})
- k_2 : Constante cinétique de biosorption de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
- k_c : constante de distribution de la biosorption, définit par l'équation : $k_c = \frac{C_{\text{ads}}}{C_e}$
- m : Masse du biosorbant (g)
- n : constante de Freundlich
- q_e : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse du biosorbant à l'équilibre (mg g^{-1})
- q_t : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse du biosorbant à l'instant t (mg g^{-1})
- q_m : Capacité maximale de biosorption (mg g^{-1})
- R_L : Constante adimensionnelle
- R : Constante des gaz parfaits ($=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- S/L : Masse de la biomasse par le volume de solution (g L^{-1}).
- t : temps (mn)
- T : Température (K)
- V : volume de la solution (L)
- ΔG° : l'enthalpie libre (appelée également fonction de Gibbs) (kJ mol^{-1}).
- ΔH° : Enthalpie apparente de biosorption (kJ mol^{-1}).
- ΔS° : Entropie apparente de biosorption ($\text{Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) .
- α_e : constante d'Elovich
- β_e : constante d'Elovich

β : Facteur d'hétérogénéité

CEE : Communauté économique européenne

DJA : Dose journalière admissible

E : Europe

IR : Infra rouge

JECFA: joint expert committee on food additives

MEB : Microscopie électronique à balayage

PZC : point de charge nulle (point of zéro charge)

PZNPC : point of zero net proton charge

TOA : Techniques d'Oxydation Avancées

UICPA : Union internationale de chimie pure et appliqué

Résumé

Résumé

L'adsorption des colorants alimentaires le rouge Ponceau et le jaune Tartrazine a été étudiée sur les figues. L'équilibre d'adsorption a été déterminé par l'application de plusieurs modèles. Les résultats obtenus montrent que l'état d'équilibre est bien représenté par l'isotherme de Langmuir pour le rouge Ponceau et l'isotherme de Dubinin Raduskevich pour le jaune Tartrazine ainsi que les isothermes à trois paramètres. Les paramètres sont calculés par régressions non- linéaire et linéaire. La capacité maximale de fixation dépend fortement de la valeur du pH du milieu. L'influence de la masse des figues, la concentration initiale du colorant, la vitesse d'agitation et la température. La cinétique d'adsorption des deux colorants a été mesurée dans un réacteur agité. Les résultats expérimentaux ont été interprétés sur la base de plusieurs modèles cinétiques. L'analyse des modèles cinétiques appliqués montre que le processus d'adsorption des deux colorants fait intervenir les deux étapes: le transfert de masse externe et le transfert de masse interne. Les paramètres thermodynamiques ont été évalués. L'adsorption du colorant rouge Ponceau est endothermique et exothermique pour le jaune Tartrazine. La dégradation photocatalytique est favorable à pH= 3 pour une masse de CuFe₂O₄/ZnO de (0.05, 0.008) g/100 ml de solution à traiter. L'équilibre de la photodégradation est atteint pendant 300 minutes.

Abstract

This study investigates the adsorption of food coloring both red Poppy(Culvert) and yellow Tartrazine. The balance adsorption was determined by the application of several models. Indeed according to our results we notice that the balance state of the red Poppy(Culvert) is well represented by Langmuir isotherm however the yellow Tartrazine fits suitably the Dubinin Raduskevich isotherm as well as the three parameters which are calculated by regressives functions. Furthermore, the maximal fixation capacity depends strongly on the environment pH value, influence of the figs' mass , their initial concentration, restlessness rate **as well as** the temperature. The kinetics of adsorption of both colouring agents were measured in an agitated reactor. The experimentals results were explained on the basis of several kinetic models. The analysis of the applied kinetic models shows that the adsorption process of both colouring agents displays in both stages: the external and internal mass transfer. The thermodynamics parameters were estimated. Otherwise the adsorption of the red colouring agent is endothermic contrarily to yellow Tartrazine. The photocatalytic degradation is convenient for a value of pH equal to 3 and CuFe₂O₄ / ZnO mass equal to 0,05, 0,008) g / 100 ml of treaded solution. The balance of the photodegradation is reached for an estimated periode about 300 minutes.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'augmentation de la pollution environnementale causée par les colorants toxiques due à leur caractère dangereux est un sujet de grande préoccupation. Les colorants azoïques sont une classe de colorants synthétiques qui sont largement utilisés dans les industries alimentaires, textiles, papier, cosmétiques, médicaments.

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes telles que la coagulation, floculation, l'échange d'ions, séparation par membrane sont utilisées pour la suppression des colorants. Ces techniques peuvent être efficaces pour la suppression de ces colorants, mais elles sont coûteuses et conduisent à la génération de boues.

La biosorption présente une alternative puissante pour l'élimination des colorants à partir des eaux usées avec les avantages du faible coût, une grande rentabilité, facilité de fonctionnement et une grande efficacité.

Pendant ces dernières décennies, il y a eu une augmentation de l'utilisation des plantes, de déchets végétaux pour le traitement des eaux contaminées par les colorants.

En plus de l'adsorption les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante dans le traitement des eaux, en effet, ils s'avèrent très intéressants pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes.

La photocatalyse, qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement lumineux. Ce procédé repose sur la photoexcitation d'un catalyseur (un semi-conducteur), suivi du transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressées au traitement des eaux renfermant un colorant (le rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine). Nous avons testé deux procédés complémentaires ; Le premier repose sur la sorption de ces polluants par une biomasse, Le second procédé consiste à minéraliser ces polluants en utilisant la photocatalyse hétérogène sur un système $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Introduction générale

Pour la réalisation de ce travail, nous allons le traiter en trois parties distinctes :

- La première partie théorique va regrouper trois chapitres, en l'occurrence :
 - Généralités sur les colorants.
 - Adsorption (principe de l'adsorption).
 - Procédés d'Oxydation Avancée (en particulier, le principe de la photocatalyse).

- La seconde partie, sera consacrée aux techniques expérimentales où nous décrivons en particulier les méthodes expérimentales, le matériel, les réactifs employés et les méthodes analytiques utilisées, ainsi que les résultats obtenus lors de la sorption des colorants sur la biomasse et la photodégradation de ces derniers par le semi conducteur.

Enfin, Nous terminons par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

*Généralités sur
les colorants
alimentaires*

Généralités sur les colorants alimentaires

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, vernis et les produits alimentaires...

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les autochromes fixent avec efficacité le colorant souhaité.

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels qui sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques, les plus importants sont l'indigo, la pourpre et la garance, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques.

La coloration est un facteur important, parfois même décisif, dans le choix d'un aliment. La couleur est en effet un indice direct de qualité : on identifie la maturité d'un fruit, la qualité d'une charcuterie, à sa couleur. Il y a conditionnement du consommateur, dans la mesure où il y a association entre une couleur définie et un aliment donné.

De manière très réelle, on note une corrélation étroite entre l'adéquation de la couleur et la perception, par le consommateur, des sensations gustatives et olfactives. Les aliments ayant le goût de fraise doivent être roses, ou rouges ; le chocolat est associé au marron ; la menthe au vert, etc.... [1]

Les colorants à usage alimentaire peuvent être d'origine naturelle, végétale ou animale comme l'anthocyanine, la chlorophylle et la cochenille. Les substances qui sont présentes naturellement dans certains végétaux (riboflavine, β -carotène, canthaxanthine...) mais qui sont produites industriellement par synthèse sont des substances d'origine naturelle chimiquement transformées (dérivés cuivriques de la chlorophylle et de la chlorophylle).

Les colorants produits exclusivement par synthèse (tartrazine, noir brillant BN, violet de méthyle B, e) sont des composés artificiels [2]

I.1 Classifications des colorants [1]

Le classement des colorants a toujours été une opération complexe. On peut le faire en les classant d'après leur couleur, qui est leur propriété essentielle. Il est également possible d'opérer à un classement par famille chimique. La distinction la plus aisée est sans doute de scinder leur étude entre colorants naturels et colorants synthétiques.

I.1.1 Les colorants naturels

Ils sont tous, à l'exception du carmin de cochenille, d'origine végétale. Ils se partagent entre composés purs et produits d'extraction. Les composés purs comme la riboflavine ou le β carotène sont bien définis chimiquement et peuvent indifféremment être d'origine naturelle ou être des produits de synthèse, sans que cela n'affecte leur pureté. Les produits d'extraction (H_2O_2 , photocatalyse, Ozonation) sont, eux, issus de matières premières alimentaires et peuvent contenir de nombreuses impuretés. Nous citons parmi ces colorants :

- la Curcumine (E 100), c'est un des constituants du curry et elle est extraite de *Curcuma longa*, ou safran, cultivée en Extrême-Orient et à Madagascar.
- Riboflavine (E 101 i) et phosphate 5' de riboflavine (E 101) *La riboflavine (ou lactoflavine, ou vitamine B2)* est obtenue à partir de sources naturelles (levures, germes de blé, oeufs, foies d'animaux), ou, plus souvent, par synthèse.
- Cochenille (E 120) *La cochenille (acide carminique)* est obtenue à partir des corps desséchés des femelles de l'insecte *Coccus cacti*, renfermant surtout des oeufs et de jeunes larves. Il faut 15000 insectes pour obtenir 100 g d'un produit renfermant 10 à 15 % d'acide carminique, qui est la matière colorante d'un rouge très vif.
- Chlorophylles (E 140) Les chlorophylles sont les pigments verts des plantes. La chlorophylle commerciale est soluble dans l'eau, l'éthanol et les huiles, avec une coloration verte foncée.
- Chlorophyllines (E 140) Les sels basiques des chlorophyllines sont obtenus par saponification des chlorophylles.

- Complexes cuivriques des chlorophylles (E 141) Les chlorophylles cuivriques sont obtenues par réaction d'un sel de cuivre avec les chlorophylles naturelles. Le cuivre substitue le magnésium dans ces combinaisons.
- Complexes cuivriques des chlorophyllines (E 141) Ces produits sont obtenus par addition de cuivre aux produits de saponification des chlorophylles naturelles.
- Caramel (E 150) Le caramel est un colorant culinaire brun connu depuis fort longtemps, puisque son usage comme colorant remonte à 1840. Les caramels colorants se présentent sous forme de fluides ou de solides. Ils sont obtenus par chauffage de sucres alimentaires : glucose, sirop de glucose, saccharose, sucres invertis, fructose.
- Carbo medicinalis vegetalis (E 153) Le carbo medicinalis vegetalis est préparé à partir du charbon de bois de grande pureté. C'est une poudre noire assimilable au charbon actif.
- Caroténoïdes (E 160a à E 160f) Les caroténoïdes sont des pigments naturels, très largement répandus dans la nature, et possèdent des teintes brillantes : jaune, orange, rouge de nombreux fruits comestibles (citrons, pêches, abricots, oranges, fraises, cerises, tomates...), de légumes (carottes), de champignons (girolles), d'animaux (oeufs, homards, langoustes, poissons divers...)
- Xanthophylles (E 161) La famille des xanthophylles est proche de celle des caroténoïdes. La différence réside en la présence de fonctions hydroxyliques ou cétoniques sur le noyau, avec pour effet une solubilité plus grande dans l'éthanol que pour les caroténoïdes.
- Rouge de betterave (E 162) Le rouge de betterave et la bétanine sont des colorants d'usage très ancien extraits de la betterave alimentaire (*Beta vulgaris*).
- Anthocyanes (E 163) Les anthocyanes constituent un important groupe de pigments hydrosolubles de coloration rouge, bleue ou violette, présents dans de nombreuses fleurs ou feuilles jeunes.

I.1.2 Les colorants synthétiques

Ils appartiennent à des séries chimiques variées, dans lesquelles prédominent les azoïques incluant le groupement $-N=N-$, ou les dérivés du triphényl méthane. Leur structure et leur degré de pureté sont parfaitement définis. Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [3]. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le tableau I.1 les colorants selon les deux types de classification [4].

Groupe chromophores	Groupe auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amine primaire Amino $-NH_2$
Nitroso ($-N=$ ou $-N-OH$)	Amine secondaire (Méthylamine $-NHCH_3$)
Carbonyle ($=C=O$)	Amine tertiaire (Diméthylamino $-N((CH_3)_2)$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Thiocarbonyle ($=C=S$)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine ($-CH=$, $-CR=$)	NH_3 , $-COOH$, $-SO_3H$
Azométhine ($-CH=NH$)	Bromo (Br^-)
Azométhine N substitue ($-CH=N-$)	Chloro(Cl^-)

a- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. [5], nous distinguons :

- **Les colorants azoïques ;** Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 70% de la production mondiale [5].
- **Les colorants indigoïdes ;** Les colorants indigoïdes sont extraits des feuilles d'indigotier. la première synthèse de l'indigo fut réalisée par le laboratoire de Von

- Bayer et Heumann [6]. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques et en confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux.
- **Les colorants anthraquinoniques** Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, cette famille de colorants couvre 30% de la production mondiale) [6]. Leur formule générale dérive 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.
- **Les phtalocyanines** Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- **Les colorants nitrés et nitrosés** Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire qui est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

b- Classification tinctoriale :

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application, ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celles-ci sont de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (encyclopaedia universalis, 2003). Parmi ces colorants, nous citons :

- **Les colorants basiques ou cationiques** ; Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.
- **Les colorants acides ou anioniques** ; Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.
- **Les colorants développés ou azoïques insolubles** ; qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques [7].
- **Les colorants de cuve** ; 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.
- **Les colorants au soufre** ; Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leucodérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre.

- **Les colorants réactifs** Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique
- ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres solubles dans l'eau.
- **Les colorants à mordants** Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- **Les Colorants métallifères** Les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé à une molécule de colorant.

Une liste des colorants synthétique est donnée en annexe N°1

I.1.3 Les colorants minéraux

Les colorants minéraux sont des très spécifiques et sont utilisés à la coloration des surfaces ou à certains aliments particuliers. Nous regroupons certains dans le tableau N°1. Leur toxicité est presque nulle, dans la mesure où ils ne sont pas métabolisés par le corps humain.

Tableau I.2 liste de quelques colorants minéraux

Code CEE	Substances
E 170	Carbonate de calcium CaCO_3
E 171	Dioxyde de titane TiO_2
E 172	Oxyde, hydroxyde de fer Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$
E 173	Aluminium
E 174	Argent
E 175	Or
E 180	Pigment rubis

Une liste des colorants alimentaires, leur utilisation et commentaires seront donnés en annexe N°2

I.2 Toxicité des colorants

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérogènes suite à leur ingestion répétée.

I.2.1 Classification des colorants d'après leur toxicité

Les colorants sont répartis suivant les catégories [8]:

- Catégorie A : colorants jugés acceptables comme additifs alimentaires. Une dose maximum admissible quotidienne a été fixée pour ces substances.
- Catégorie B : colorants pour lesquels les données disponibles sont insuffisantes et ne peuvent dès lors être classés dans la catégorie A.
- Catégorie CI : colorants au sujet desquels les données sont insuffisantes pour procéder à une évaluation, bien que l'on possède un nombre important de renseignements détaillés sur les résultats d'épreuve à long terme.
- Catégorie CII : colorants au sujet desquels les données sont insuffisantes pour procéder à une évaluation et dont la toxicité à long terme est pratiquement inconnue. Les produits ayant fait l'objet de d'autres études sur leur effet lointain d'épreuve de cancérogénicité à long terme appartiennent à cette catégorie.
- Catégorie CIII : colorants au sujet desquels on ne dispose pas de données suffisantes pour procéder à une évaluation, mais qui semblent présenter un risque d'effet nocifs.
- Catégorie D : colorants pour lesquels on ne possède pratiquement aucune donnée toxicologique.
- Catégorie E : colorants qui se sont révélés nocifs et qui ne doivent pas être ajoutés aux denrées alimentaires.

La dose journalière admissible est une estimation effectuée par le JECFA de la quantité d'un additif alimentaire, exprimée sur la base du poids corporel, qui peut être ingérée chaque jour pendant toute une vie sans risque appréciable pour la santé. [9]

I.3 Méthodes d'élimination des colorants

I.3.1 Méthode biologique

L'épuration biologique repose sur la décomposition des polluants organiques dans l'eau par des microorganismes. Les procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

- **Traitement aérobie**

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone.

Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [10]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [11,12]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

- **Traitement anaérobie**

Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que les molécules initiales, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines [13,14].

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire.

I.3.2 Méthodes physique

- **Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. On distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve.

- **Coagulation- floculation**

La coagulation-floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène et la couleur avant d'un traitement biologique. Des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants

inorganiques donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [15,16]. Ces procédés génèrent des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I.3.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables, toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- O₂: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H₂O₂: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- O₃: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants.

I.3.4 l'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules organiques... D'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Les adsorbants les plus employés sont les charbons actifs en poudre ou en grains.

I.3.5 Les techniques d'oxydation avancée

Les techniques d'oxydation avancée TOA sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température, toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

La majorité de ces procédés demande des investissements et des coûts de fonctionnement très élevés ce qui a poussé les chercheurs à mettre en œuvre et à développer d'autres procédés plus performants et moins coûteux tel que le procédé d'adsorption des colorants sur des produits agro-alimentaires et forestiers et la photodégradation. Le chapitre qui suit traitera des généralités sur l'adsorption.

L'ADSORPTION

II. L'ADSORPTION

II.1 Introduction

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

II.1.1 La physisorption

La physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique.

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faible : la désorption peut être totale.

[17.18]

II.1.2 La chimie sorption

La chimie sorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

La chimiesorption résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: la désorption est difficile. [17]

II.1.3 Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption sont :

- **Surface spécifique de l'adsorbant**

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

- **Le pH du milieu**

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).

- **La température**

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide.

- **La nature de l'adsorbant**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires.

- **Concentration du produit à adsorber**

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

- **Temps de contact**

Pour atteindre l'équilibre, il faut que le temps de contact entre les deux phases adsorbant et adsorbat, soit suffisant ; et qui dit temps de contact perçoit aussi vitesse d'adsorption.

II.1.4 Description du mécanisme d'adsorption

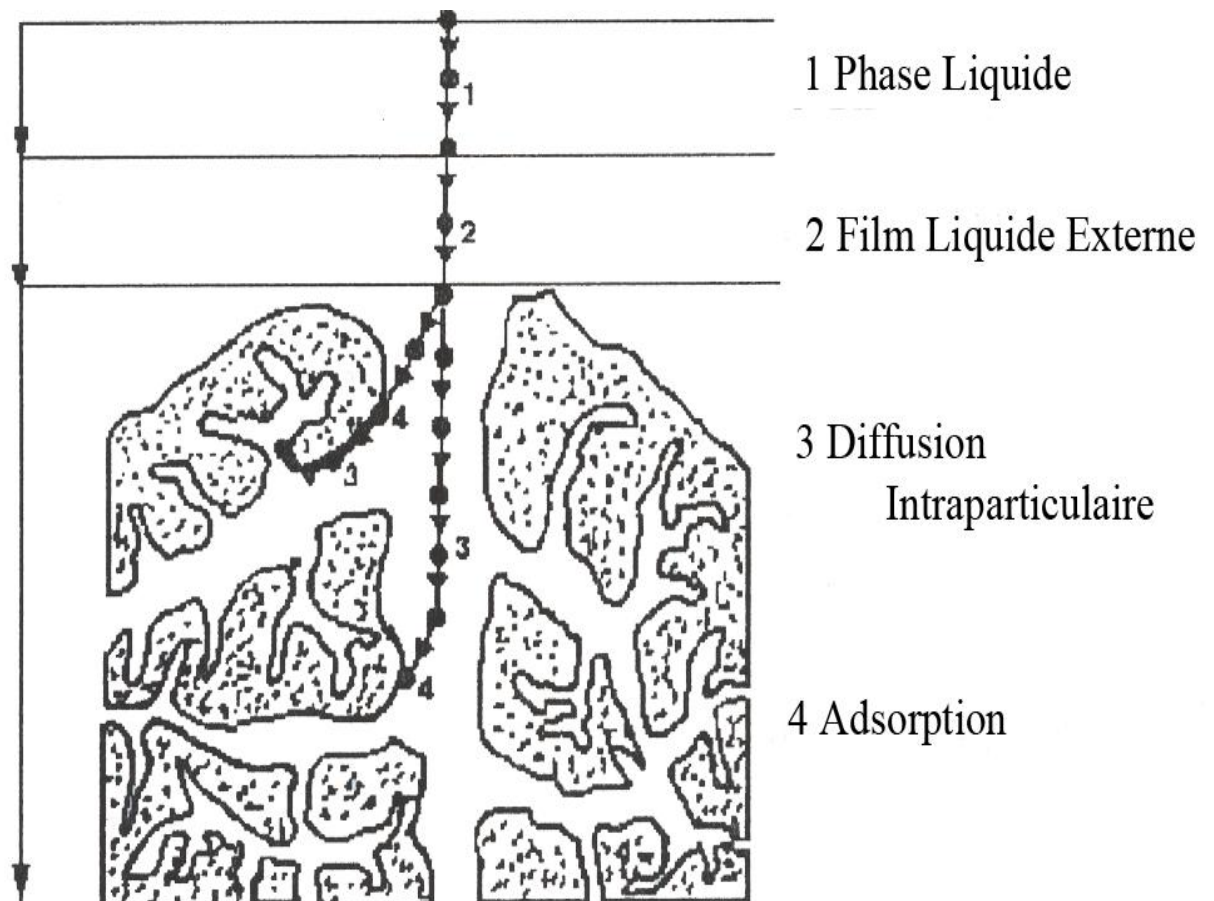


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de biosorbant.
2. Diffusion externe de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert interne de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction de biosorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.2. L'adsorbant :**II.2.1 structure poreuse**

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

II.3 Isothermes d'adsorption

L'affinité des adsorbants envers les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [17] et sont regroupées dans la figure N°2.

Les **isothermes de type I** sont généralement obtenus dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les **isothermes de type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

L'**isotherme de type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

L'**isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques.

Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.

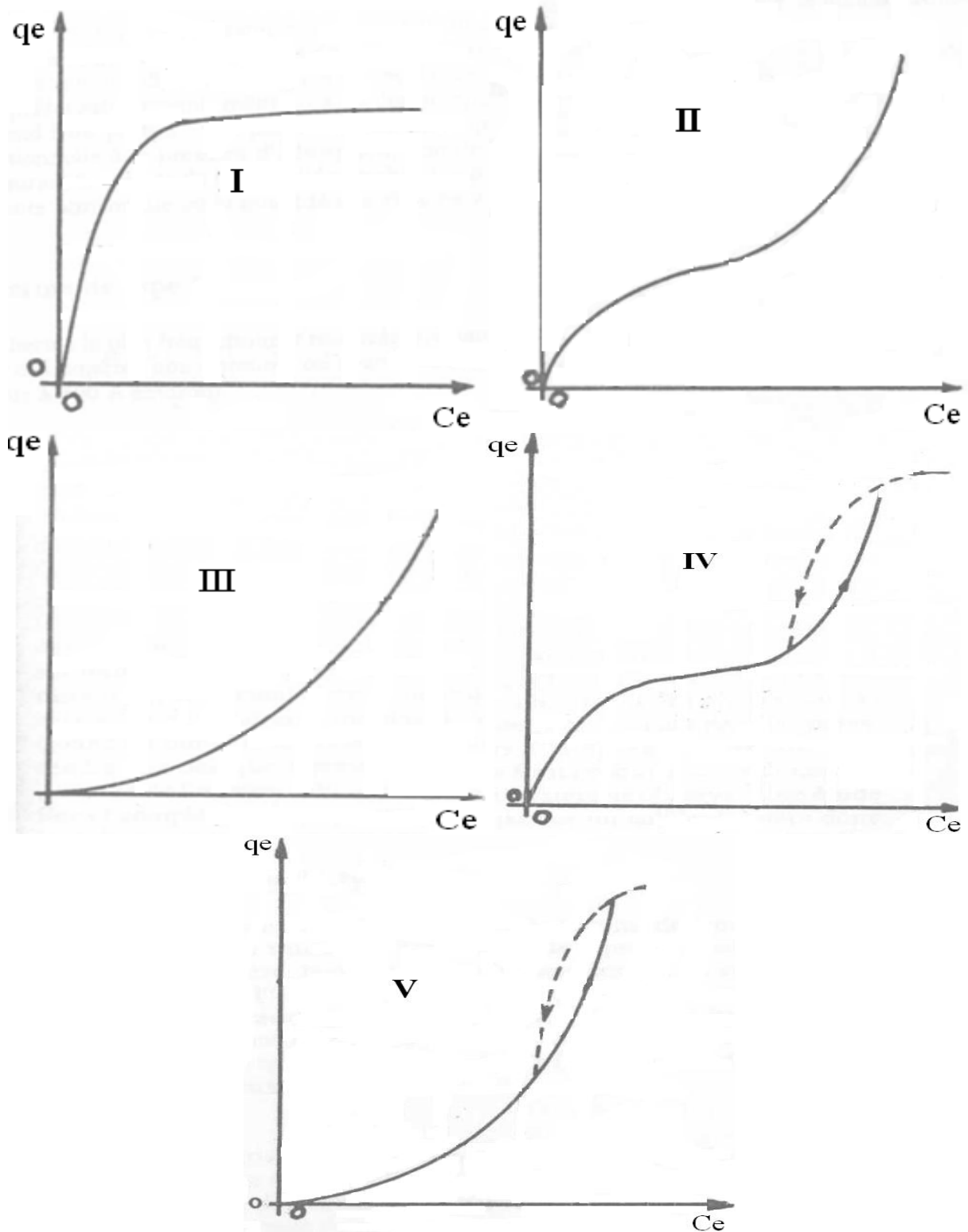


Figure II.2: Classification des isothermes de la biosorption

Q_e : capacité maximale (mg g^{-1})
 C_e : concentration à l'équilibre

II.3.1 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich strictement empirique, représente la plus part des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre [19].

La relation de Freundlich est définie par :

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

Où n et K : associés respectivement à l'affinité du système et à la capacité d'adsorption

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (3) permettant de déduire les constantes de Freundlich K et n représentant respectivement la constante d'adsorption et l'intensité de la réaction.

q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

C_e : concentration de la solution adsorbée à l'équilibre

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.2})$$

II.3.2. Isotherme de Langmuir

Le modèle théorique proposé par Langmuir décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes [20].

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- Une seule molécule est adsorbée par site,
- tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Absence d'interaction entre molécules des sites adjacents.

Le modèle est décrit par l'équation (I.3)

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

b : constante de Langmuir

q_m : capacité maximale d'adsorption

La linéarisation de cette équation donnée par la relation (I.4) permet de déterminer graphiquement q_m et b nous citons les formes 1 et 2.

Forme 1

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_e} + \left(\frac{1}{q_e}\right)C_e \quad (\text{II.4})$$

Forme 2

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_o C_e} + \frac{1}{q_o} \quad (\text{II.5})$$

Les caractéristiques essentielles des isothermes qui obéissent au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_L [17] donnée par l'équation (I.6)

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II.6})$$

Où :

b : Constante de Langmuir (l/mg)

C_0 : Concentration initiale (mg/l).

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

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

II.3.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliquée dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin est généralement présentée par l'équation (II.7) et sa linéarisation est donnée par l'équation (II.8) [21].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A_T C_e) \quad (\text{II.7})$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{II.8})$$

Où

b et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

- R: constante de gaz universelle (8.314 K J/ mol),
 C_e: la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)
 T : la température absolue

II.3.4 Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965)

Le modèle d'équilibre de Dubinin – Raduskevich est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi. Raduskevich et Dubinin (D-R) . Ce modèle est généralement applicable pour distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Le modèle de (D-R) est défini par l'équation (II.9) et sa linéarisation est donnée par l'équation (II.10).

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.9})$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.10})$$

Avec :

β : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption (mol²/ kJ).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g).

q_m : Capacité d'adsorption d'une mono couche (mg/g).

ε : Potentiel de Polanyi.

Le potentiel de Polanyi ε est donné par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.11})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (j/mol K).

T : Température (K)

C_e : Concentration à l'équilibre (mol /l).

La détermination de q_0 et β est faite par l'exploitation de la droite en portant $\ln q_e$ en fonction de ε et l'énergie moyenne d'adsorption est calculée à partir de la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.12})$$

II.3.5 Isotherme de Redlich-peterson

Redilch et Peterson ont proposé une équation empirique à trois paramètres qui peut être utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption pour une grande gamme de concentrations.

$$q_e = \frac{A.C_e}{1 + B.C_e^\beta} \quad (\text{II.13})$$

A et B sont des constantes du Redlich-Peterson

Le terme β a la même signification que la constante n de l'équation de Freundlich, il correspond au facteur d'hétérogénéité.

Cette équation se réduit à l'isotherme linéaire pour un faible taux de recouvrement, à l'équation de Freundlich pour des concentrations élevées du soluté, et à l'isotherme de Langmuir lorsque $\beta = 1$ [22].

Les paramètres de cette équation ne peuvent être déterminés que par la régression non linéaire.

II.3.6 Isotherme de Sips

L'isotherme de Sips est donnée par l'expression présentée par l'équation (II.10) :

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

Le modèle de Sips se réduit au modèle de Langmuir pour $n=1$. Pour $n < 1$, il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine ($C_e=0$) tend vers l'infini. Les paramètres de l'isotherme de Sips sont déterminés par la régression non – linéaire.

II.4. Cinétique d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption, il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption.

II.4.1. Modèle du pseudo premier ordre :

Lagergren (1898) [23] a proposé, pour une cinétique du premier ordre, l'équation (II.15) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

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

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

t : temps (min) ;

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

L'intégration de l'équation (II.15) donnée par l'équation (II.16) permet de déduire la constante de vitesse d'adsorption k_1 qui se détermine à partir de la pente du droit représentant $\log (q_e - q_t)$ en fonction de temps.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (\text{II.16})$$

II.4.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté par l'équation [24]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (\text{II.17})$$

ou

K_2 : Concentration de vitesse du modèle de pseudo second ordre en (g/mg min).

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) .

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g).

$h = k_2 q_e^2$ la vitesse d'adsorption (mg/g min).

Après intégration de l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$ La forme de l'équation devient (II.18) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.18})$$

Avec

$$h = k_2 q_e^2$$

II.4.3. Le modèle d'Elovich : [25,26]

Le modèle d'Elovich est donné par l'équation

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (\text{II.19})$$

α_{el} : Vitesse d'Elovich (mg/g min)

β_{el} : Constante d'Elovich (g/mg)

II.4.4 Cinétique de biosorption contrôlée par la diffusion externe

La variation de la concentration du soluté en phase liquide selon le modèle de Spahn et Schlünder obéit à l'équation

$$v \frac{dC_t}{dt} = -k_f A (C_t - C_s) \quad (\text{II.20})$$

A : la surface d'échange concernée par la diffusion externe.

k_f : coefficient de transfert externe.

C_s : la concentration de l'ion à l'interface solide- liquide.

Ces auteurs estiment que la concentration peut être considérée comme négligeable aux premiers instants à la surface du matériau. Dans ces conditions l'équation s'écrit :

$$V \frac{dC_t}{dt} = -k_f A C_t \quad (\text{II.21})$$

Après intégration :

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = k_f \frac{A}{V} t \quad (\text{II.22})$$

Le tracé de $\ln \frac{C_t}{C_o}$ en fonction du temps permet de connaître le coefficient $k_f \frac{A}{V}$.

II.4.5 Modèle de transfert de matière intra particulaire

L'application de la loi de Fick pour l'étude de la pénétration d'un liquide ou d'un gaz dans un milieu poreux permis de quantifier le coefficient de diffusion.

La diffusion d'un liquide est un phénomène compliqué car elle peut être influencée par beaucoup de facteurs. Cependant, certaines hypothèses doivent être émises :

- La diffusion est Fickienne
- Le coefficient de diffusion est constant pendant l'expérience
- Aucune étape cinétique ne se produit dans le transfert de matière telle que la réaction chimique, l'évaporation...

II.4.6 Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire

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 :

$$J = -D \text{ grad}C \quad (\text{II.23})$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \quad (\text{II.24})$$

Avec

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, conduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(-D \text{ grad}C) = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r} \right] \quad (\text{II.25})$$

les conditions aux limites ci-dessous :

$$r > r_0 \quad \text{à } t = 0 \quad C(r) = C_0$$

$$0 < r_0 \quad \text{à } t = 0 \quad C(r) = 0$$

$$r = r_0 \quad \text{à } t > 0 \quad C(r) = 0$$

La résolution de l'équation (II.25) donne $C(r, t)$ dont l'intégration entre $r=0$ et $r=r_0$ conduit à l'expression :

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} = F(t) = 1 - \frac{6}{\Pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \Pi^2}{r_0^2} Dt \right] \quad (\text{II.26})$$

$F(t)$ peut être considérée comme étant la fraction de polluant 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.26) est en général utilisée sous sa forme simplifiée [27, 28,29].

$$F(t) = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{r_0^2}\right)} \quad (\text{II.27})$$

Ou

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

Pour avoir accès aux valeurs des coefficients de diffusion des temps courts et des temps long, on fait appel souvent aux méthodes dites d'approximation.

- **Les temps courts** : en appliquant la loi de Fick aux temps court, l'approximation est régie par la relation (II.28) [30] :

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D.t}{\pi}\right)^{0.5} \quad (\text{II.28})$$

- **Les temps long** : quand t tend vers l'infini, l'équation (II.26) convergent tres rapidement et en se limitant au premier terme de la sérié, nous obtenons l'équation (II.29) [30] .

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \text{Ln}\left(\frac{6}{\pi_2}\right) - \left(\frac{D}{r_0^2}\right) \pi^2 t \quad (\text{II.29})$$

Weber et Morris 1962, ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire qui permet de déterminer le coefficient de la vitesse de diffusion intraparticulaire k_d ($\text{mg/g min}^{0.5}$) [31]. C est une constante reliée à l'épaisseur de la couche limite. Le graphe q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite ceci indique que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intraparticulaire, si cette droite ne passe pas par l'origine, le processus est complexe et la vitesse d'adsorption peut être limité par d'autre mécanisme.

$$q_t = k_d t^{0.5} + c \quad (\text{II.28})$$

t : temps (min).

q_t : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

II.5. Etude thermodynamique de l'adsorption

II.5.1 Calcul de l'énergie d'activation :

Pour déterminer l'énergie d'adsorption, nous avons utilisés l'équation d'Arrhenius.

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.24})$$

Avec :

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

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

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

T : Température de la solution (K).

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

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{II.25})$$

Les valeurs de k_2 sont obtenues à partir du tracé de la courbe t/q en fonction du temps pour chaque température. Par la suite, nous portons sur un graphique la courbe k_2 en fonction de la température.

II.5.2 Calcul des grandeurs thermodynamiques :

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [32]. Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS sont calculés par l'équation suivante:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} \quad (\text{II.26})$$

Avec :

K_c : Coefficient de distribution (ml/g) qui est exprimé par :

$$k_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{II.27})$$

L'énergie libre ΔG d'adsorption est calculée en utilisant l'équation

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad (\text{II.28})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de polluant (mg/L) ;

C_e : Concentration résiduelle de polluant à l'équilibre (mg/L) ;

ΔS^0_{ads} : Entropie standard de l'adsorption (J/mol K)

ΔH^0_{ads} : Enthalpie standard de l'adsorption (kJ/mol)

R : Constante des gaz (8.314J/mol K)

T : Température de solution (K)

II.6 Travaux antérieurs sur l'adsorption des colorants

Alok Mittal et al, ont utilisé les plumes de poules comme adsorbant de la tartrazine. Les essais d'adsorption ont montré que les plumes de poules sont un adsorbant adéquat. Les effets de pH de la solution, la taille de biosorbant, la concentration de colorant, de température et le temps de contact sur la biosorption sont étudiés. L'équilibre est décrit par le modèle de Freundlich, toutefois l'étude thermodynamique révèle que le processus est spontané et endothermique [33].

Alok Mittal, a utilisé les plumes de poules comme adsorbant pour éliminer le colorant, bleu brillant FCF, des eaux usées. L'auteur signale que 100-70% de la teinture pourraient être absorbés par les plumes de poule dans la gamme de concentration 1×10^{-5} à 1×10^{-4} M, à 30, 40 et 50°C. L'équilibre est décrit par le modèle de Langmuir, toutefois l'étude thermodynamique révèle que le processus est spontané et endothermique [34].

V.K. Gupta et al, ont utilisés deux cendres de déchets de matériaux, les déchets des centrales électriques, et de soja déshuilé, avec succès comme adsorbant pour l'élimination et la valorisation d'un colorant dangereux bleu brillant FCF les résultats obtenus montrent que les modèles de Langmuir et Freundlich décrivent bien l'équilibre, l'étude thermodynamique affirme que le processus d'adsorption est faisable, spontané et endothermique [35].

Nevine Kamal Amin, a montré que le charbon actif préparé à partir de l'écorce de grenade traitée chimiquement est un moyen efficace pour l'élimination d'un colorant bleu direct de la solution aqueuse. L'adsorption est maximale est atteinte à pH 2. Le temps d'équilibre est pratiquement réalisé dans les 120 minutes initiales, Les données d'équilibre ont été les mieux représentés par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le processus était exothermique et spontané dans les conditions étudiées [36].

Alok Mittal et al, ont utilisé des déchets matériaux- mâchefers et soja déshuilée, comme adsorbant pour la suppression du colorant Tartrazine, à partir de solution aqueuse, fonctionnement observé et l'étude révèle que les adsorbants, activé Bas Ash et soja déshuilé développés à partir de matières de déchets, peuvent être effectivement utilisés pour l'évacuation du colorant dangereux jaune Tartrazine [37].

A.L. Ahmad et al, ont présenté une étude détaillée de l'adsorption du carotène en utilisant des adsorbants comme le gel de silice. Les capacités d'adsorption augmentent avec la durée de contact, la concentration initiale et L'augmentation d'équilibre de la température. Les données d'équilibre ont été les mieux représentés par le modèle de Langmuir, avec monocouche maximum capacité d'adsorption de 25,316 et 86,207 mg / g de gel de silice et florisol, respectivement. Pour retirer le carotène, la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le processus était endothermique et spontané dans les conditions étudiées [38].

Alok Mittal et al, a utilisé les plumes de poules comme adsorbant pour éliminer Le colorant vert malachite L'auteur signale que le pourcentage de l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH =5 et l'augmentation de la masse de l'adsorbant, Les données d'équilibre ont montré que les constantes du modèle de Langmuir la capacité q et b augmenter avec l'augmentation de la température tandis que les constantes de Freundlich étaient presque constantes, l'étude thermodynamique affirme que le processus d'adsorption est faisable, spontané et endothermique [39].

Alok Mittal et al, ont utilisé les mâchefers d'incinération et de soja déshuilé, pour la suppression de colorant cramin d'indigo à partir des eaux usées. Le processus d'adsorption dépend du $Ph=3$, de la solution, la taille des particules et la température. Le pourcentage d'élimination le plus élevé du colorant peut être obtenu à pH 2.0. Les deux adsorbants satisfont les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich. Le traitement cinétique prédit que l'adsorption à concentration plus faible, a lieu grâce à la diffusion du film, alors que la diffusion des particules devient active à une concentration plus élevée [40].

Alok Mittal et al, ont montré que les mâchefers d'incinération et de soja déshuilé ont été utilisés pour la suppression de colorant Orange méthyle à partir des eaux usées. Le processus d'adsorption dépend du pH=3, de la solution, la taille des particules et la température. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont appliqués avec succès, les études cinétiques confirment que le processus est du premier ordre et l'adsorption est exothermique [41].

Fatih Deniz et al, ont utilisé les feuilles d'arbre princesse pour l'enlèvement de colorant Basic Red 46 à partir des eaux usées. Les effets de pH de la solution, la taille de biosorbant, la concentration de colorant, de température et le temps de contact sur la biosorption sont étudiés. L'équilibre est décrit par le modèle de Langmuir, le modèle du pseudo-second ordre exprime mieux les études cinétiques, toutefois l'étude thermodynamique révèle que le processus est spontané et exothermique [42].

Vinod K. Gupta et al, ont utilisé un produit des déchets d'usines de production d'énergie, et de soja déshuilé pour l'enlèvement de colorant la carmoisine à partir des eaux usées. Les effets de pH de la solution, la taille de biosorbant, la concentration de colorant, de température et le temps de contact sur la biosorption sont étudiés. L'équilibre est décrit par les modèles de Langmuir et Freundlich, toutefois l'étude thermodynamique révèle que le processus est faisable et endothermique [43].

L'adsorption est le premier procédé de traitement que nous avons proposé dans cette étude, nous allons également proposer un deuxième traitement qui est la photodégradation, nous allons donner quelques généralités de ce procédé dans le chapitre qui va suivre.

La photocatalyse

III La photocatalyse

III.1. Introduction

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand Fujishima et Honda ont rapporté la décomposition photocatalytique de l'eau sur les électrodes TiO_2 , ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes et alcènes halogénés, les agents tensioactifs, et les pesticides donc la décomposition photocatalytique des contaminants consiste à irradier un semi-conducteur naturellement ou artificiellement [44,45].

La photocatalyse est une propriété qui résulte de l'excitation et le piégeage d'un électron au sein d'un matériau semi-conducteur, suite à l'absorption d'un photon efficace) Figure III.1.

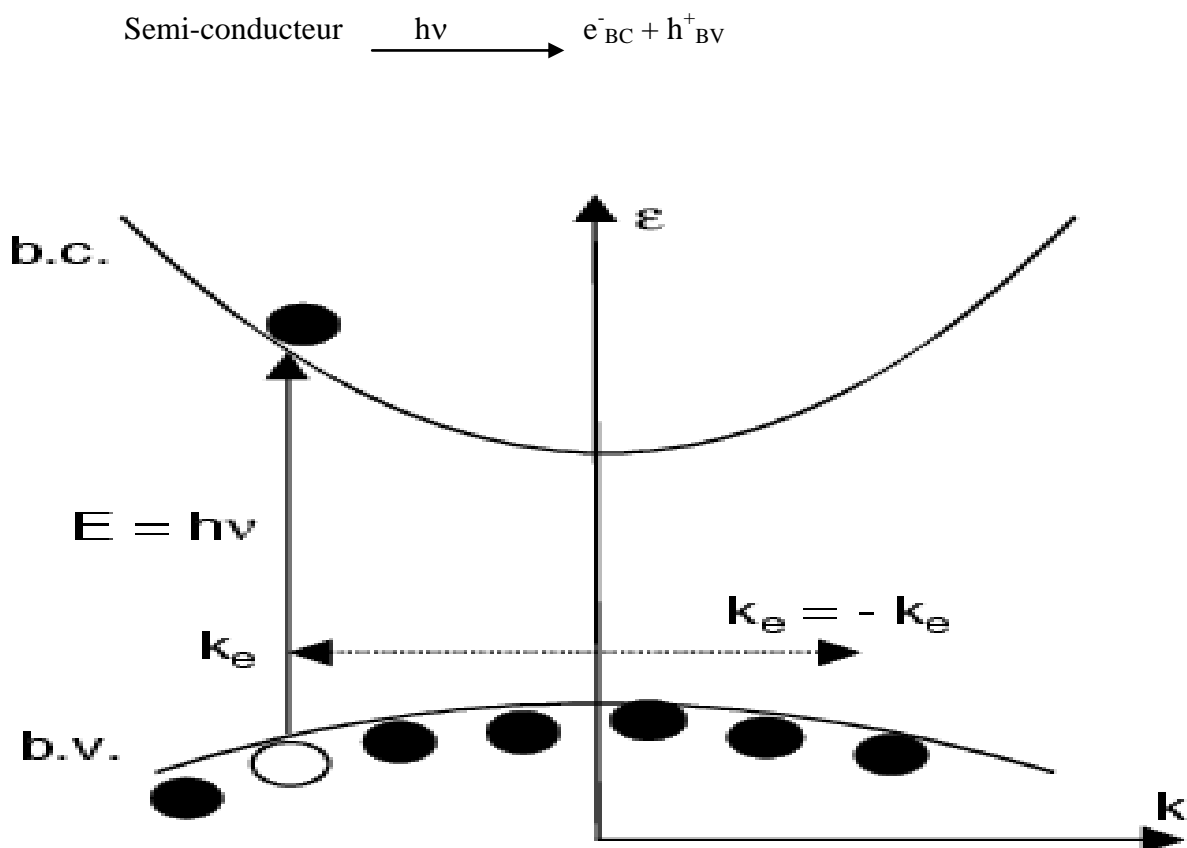


Figure III. 1. Un électron est excité de la bande de valence, laissant un trou libre

III. 2. Théorie des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal. La résistivité d'un semi conducteur est intermédiaire entre celle des métaux ($10^{-6} \Omega.cm$) et celle des isolants ($10^{+6} \Omega.cm$). La caractéristique prédominante dans le semi-conducteur est que la résistivité diminue quand la température croit contrairement aux métaux. La figure III.2 donne la résistivité des différents matériaux [46].

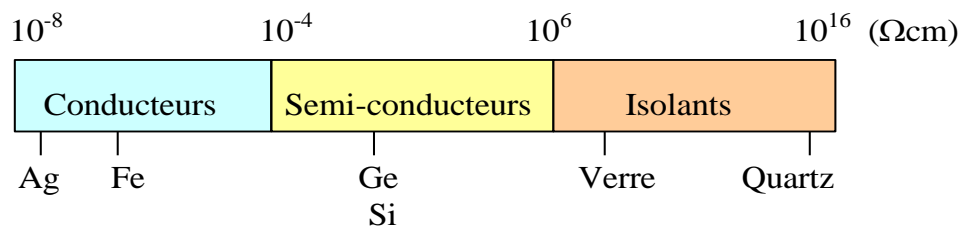


Figure III. 2. Résistivité des différents matériaux

III.2. 1. Théorie de la bande

Trois bandes solides peuvent être distinguées dans un solide. Les bandes énergétiques d'un semi-conducteur sont données par la Figure III.3 [46].

- **Bande de valence** : c'est une zone d'énergie potentielle des électrons de valence à l'état fondamentale (les électrons sont liés à un noyau).
- **Bande de conduction** : c'est une zone d'énergie potentielle des électrons non liés (antiliant).
- **Bande interdite** : c'est la zone qui sépare les bandes de valence et de conduction; sa hauteur est appelée gap.

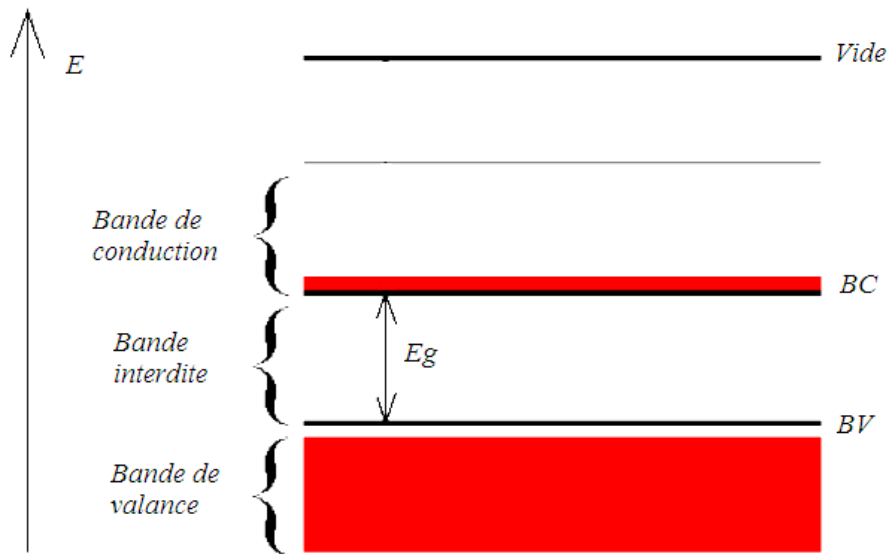


Figure III. 3. Bandes énergétiques d'un semi-conducteur

III.2. 2 Type de matériaux

On distingue trois sortes de matériaux qui diffèrent par l'ordre de grandeur de leur résistivité électrique. La figure III. (4,5) représentent les trois types de matériaux et le tableau de Mendeleïev.

- Métaux
- Semi-conducteurs
- Non-métaux
- Gaz nobles
- Lanthanides et actinides
- Hallogène

I										VIII														
1	H																	He						
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub												

Série des Lanthanides

57	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Série des Actinides

89	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Figure III. 4 Tableau de Mendeleïev

- **Les métaux :** Sont des matériaux qui possèdent un gap nul où la bande de valence coïncide (ou chevauche) avec la bande de conduction. La conduction est assurée par les électrons qui sont libres sous l'effet d'une différence de potentiel.
- **Les semi-conducteurs :** Sont des matériaux qui ont un gap de l'ordre de quelque eV, à la température ambiante, la bande de conduction contient quelques électrons thermiquement actifs qui suffisent à assurer une conduction minimale.
- **Les isolants :** Sont des matériaux qui ont un gap très important ($>200 \text{ kT}$, $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ constante de Boltzmann), aucun électron ne peuple la bande de conduction à la température ambiante.

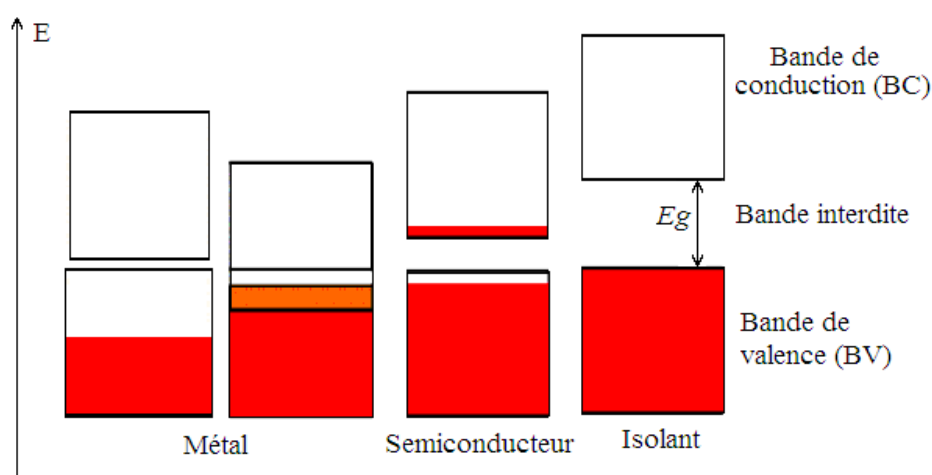


Figure III. 5. Différents types de matériaux.

III.3. Types de catalyse

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène et de catalyse hétérogène.

III.3.1. Catalyse homogène

La catalyse est dite homogène lorsque la phase (gazeuse ou liquide) du catalyseur est identique à celle des réactifs généralement dissous dans la même phase. Le mécanisme de la

catalyse homogène consiste à la formation d'intermédiaires (résultants de l'interaction entre le ou les réactifs et le catalyseur) qui réagit rapidement avec le ou les autres réactifs [47].

III.3.2 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène (celle que nous utiliserons dans notre cas) est lorsque la phase du catalyseur est différente à celle des réactifs. Le catalyseur est généralement un solide poreux réactionnel avec une surface spécifique aussi grande que possible.

Dans les réactions hétérogènes les réactifs réagissent à la surface active du catalyseur. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série :

III. 4. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions:

- oxydations partielles [48] ou totales [49,50],
- déshydrogénations, transfert d'hydrogène [51],
- échanges isotopiques [52],
- déposition métallique [53],
- destruction des polluants en phase aqueuse ou gazeuse [50].

Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [49]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [54].

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite
- Adsorption en surface du semi-conducteur
- Réaction de la molécule adsorbée
- Désorption des produits de réaction
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs [55]. La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur (figure III.3).

III. 5. Applications spécifiques à la photocatalyse

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [57]:

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

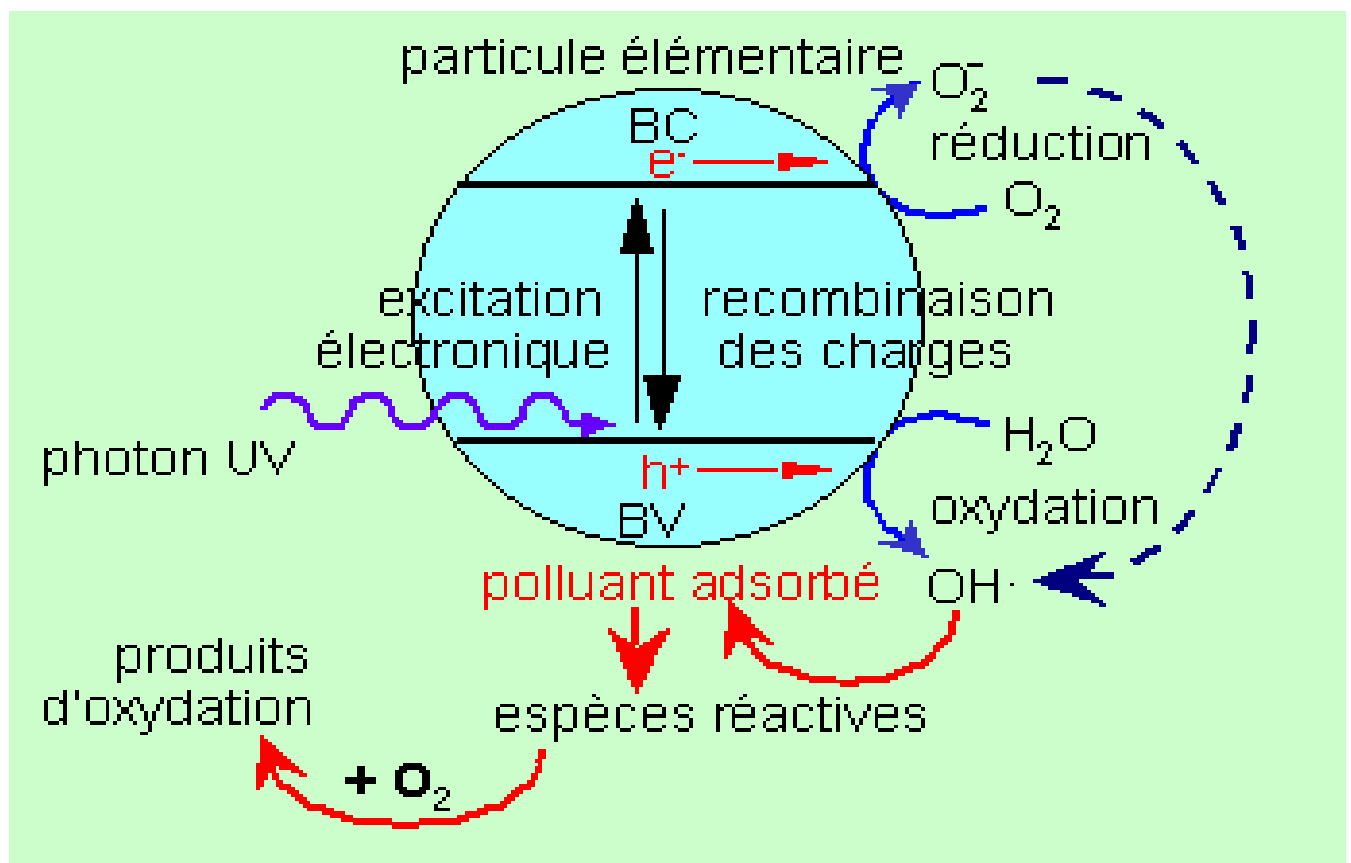


Figure III. 6 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [56].

III.6. Modèle cinétique de la photocatalyse

Le modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood » suppose une réaction se produisant entre les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur, avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photocatalyse est de la forme suivante [58] :

$$V_o = -\frac{dC}{dt} = k \theta = k \left[\frac{KC}{1 + KC} \right] \quad \text{III. (1)}$$

V_o , vitesse initiale apparente (donc mesurée) de la réaction de photocatalyse (en m.s^{-1})

$$\theta = \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{max}}} \quad (\text{Provenant de l'isotherme de Langmuir})$$

$$\theta = \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{max}}} = \frac{KC}{1 + KC} : \text{taux de recouvrement}$$

K , constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir,

k , constante de la vitesse de réaction de second ordre global,

C , concentration en composé (supposée à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

En milieu dilué ($KC \ll 1$), on peut considérer que la cinétique apparente est une réaction d'ordre 1, soit en forme intégrée :

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = k.K.t = k_{\text{app}}.t \quad \text{III. (2)}$$

III.7. Travaux antérieurs

Shuang Songa et al, ont utilisé le couple $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ pour la dégradation photocatalytique du colorant C.I. Direct Red 23 (4BS) dans des solutions aqueuses sous l'irradiation UV. Les poudres $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ avait plus d'activité photocatalytique pour la décoloration des 4BS que celle de SrTiO_3 . Les conditions optimales de dégradation maximale ont été déterminés, la dose du catalyseur est 1.5 g/L, le meilleur pH est de 12, la concentration initiale de colorant est de 100mg/L, L'intensité lumineuse a montré un effet positif sur l'efficacité de la décoloration [59].

M.R. Sohrabi et al, ont utilisé le TiO_2 en poudre comme catalyseur pour décoloration photocatalytique du colorant Direct Red 23. En outre trois types de catalyseurs Fe_2O_3 , SnO_2 et ZnO ont été comparés avec le TiO_2 , Les conditions optimales de dégradation maximale ont été déterminés, le pH est de 2, le taux de décomposition de teinture augment avec la concentration de la suspension de TiO_2 jusqu'à 4g/L, puis diminue avec l'augmentation de la

concentration de la suspension de TiO_2 . Le photocatalyseur TiO_2 est le meilleur pour la dégradation du colorant par rapport aux autres photocatalyseurs utilisés dans cette étude [60].

Rajeev Jaina et al, ont étudié l'adsorption et la photodégradation pour l'enlèvement du colorant Rohdamine B des eaux usées, pour cela ils ont utilisé le TiO_2 en poudre comme catalyseur pour la dégradation photocatalytique, le maximum de photodégradation est réalisé à pH 2 [61].

Gaoke Zhang et al, ont utilisé le KNb_3O_8 comme photocatalyseur pour la dégradation photocatalytique du colorant acide rouge G, l'étude révèle que le taux de dégradation photocatalytique du colorant acide rouge G diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant et augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur. La cinétique de la photodégradation de l'acide rouge G est du premier ordre [62].

Vinod K. Gupta et al, ont utilisé le TiO_2 comme photocatalyseur pour la dégradation du jaune Tartrazine, les résultats de l'étude révèlent que le procédé de la photodégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur mais il diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Le pH alcalin a été jugé favorable pour la photodégradation cependant l'efficacité maximale a été réalisée avec la combinaison d'UV, H_2O_2 et le TiO_2 [63].

Nous venons de décrire les deux procédés que nous allons appliquer pour le traitement d'une eau polluée par deux colorants (rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine) le matériel et les modes opératoires utilisés seront donnés dans le chapitre IV.

Résultats et Discussion

Partie A La biosorption

IV. 1 Introduction

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologique pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employés pour le traitement des effluents contenant des colorants. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible cout, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants.

IV. 2 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre...

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants sont généralement appelés sorbants bon marché.

IV. 3 Matériel et méthodes

Notre étude est consacrée à l'étude de l'élimination de deux colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine, par biosorption sur une biomasse.

IV.3.1 Echantillonnage

I.V.3.1.1 Les colorants

Les caractéristiques des deux colorants étudiés sont regroupées dans le tableau I et leurs formules développées sont données par les figures I (1 et 2).

- **Le rouge ponceau 4R** est constitué essentiellement par le sel trisodique de l'acide 2-hydroxy-1-(4-sulfonato-1-naphtylazo) naphthène-6,8-disulfonique. [64]

Formules développées :

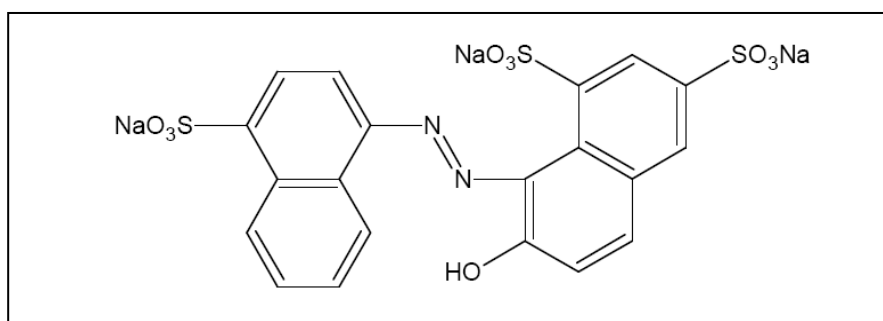


Figure IV.1 : Formule chimique du colorant : le rouge ponceau 4R

- *Le jaune Tartazine* est constitué essentiellement par le sel trisodique de l'acide 5-hydroxy-1(4 sulfonatophényl)-4-(4 sulfonatophénylazo) pyrazole - carboxylique. [64]

Formule développée :

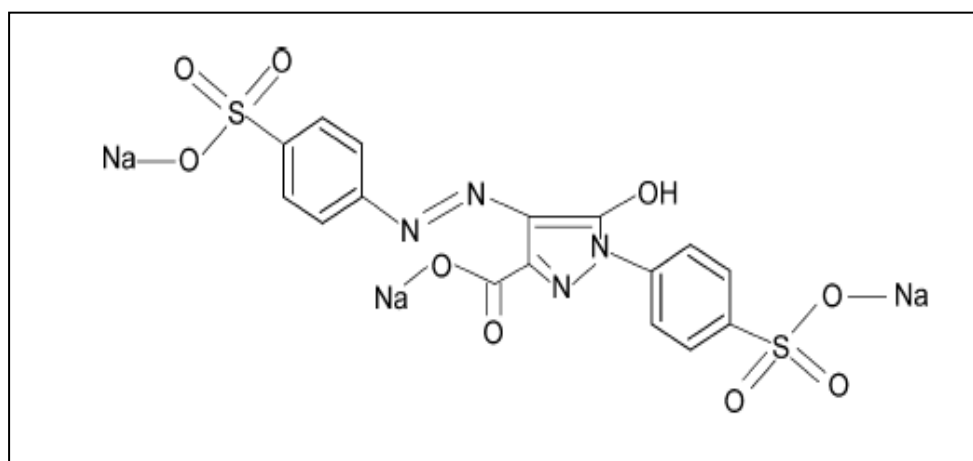


Figure IV.2 : Formule chimique du colorant : le jaune Tartrazine

Tableau IV.1 : Caractéristiques du rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine

Groupe	Numéro de référence	Formule moléculaire	Masse moléculaire	description
Colorant monoazoïque	C.I n° 16255 CEE n° E124	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	604,48 g/mol	Colorant alimentaire, poudre ou granules de couleur rouge
Colorant monoazoïque	C.I n° 19140 CEE n° E102	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	534,37 g/mol	Colorant alimentaire, poudre ou granules de couleur orange claire

IV.3.2.2 Préparation du biosorbant

Le biosorbant utilisé dans notre étude est le fruit du figuier (non comestible, figue sauvage, mâle) qui se reconnaît aux figues qui sont sèches à l'intérieur et tombent sans jamais arriver à maturité [50] (figure IV. 3)



Figure IV.3 : Fiquier sauvage

Le biosorbant ou la biomasse est lavée avec de l'eau distillée puis activée avec de l'acide orthophosphorique 75%, puis elle est soumise à un second lavage et séchée à l'étuve à une température de 100 °C. Cette biomasse est broyée et tamisée en utilisant un tamis de diamètre 600 μm .

IV 3.3 Caractérisation du biosorbant

La caractérisation de la biomasse avant et après traitement est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge, la fluorescence des rayons X et le calcul de la surface spécifique par la méthode de BET.

a) La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface des particules de l'échantillon à analyser. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Les images recueillies pour la biomasse avant l'adsorption sont présentées par les figures IV.4 (a,b,c) elles montrent que la morphologie de

ce biosorbant est poreuse et les pores sont sous forme de rectangles et sous forme de sphères, ce qui montre que la porosité n'est pas homogène.

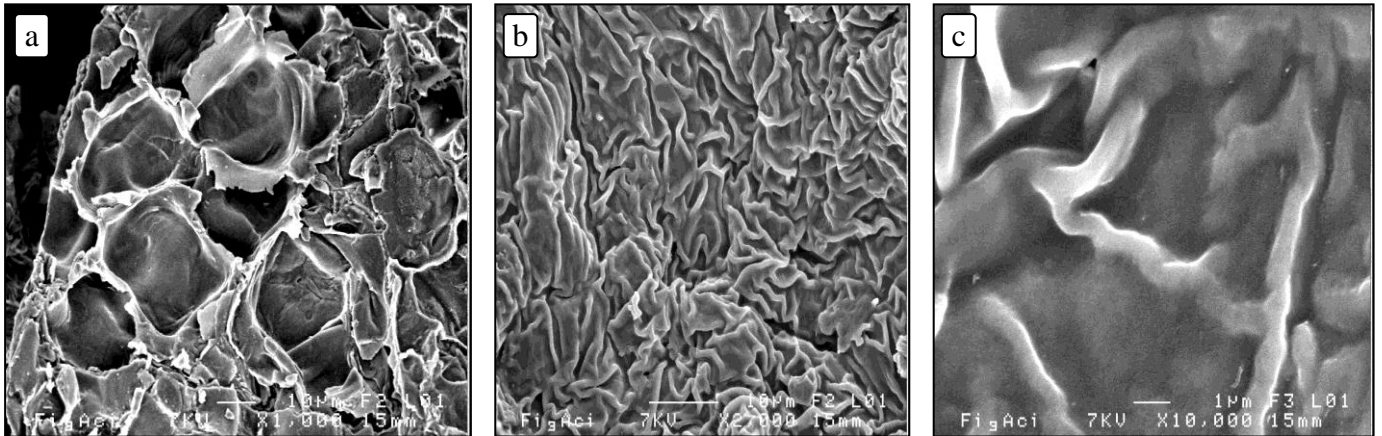


Figure IV.4 : Visualisation du biosorbant par microscopie électronique à balayage avant adsorption

Les images recueillies pour le biosorbant après adsorption du rouge ponceau 4R sont présentées par les figures IV.5 (a,b) montrent que les pores sont saturés par le polluant.

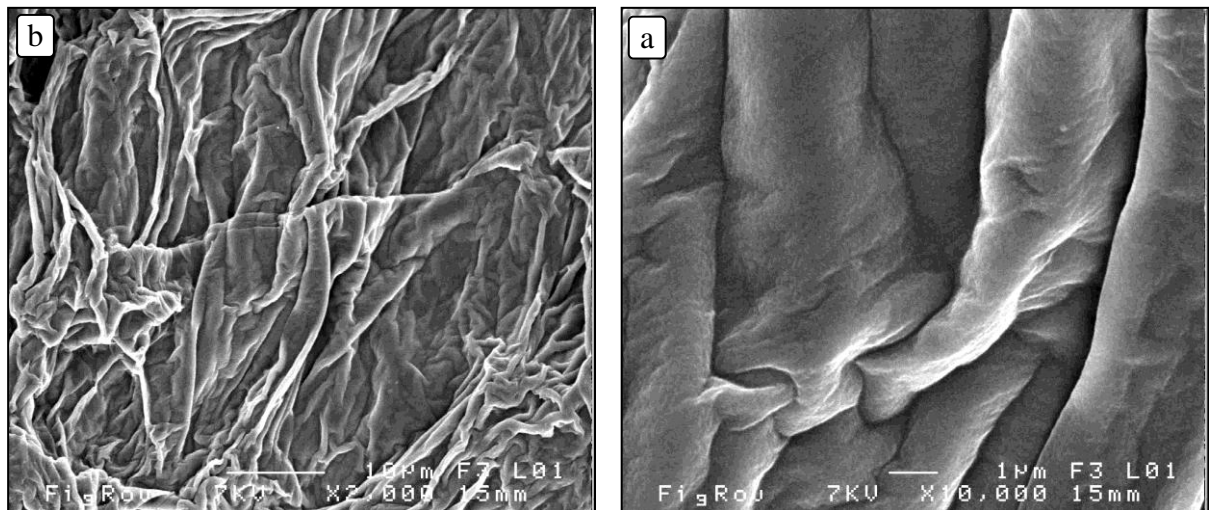


Figure IV.5 : Visualisation de la biomasse par microscopie électronique à balayage après adsorption sur le colorant rouge ponceau

L'image recueillie pour la biomasse après adsorption du jaune Tartrazine est présentée par la figure IV.6 elle montre que les pores ne sont pas totalement saturés par le polluant.

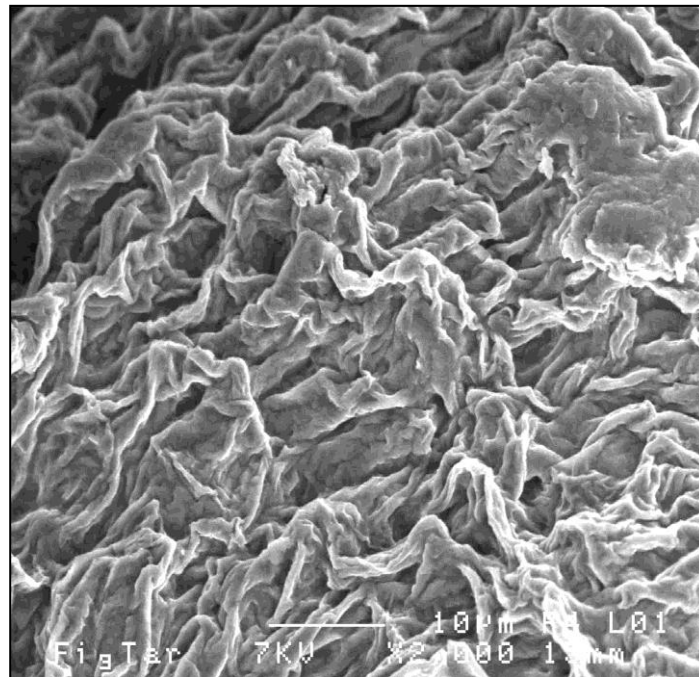


Figure IV.6 : Visualisation du biosorbant par microscopie électronique à balayage après adsorption sur le colorant jaune Tartrazine

b. L'absorption de l'infrarouge

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre (JASCO 3200) sur une gamme 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'adsorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre.

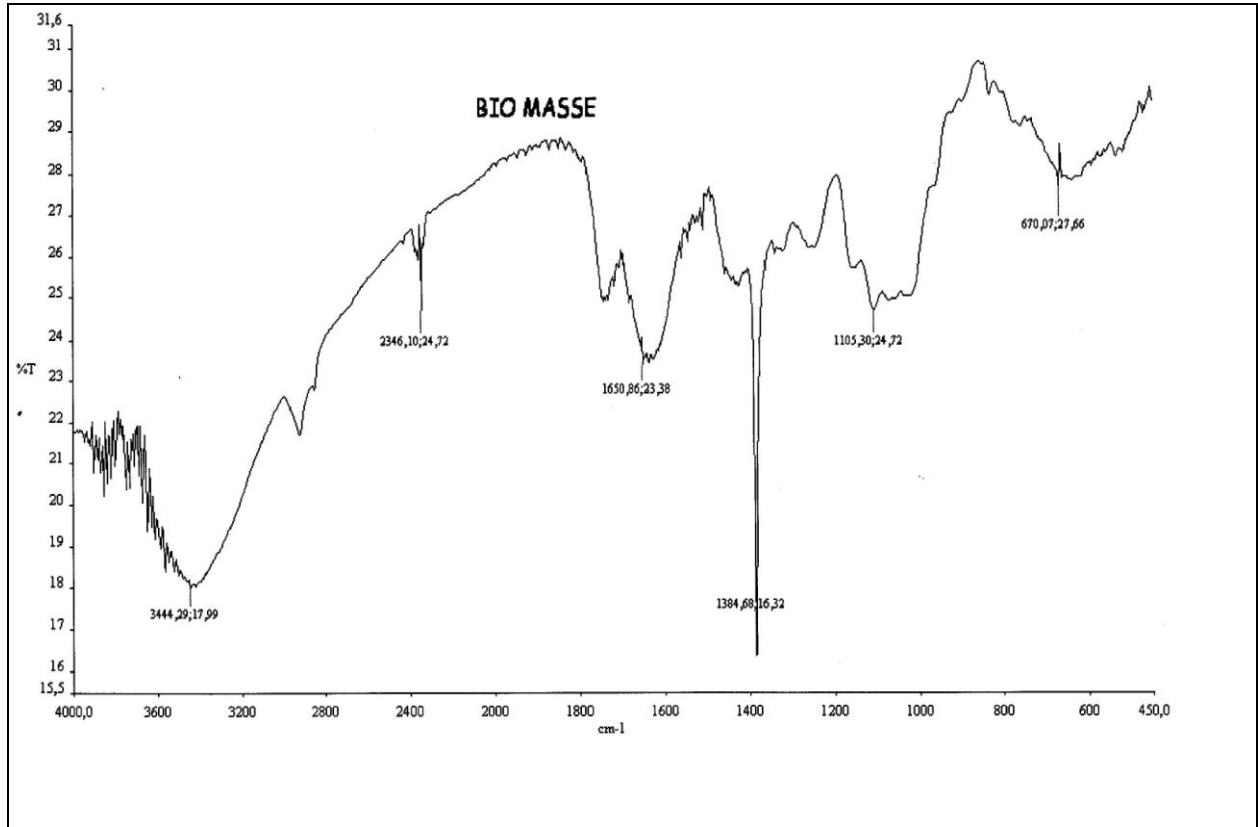


Figure IV.7 : Spectre Infrarouge des figues

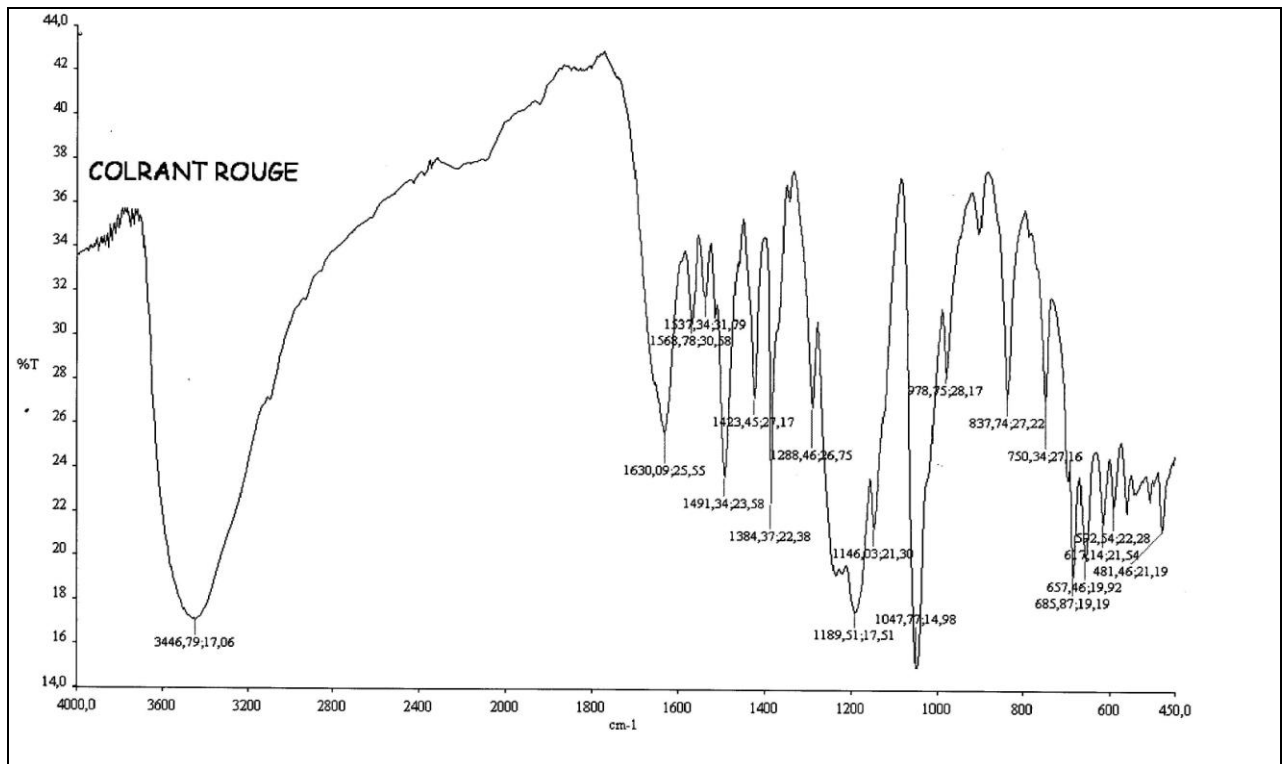


Figure IV.8: Spectre Infrarouge du colorant rouge ponceau 4R

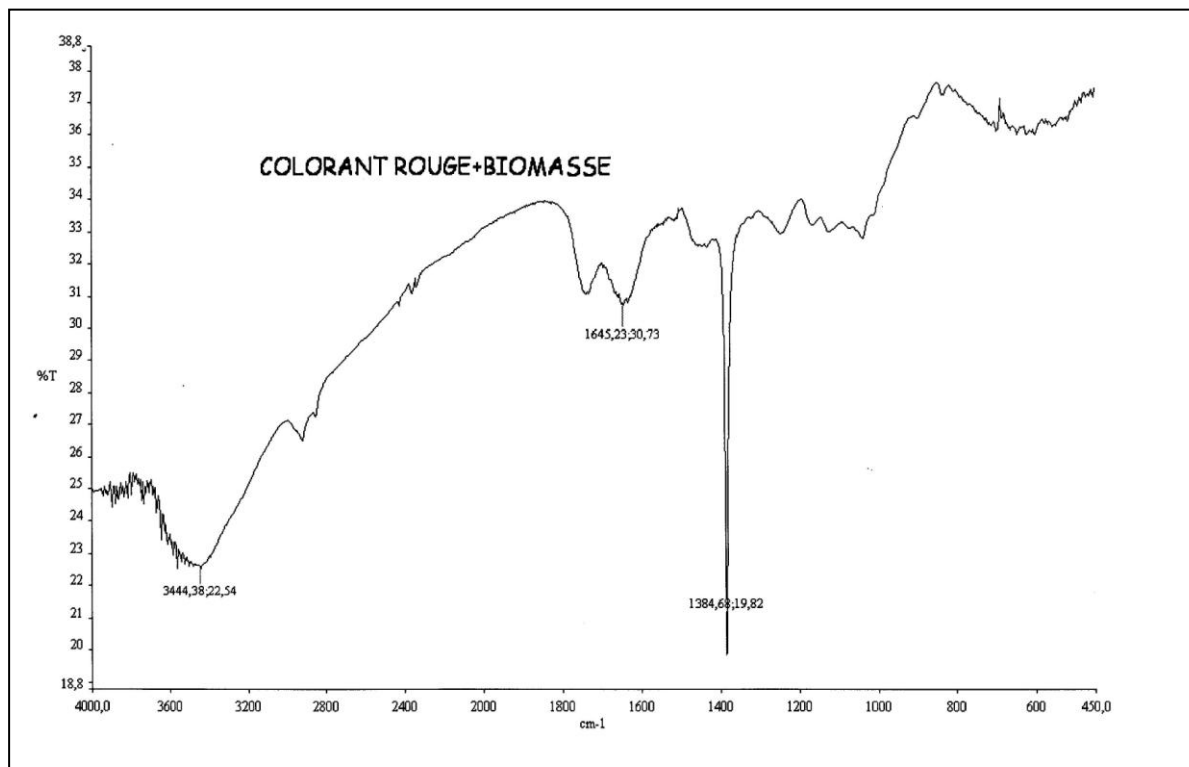


Figure IV.9: Spectre Infrarouge du colorant rouge ponceau et le biosorbant

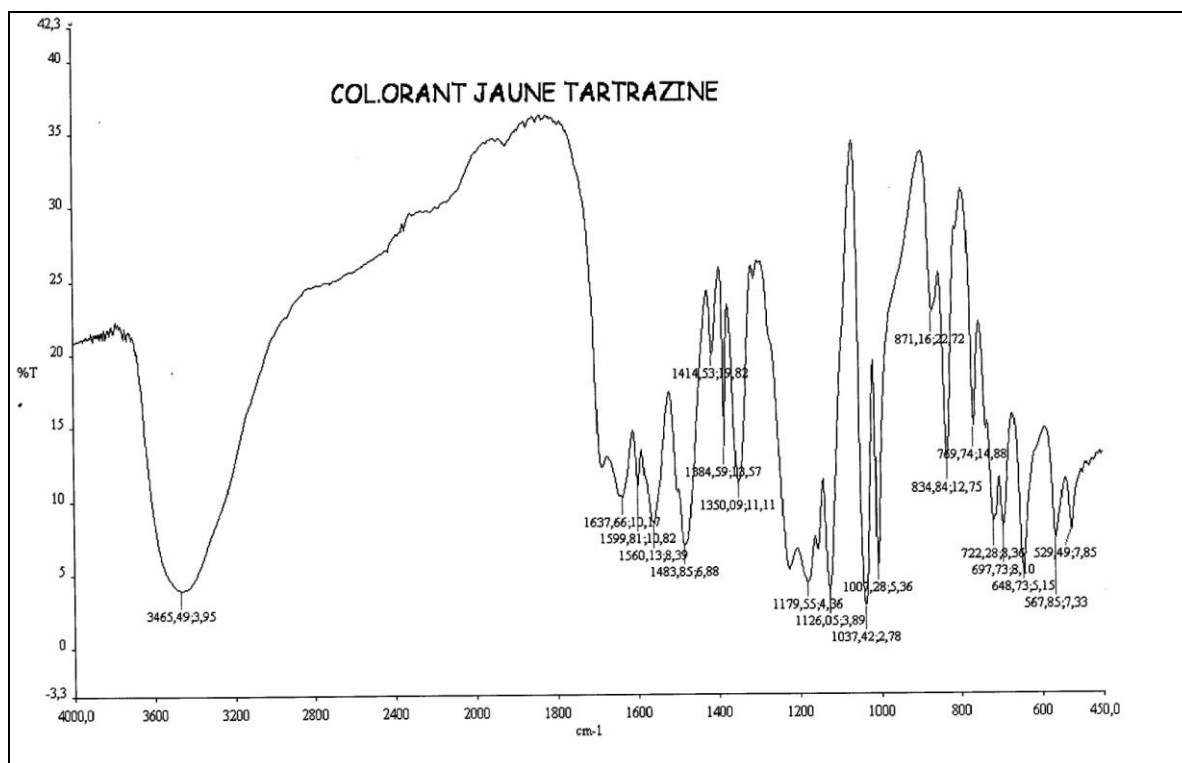


Figure IV.10 : Spectre Infrarouge du colorant jaune Tartrazine

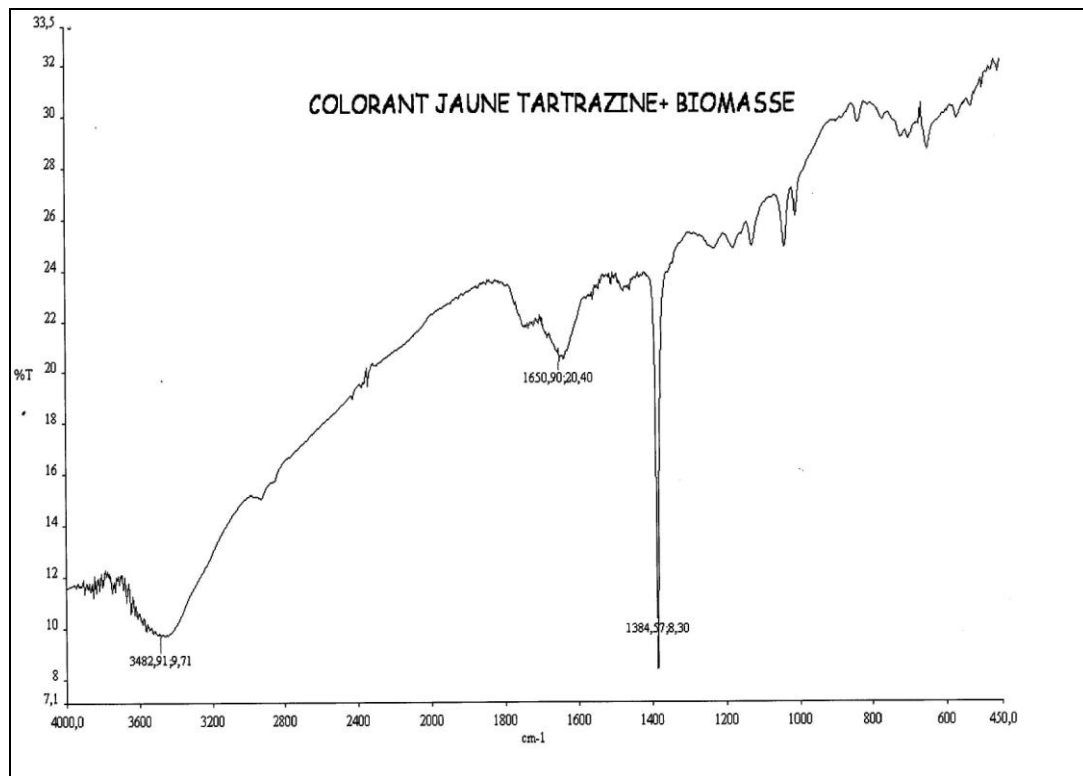


Figure IV.11 : Spectre Infrarouge du colorant jaune Tartrazine et biomasse

Le spectre FTIR Figure IV.7 de la poudre de figue natif est constitué des pics suivants :

- Le pic large à 3444 cm^{-1} résulte de la superposition des bandes d'élongation des liens O-H et N-H ; il caractérise les O-H des acides carboxylique et le groupement alcoolique des polysaccharides qui indique le lien NH la présence des amines et des amides peptidiques.
- Le pic $2950 - 285\text{ cm}^{-1}$ correspond à la liaison C-H des groupes méthylènes.
- Le pic 2346 cm^{-1} montre la présence du lien $\text{C}\equiv\text{N}$.
- Le pic 1750 cm^{-1} probablement du à l'élongation NH des amides.
- Le pic 1650 cm^{-1} peut être attribué au groupement C=O des acides carboxyliques et des amides
- Le pic à 1385 cm^{-1} peut être attribué à O=C-N de l'amide.
- Le pic à 1105 et 1120 cm^{-1} sont attribué aux liens C-O et C-N des alcools et des amines.
- Les pics dans la région $1150, 1050$ et 970 cm^{-1} sont attribué au lien P=O et P-OH indiquant la présence du groupement phosphate dans la biomasse.

L'ensemble des pics de notre biomasse nous permet de dire qu'elle est constituée de glycoprotéine chargée positivement à $\text{pH} < 3,4$.

Le spectre après biosorption du colorant rouge ponceau et le jaune Tartrazine par la biomasse figure montre des changements visibles sur le spectre FTIR ; le changement se traduit par le décalage de certains pics et parfois la disparition de certains pics. Les modifications traduisent le type d'interactions entre les sites actifs de la biomasse et les groupements fonctionnels du colorant jaune, le mécanisme de cette biosorption est complexe. Il est constitué d'une part des interactions de type électrostatique entre les ions NH_3^+ et N^+ -C-Cl les amines et les sulfonâtes colorant. D'autre part la formation de liaison hydrogène entre le proton de l'ion ammonium et la fonction enolique du colorant et le groupement OH de l'acide carboxylique de la biomasse. Il n'est pas exclus de penser à une complexation par le groupement possédant les doublets non liants de l'ion ammonium.

c. Fluorescence des rayons X

Est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la [fluorescence](#) de [rayons X](#). Le [spectre](#) des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en [éléments](#).

Tableau IV.2 : Composition chimique des figures

Eléments	[C]%
Na	0.06
Mg	0.33
Al	0.039
Si	0.101
P	0.103
S	0.056
Cl	0.042
K	0.459
Ca	0.282
Ti	0.005
Mn	0.001
Fe	0.007
Zn	0.003

Les résultats obtenus par la fluorescence X montre le potassium, le calcium, le phosphore et le silicium sont les proportions majoritaires de la composition des figues.

d. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) nous a permis d'accéder à la surface spécifique des figues sauvages. La surface déterminée est de 0,9278 m²/g. Cette faible valeur indique que les figues sauvages possèdent une faible porosité. L'étude de la surface spécifique a été déterminée par adsorption d'azote à l'aide d'un appareil volumétrique de type ASAP 2010.

e. Mesure du point de charge nulle (PZC)

Principe

Les titrages acido-basiques ou titrages potentiométriques consistent à mesurer la quantité de protons ou d'hydroxydes consommés par la surface d'un solide en suspension sous l'effet d'une variation de pH imposée. La force ionique étant fixée, le principe est de comparer les quantités d'acide et de base ajoutées à une suspension de concentration connue et à une solution témoin sans oxyde (ou « blanc »), pour atteindre un même pH. La différence entre la suspension et la solution seule donne la quantité d'ions consommée par la surface des particules et détermine leur charge de surface. Le point de charge nulle PZC (point of zero charge) rigoureusement, le PZNPC (point of zero net proton charge) est égal au PZC en l'absence de l'adsorption spécifique de cations ou d'anions qui est défini au point d'intersection des courbes de titrage réalisées à différentes forces ioniques [66].

Cette méthode décrite par Ferro-Garcia et al [67], et Sontheimer et al [68], consiste à ajuster le pH d'une solution de 0,4g de biomasse dans 40 ml d'eau distillée par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), l'ensemble est laissé sous agitation pendant 48 heures. La figure IV.12, représente l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de biomasse correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 3,4, ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 3,4 la surface est chargée positivement. Donc, notre courbe présente un plateau de charge nulle entre pH=3,4 et pH=10.

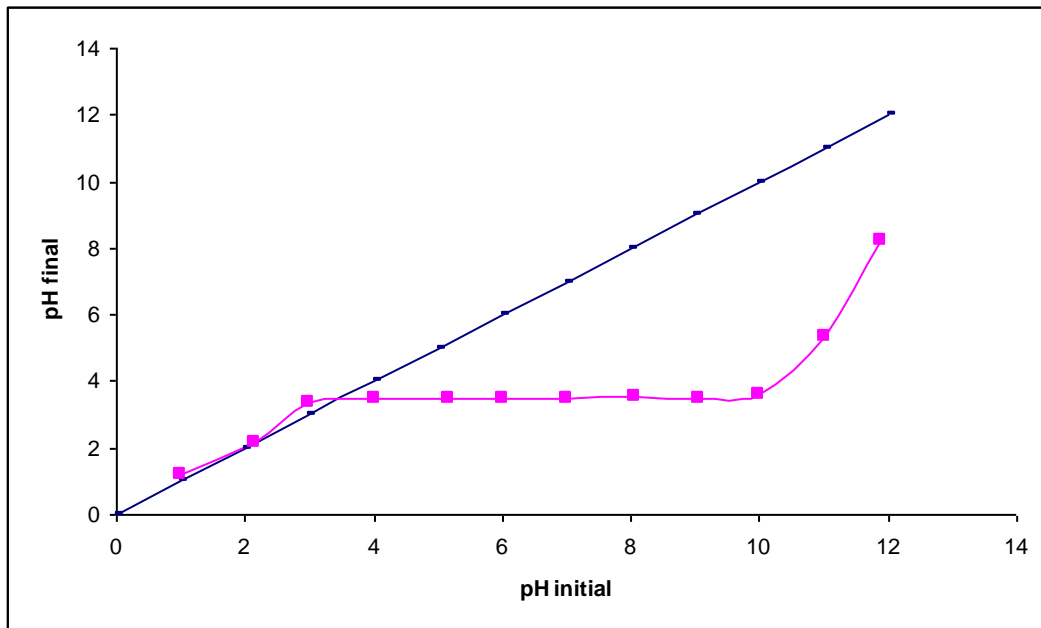


Figure IV.12 : Détermination du point de charges nulles de la biomasse.

IV.4 Modes opératoires

Une solution mère de colorant est préparée avec 0.1g de poudre de colorant dans un litre d'eau distillée pour les colorants le rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par le dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, Le spectrophotomètre utilisé est un appareil « Shimadzu 1800 spectrophotomètre ». Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont 508 et 426 nm respectivement pour le rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine.

L'étalonnage est réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 100 mg/l. Tous les essais sont réalisés dans un bûcher à double enveloppe en système batch (réacteur agité), Le dispositif expérimental est donné par la figure IV.13.



- 1 : réacteur à double paroi**
- 2 : Figure en suspension dans la solution**
- 3 : Agitateur**
- 4 : Thermomètre**
- 5 : Bain thermostat**

Figure IV. 13: Dispositif expérimental de la biosorption

La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sont calculés par les équations IV (1 et 2).

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

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

Avec :

- q : Quantité d'adsorption (mg/g) ;
- R : Rendement de l'élimination du colorant (%)
- V : Volume de la solution (L)

m : Masse de la biomasse (g)

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg/L)

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

IV.4. Résultats et discussion

IV 4.1 Etude paramétrique de l'adsorption

L'étude paramétrique des deux colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine est réalisé dans le but de déterminer les conditions opératoires requises pour la fixation maximale de l'adsorbat, nous avons étudié l'influence du temps de contact, du pH de la solution, de la masse de d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la température et la concentration initiale en colorant.

Pour chaque colorant (le rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine), on traite des volumes identiques des solutions de colorant de concentrations égales à 45mg/L avec un rapport biomasse solution de 1g de biomasse par 100 ml de solution excepté pour les expériences dans lesquelles l'effet de concentration initiale du colorant est étudié.

a. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact pour le colorant rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine sur le processus de biosorption est représenté par la figure (IV.14). Cette étude est réalisée dans la gamme (0-135min) à pH 1.5 et 2 respectueusement à $20^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ avec un volume de 200 ml de solution mis en contact avec 2g de la biomasse. Il a été observé qu'une augmentation de la durée de contact correspond à une amélioration de la biosorption jusqu'à 50 mn où l'équilibre est atteint ; La biosorption augmente rapidement au cours de la première tranche jusqu'à 10 min, puis modérément jusqu'à équilibre. Ce comportement peut être attribué à une saturation rapide des sites actifs au début, disponibles sur la biomasse [69].

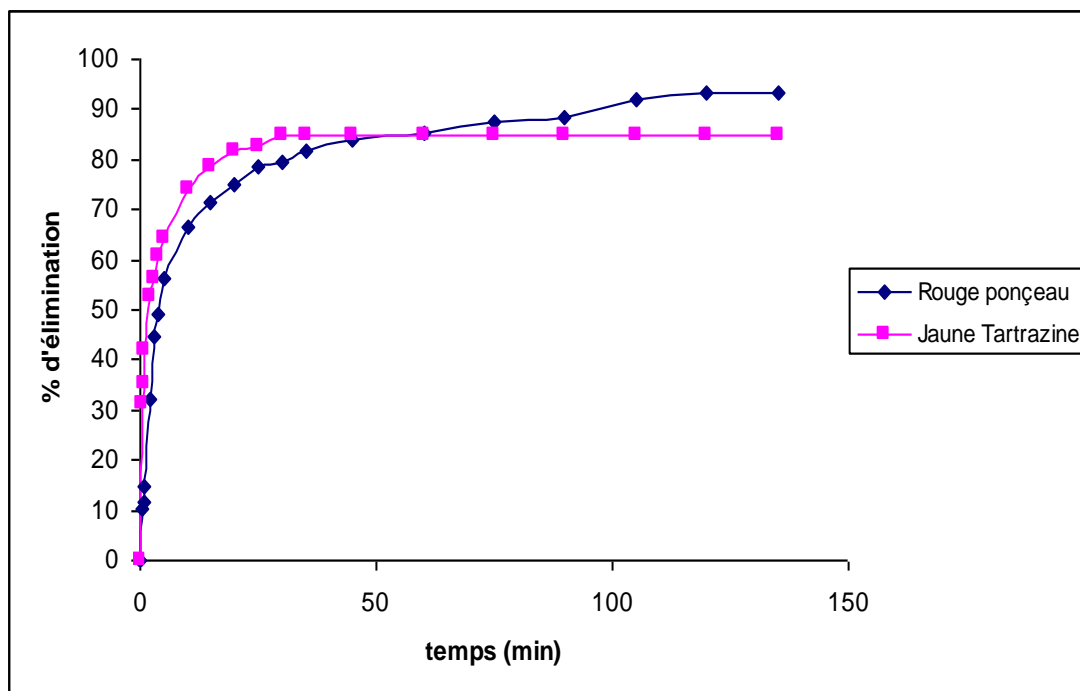


Figure IV.14 Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine en fonction du temps de contact ($C_0 = 45$ mg/L, $T = 20^\circ\text{C}$).

b. L'effet du pH de la solution

Le pH du milieu est un facteur important car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbant. On constate d'après la figure (IV.15) que le rendement d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à $\text{pH} = 1.5$ et $\text{pH} = 2$ respectivement pour le rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine. Lorsque le pH augmente de 1.5 à 3 et de 2 à 3, le rendement d'élimination diminue puis se stabilise pour un pH de 4 à 8.

Les résultats montrent que le pH acide était favorable pour l'adsorption des deux colorants. Ces résultats concordent avec les travaux antérieurs [34,35].

A l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant ce qui est en concordance avec les travaux antérieurs [70,71].

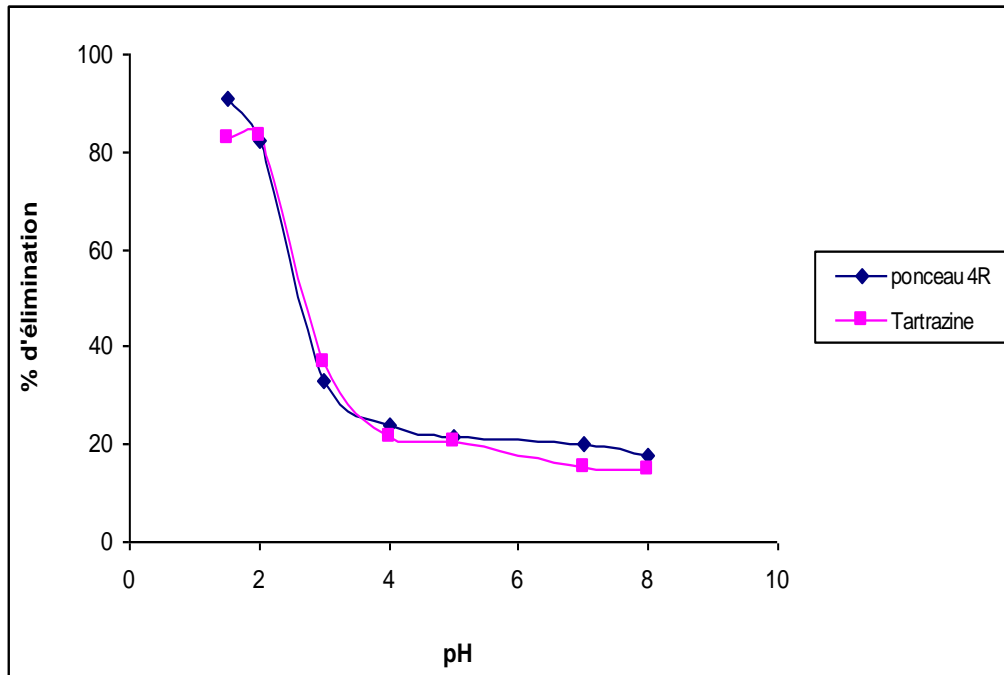


Figure IV.15 : Evolution du rendement d'élimination des colorants ponceau 4R et le jaune Tartrazine en fonction du pH ($C_0 = 45 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

c. L'effet de la masse d'adsorbant

D'après les résultats illustrés par la figure(IV.16), le rendement d'élimination du colorant rouge ponceau 4R et du jaune Tartrazine augmente respectivement de 36 à 93% et de 48 à 83% avec l'augmentation respective de la masse de l'adsorbant de 0.2g à 1.4g.

Ceci, s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à l'adsorption du colorant rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine. Cependant, qu'au delà de 0.8g le taux d'élimination devient constant [43].

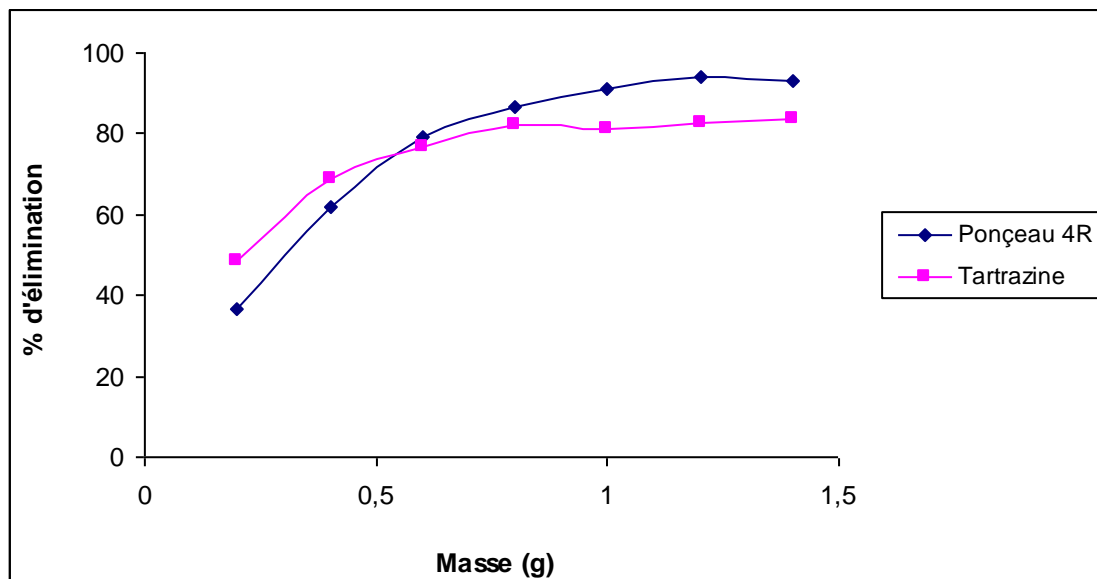


Figure IV.16 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rougeponceau 4R et le jaune Tartrazine en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0 = 45 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

d. L'effet de la vitesse d'agitation

L'agitation permet de maintenir les particules solides en suspension uniforme dans le liquide et de réduire la résistance au transfert de matière autour des particules solides. D'après les résultats représentés par la figure (IV.17) le rendement d'élimination des colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine respectivement reste presque constant 88 à 90% et 85 à 85% avec l'augmentation de la vitesse de 350 à 500 tr/min.

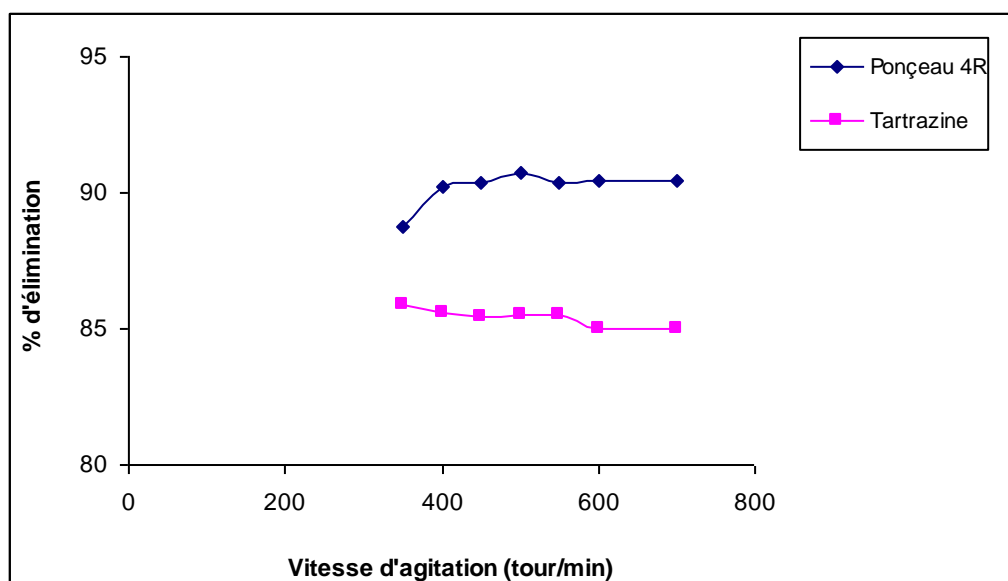


Figure IV.17 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine en fonction de la vitesse d'agitation ($C_0 = 45 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

e. Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température nous avons fait varier la température de la solution des colorants (45mg/l) de 10 à 50°C, les résultats représentés par la figure (IV.18) montrent que le rendement d'élimination augmente avec la température pour le rouge ponceau 4R de 86 à 92% [38]. Par contre pour le jaune Tartrazine nous constatons que le rendement d'adsorption diminue de 87 à 74% avec l'augmentation de la température [42].

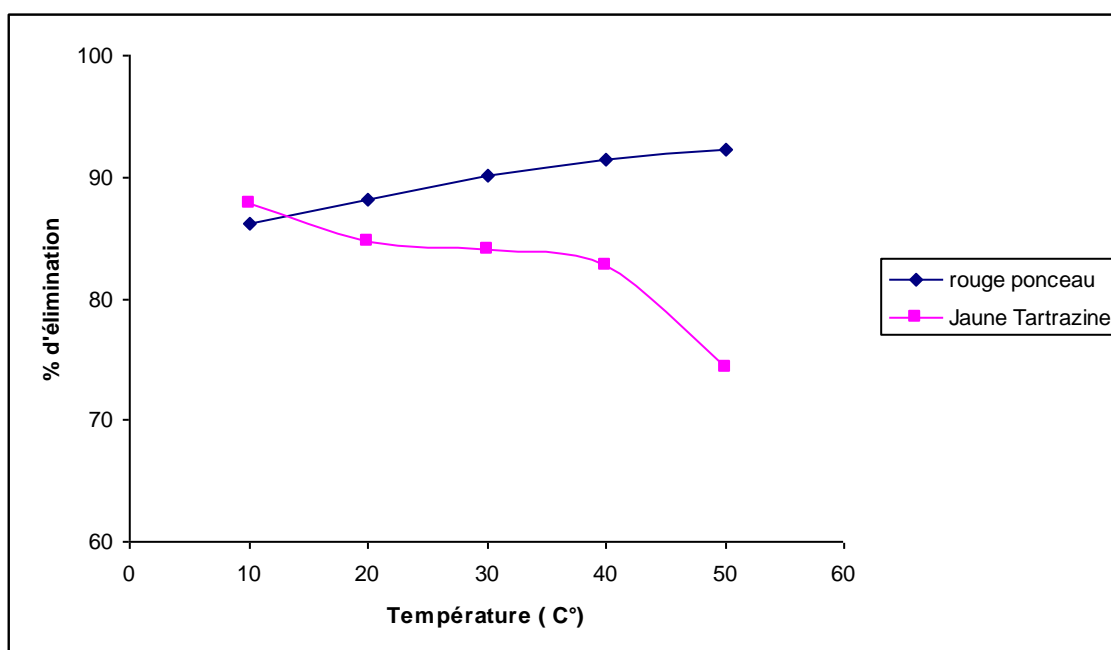


Figure IV.18 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine en fonction de la température

f. Effet de la concentration initiale en colorant

Les résultats illustrés par la figure (IV.19), montrent que le rendement d'élimination est constant pour les faibles concentrations puis il diminue de 93 à 71 % pour les fortes concentrations du colorant le rouge ponceau 4R pour des concentrations allant de 45 à 100 mg L⁻¹, Par contre on remarque une légère augmentation du rendement d'élimination de 74 à 80% pour le jaune Tartrazine pour des concentrations de 10 à 85 mg L⁻¹. Le taux d'élimination est plus rapide à faible concentrations et diminue avec l'augmentation des concentrations [72].

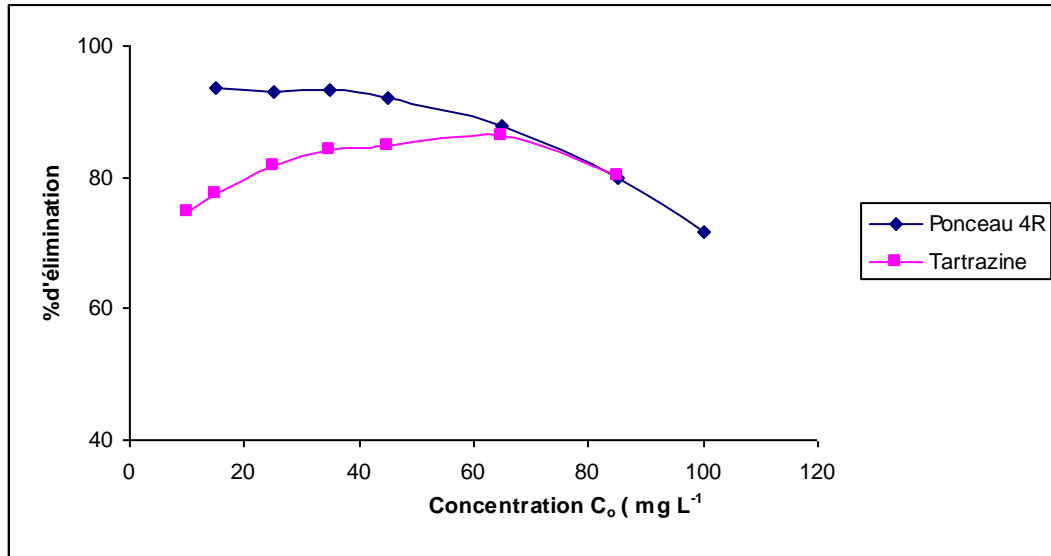


Figure IV.19 : Evolution du rendement d'élimination des colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine en fonction de la concentration initiale ($C_0 = 45 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

IV 4.2 Conclusion

L'étude paramétrique a permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 50 min pour le colorant rouge ponceau et 20 min pour le jaune Tartrazine.
- L'adsorption des deux colorants est favorisée en milieu acides $\text{pH} = 1,5$ pour le colorant rouge ponceau et $\text{pH} = 2$ pour le jaune Tartrazine.
- Le rendement d'élimination est de 92, 84% respectivement pour les deux colorants rouge ponceau et le jaune Tartrazine.
- Le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant pour les deux colorants rouge ponceau et le jaune Tartrazine.
- Le rendement d'élimination croît avec la quantité d'adsorbant introduite.

IV 4.3 Etude de l'équilibre d'adsorption

IV4.3.1 Isothermes d'adsorption

Graphiquement, l'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la concentration de l'adsorbat dans la phase solide (q_e) en fonction de la concentration résiduelle en solution à l'équilibre (C_e). Les figures IV (20 et 21) représentent les isothermes de biosorption sur la biomasse. La quantité des deux colorants adsorbée augmente avec la concentration à l'équilibre. L'isotherme présente une forte biosorption à faible concentration suivie d'un palier de saturation pour les fortes concentrations, ne peut contenir que d'une monocouche pour le rouge ponceau 4R ceci est caractéristique d'une isotherme de type I, d'après la classification de Brunauer et al. Cependant pour le jaune Tartrazine l'isotherme d'adsorption est linéaire, au fur et au mesure que la concentration augmente, la quantité adsorbé augmente, ceci s'explique par la formation de plusieurs monocouches, ceci qu'est caractérisé par une isotherme de type III.

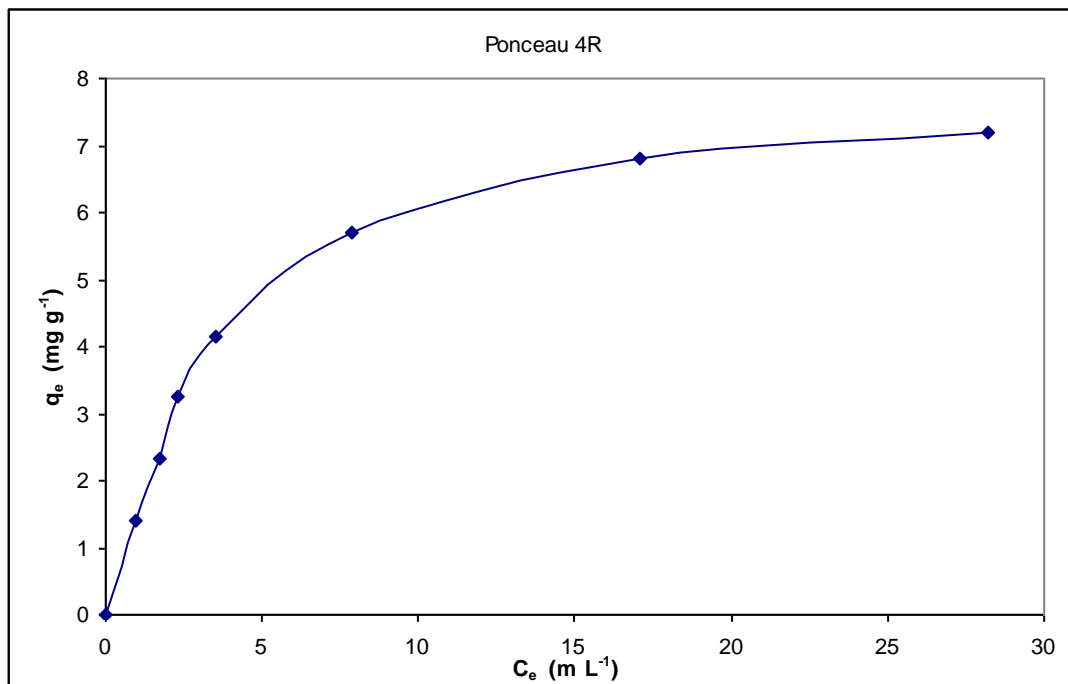


Figure IV. 20 : Isotherme de biosorption du rouge ponceau 4R sur La biomasse
($T = 20^\circ\text{C}$, $t = 90$ mn, $\text{pH} = 1.5$, $\text{S/L} = 1\text{g L}^{-1}$)

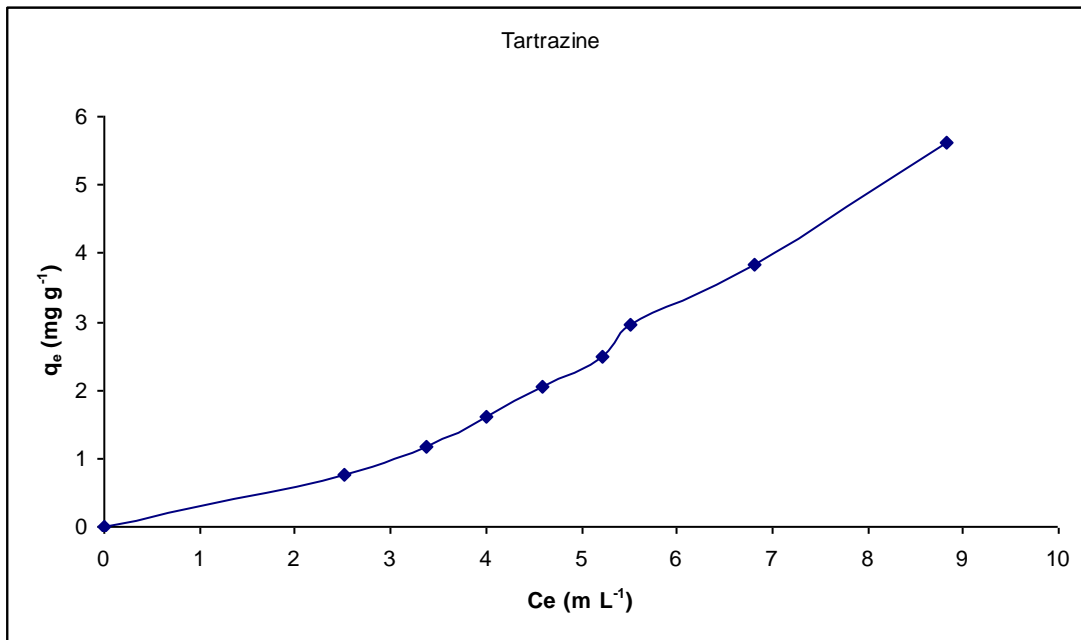


Figure IV.21 : Isotherme de biosorption du jaune Tartrazine sur la biomasse
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ mn, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1\text{g L}^{-1}$)

Il existe de nombreux modèles théoriques qui sont développés pour décrire les isothermes de biosorption. Cependant, nous nous sommes intéressés aux modèles de deux paramètres de Langmuir, Freundlich, Tempkin, et Dubinin Raduskevich ainsi qu'aux modèles de trois paramètres de Redlich-Peterson et Sips, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux est déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) d'une part, et le pourcentage de déviation de l'erreur (% E), d'autre part. Les résultats de la modélisation sont considérés comme convenables pour décrire un processus d'adsorption si la déviation de l'erreur est minimale [73]. Notons que (% E) est calculé selon l'équation (IV.1) :

$$\% E = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e - q_{\text{cal}}}{q_e} \right| \right) \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

N : est le nombre de points expérimentaux

q_{calc} : est la quantité calculée du colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg g^{-1}).

- **Isothermes d'adsorption non linéaire et linéaires à deux paramètres**

Les courbes IV (22 et 23) représentent la modélisation des isothermes d'adsorption non linéaire des deux colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine respectivement.

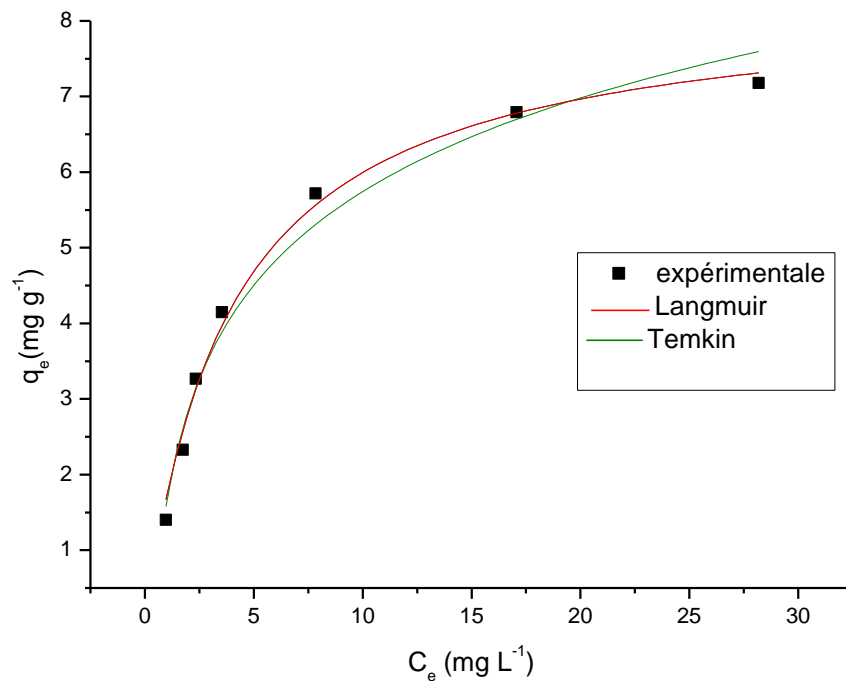


Figure. IV.22 : Modélisation de l'isotherme de biosorption du rouge ponceau 4R sur la biomasse ($T = 20^\circ\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$ et $\text{S/L} = 1 \text{ g L}^{-1}$)

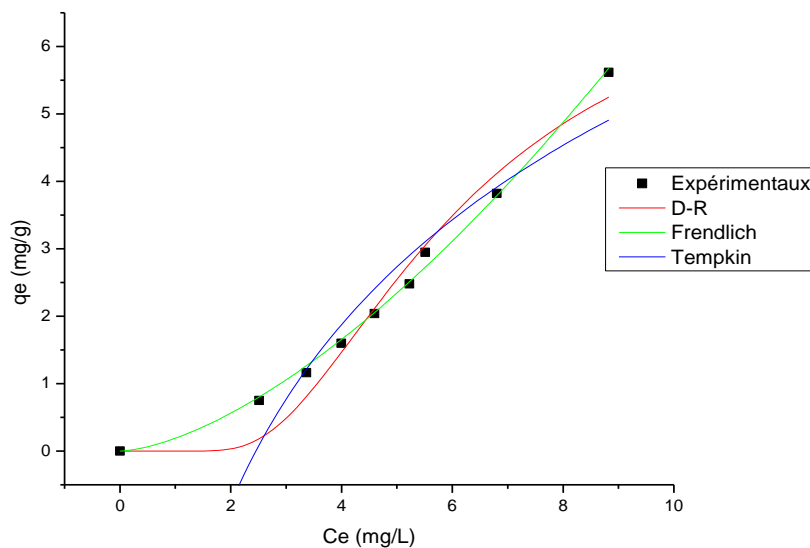


Figure IV.23 : Modélisation de l'isotherme de biosorption du jaune Tartrazine sur la biomasse ($T = 20^\circ\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $\text{S/L} = 1 \text{ g L}^{-1}$)

La linéarisation des équations des modèles de Freundlich, Langmuir, Tempkin et Dubinin – Raduskevich est représentée par les figures IV (20 à 22) et (23 et 24) pour le rouge ponceau et

le jaune Tartrazine respectivement. Les différents paramètres qui régissent les régressions non linéaires et linéaires sont regroupés dans les tableaux IV (2 et 3) pour les deux colorants rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine respectivement.

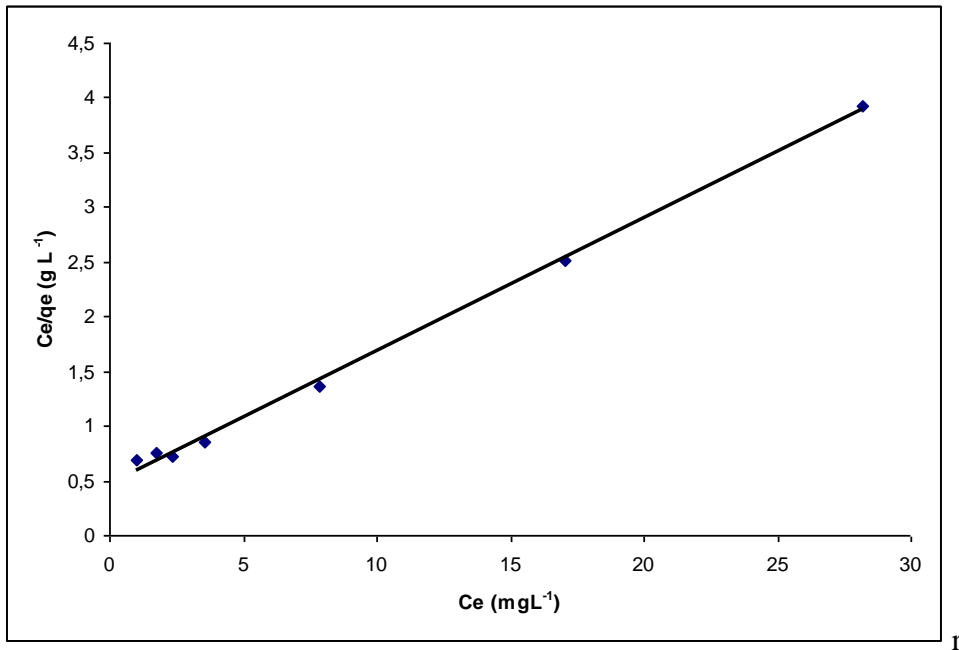


Figure V. 24 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du rouge ponceau 4R sur la biomasse. (T = 20°C, C = 45 mg L⁻¹, pH = 1.5 et S/L = 1 g L⁻¹)

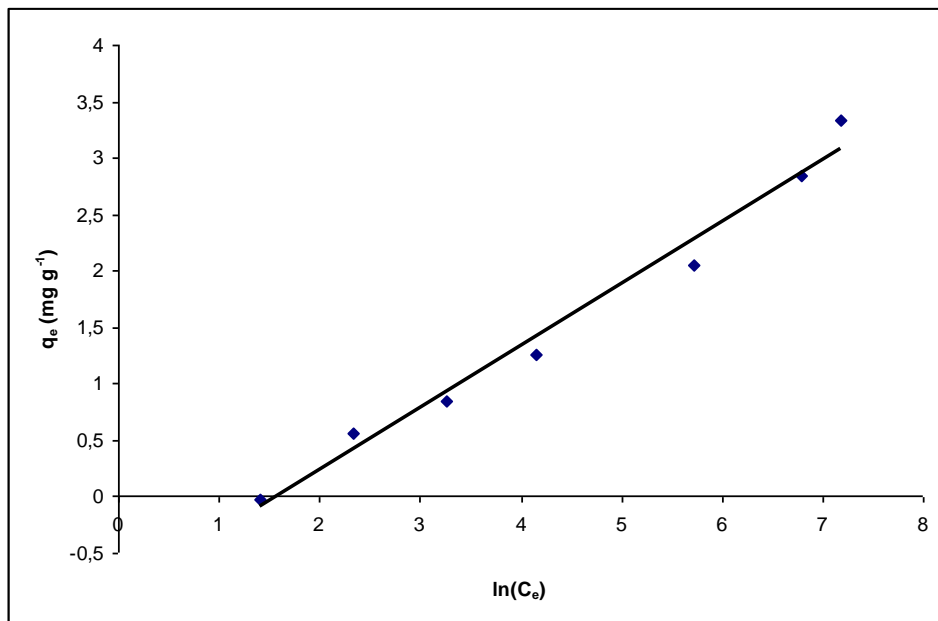


Figure V.25 : Isotherme de Temkin d'adsorption du rouge ponceau 4R sur la biomasse. (T = 20°C, C = 45 mg L⁻¹, pH = 1.5 et S/L = 1 g L⁻¹)

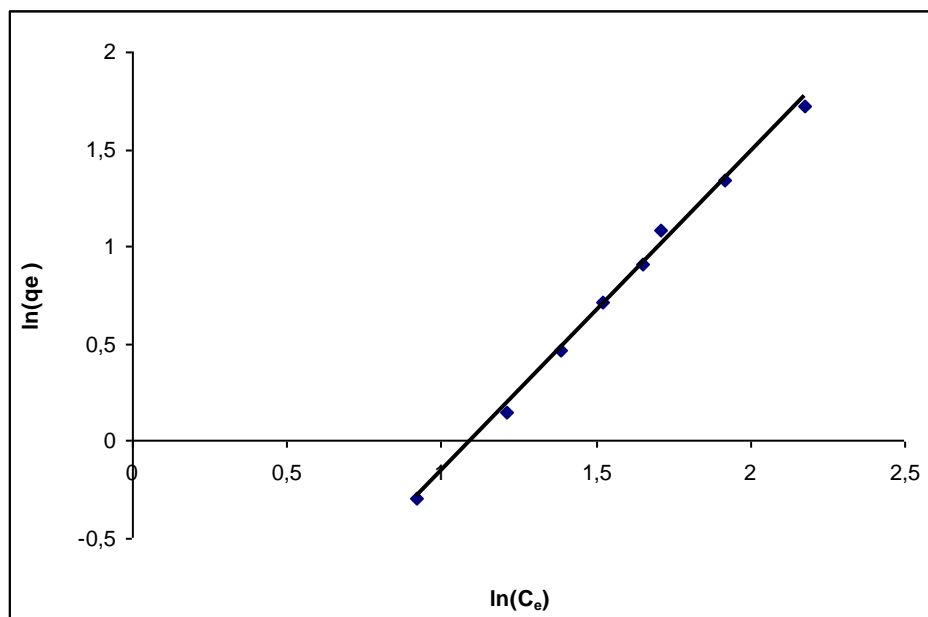


Figure IV.26 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse.
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$)

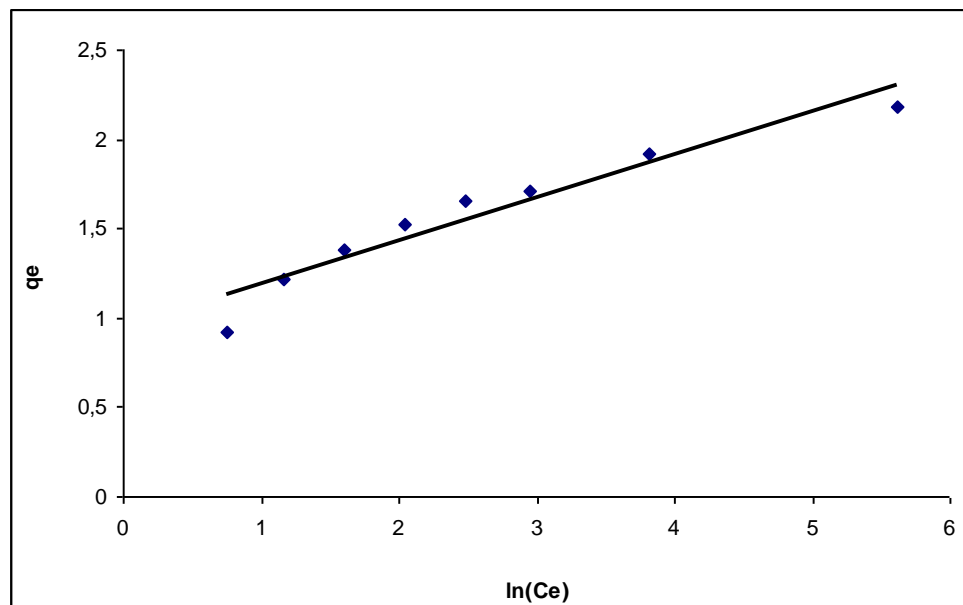


Figure IV.27 : Isotherme de Temkin d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$)

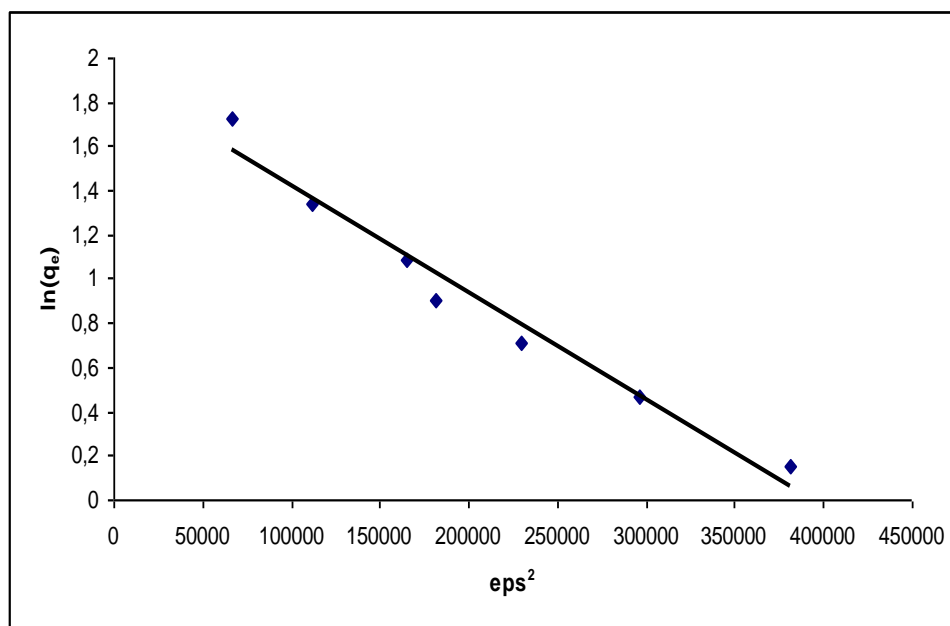


Figure IV.28 : Isotherme de Dubinin – Raduskevich d'adsorption du jaune Tartrazine sur la biomasse ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g L}^{-1}$)

Tableau IV.2 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption linéaire pour le rouge ponceau 4R.

Langmuir	$q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	%E	R^2
Regression lineaire	8.278	0.250	0.9026	0.997
Regression non lineaire	8.317	0.258	2.9227	0.992
Frendlich	$1/n$	K_F	%E	R^2
Regression lineaire	0.462	1.873	1.5688	0.900
Regression non lineaire	0.364	2.311	8.4415	0.918
Temkin	$A_T (\text{L mg}^{-1})$	$b (\text{J mol}^{-1})$	%E	R^2
Regression lineaire	2.485	1362.951	1.7732	0.982
Regression non lineaire	2.485	1362.928	1.7750	0.981

Tableau IV.3 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption linéaire pour le jaune Tartrazine.

Frendlich	1/n	k _F	%E	R ²
linéaire	1,636	0,166	0,0932	0,996
non linéaire	1,558	0,191	1,8047	0,997
Temkin	A _T (Lmg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	%E	R ²
linéaire	51,725	10128,906	28,5919	0,923
non linéaire	0,407	634,941	4,7942	0,942
Dubinin Radskevich	q _{max} (mg g ⁻¹)	β (mol ² KJ ⁻²)	%E	R ²
linéaire	6,706	4,839 10 ⁻⁶	0,353	0,969
non linéaire	7,707	5,617 10 ⁻⁶	7,786	0,982

b : constante de Langmuir (L mg⁻¹)

%E erreur

q_{max} : capacité maximale (mg g⁻¹)

A_T : constante de Temkin (L mg⁻¹)

b : constante de Temkin (J mol⁻¹)

R² : coefficient de corrélation

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV. 2 pour le colorant rouge ponceau 4R nous remarquons que les modèles de Langmuir (R² = 0,997) et Temkin (R² = 0,982) pour les régressions linéaires ajustent mieux notre expérience que celle de Freundlich (R² = 0,900) du fait que les coefficients de corrélation tendent vers l'unité.

Les différents paramètres déterminés selon les régressions linéaire et non linéaire sont très proches. Pour la régression non linéaire, les points expérimentaux se mettent sur la courbe simulée, il permet de prédire les valeurs expérimentales avec une erreur plus faible.

Toutefois les résultats illustrés dans le tableau IV.3 pour le colorant jaune Tartrazine montrent que le modèle de Dubinin – Radskevich pour les régressions linéaires ajuste mieux notre expérience (R² = 0,969), ce qu'est confirmé par la régression non linéaire avec (R² = 0,982), cependant nous remarquons que pour le modèle de Freundlich l'adsorption est faible (1/n >1).

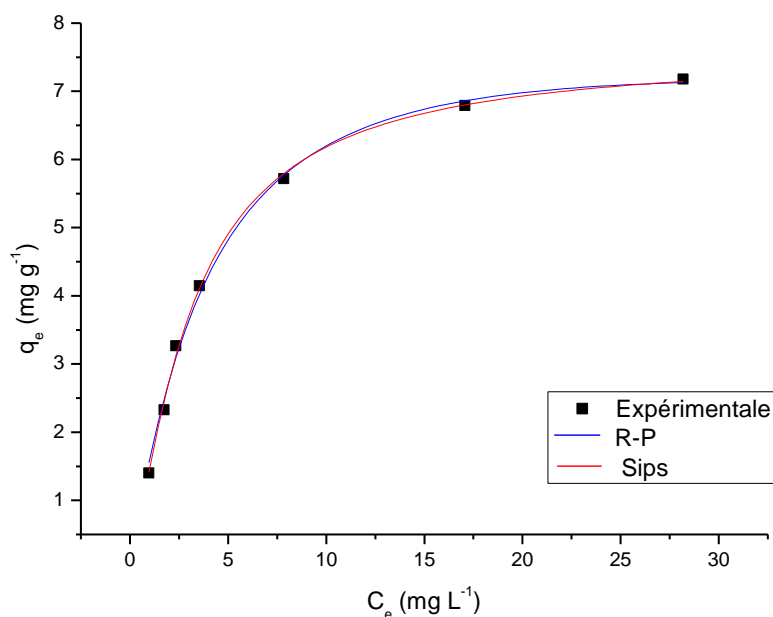


Figure IV.29 : Modélisation de l'isotherme non linéaire de biosorption du rouge ponceau 4R sur la biomasse ($T = 20^\circ\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$ et $m = 1 \text{ g L}^{-1}$)

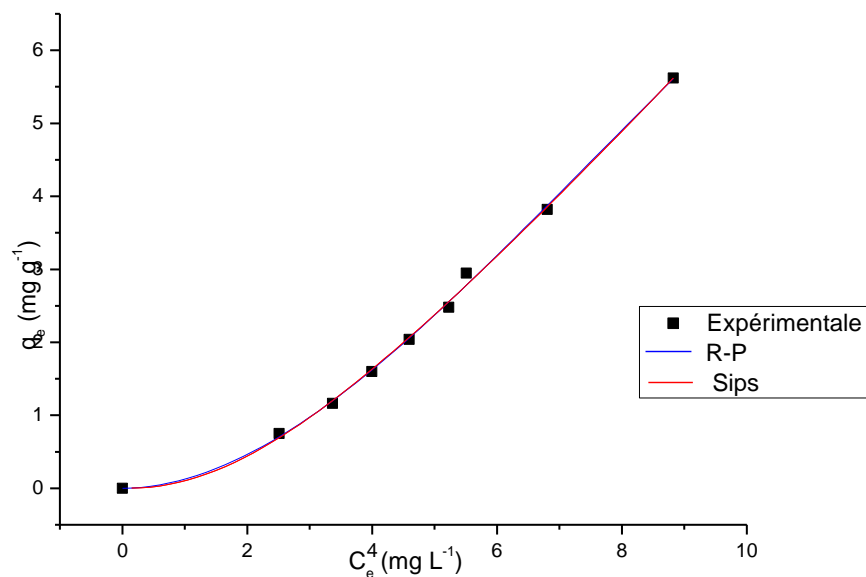


Figure IV.30 : Modélisation de l'isotherme non linéaire de biosorption du jaune Tartrazine sur la biomasse ($T = 20^\circ\text{C}$, $C = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ et $m = 1 \text{ g L}^{-1}$)

• Isothermes d'adsorption non linéaire à trois paramètres

Le modèle à trois paramètres de Sips a donné un bon ajustement à l'isotherme de biosorption pour le colorant rouge ponceau 4R représenté par la figure (IV.29) avec %E plus faible et coefficient de corrélation ($R^2 = 0,996$) supérieur à celui de Redlich-Peterson, donc le modèle de Sips est le plus adéquat, les résultats sont donnés dans le tableau (IV.4).

La valeur de la capacité maximale de la biosorption obtenue par le modèle de Langmuir ($8,317 \text{ mg g}^{-1}$) et compatible à celle obtenue par le modèle de Sips ($7,578 \text{ mg g}^{-1}$). Les résultats obtenus révèlent une bonne cohérence entre la valeur de la capacité maximale de l'expérience ($7,321 \text{ mg g}^{-1}$) lue directement sur la courbe correspondant au palier maximal de la biosorption de l'isotherme (figure IV 22) et le modèle de Langmuir et Sips.

L'ajustement des données expérimentales avec les isothermes de Sips et de Redlich-Peterson pour le colorant jaune Tartrazine est donné par la figure (IV.30). Nous constatons que la différence entre les équations de Sips et Redlich-Peterson est difficile, les deux courbes théoriques se coïncident. La représentation graphique de Sips est meilleure que celle de Redlich-Peterson du fait du pourcentage de déviation de l'erreur plus faible, les résultats sont donnés dans le tableau (IV.5).

Tableau IV.4 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption non linéaire pour le rouge ponceau.

Paramètres Modèles	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	n	%E	R^2
Sips	7,5787	0,2376	1,2706	0,3361	0,9983
Redlich-Peterson	A	B	β	%E	R^2
	1,8212	0,146	1,1228	1,529	0,9963

Tableau IV.5 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption non linéaire pour le jaune Tartrazine

Paramètres Modèles	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	n	%E	R^2
Sips	18,6764	0,0068	1,9033	0,2368	0,9983
Redlich-Peterson	A	B	β	%E	R^2
	0,9020	7,8575	1,3488	0,2878	0,9982

IV.4.3.2 Conclusion

L'étude de l'équilibre d'adsorption des deux colorants rouge ponceau et le jaune Tartrazine a été examinée en faisant varier la concentration initiale des deux colorants et la température. Il ressort de cette étude que le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'adsorption du rouge ponceau, alors que le modèle de Dubinin – Raduskevich ajuste mieux l'adsorption du colorant jaune Tartrazine

IV.4.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo premier ordre et le modèle pseudo second ordre [74] qui sont dépendants des réactions d'adsorption ainsi que les modèles d'Elovich et de diffusion intra particulaire. Ces quatre modèles sont détaillés dans le chapitre II.

- **Modèle du pseudo premier ordre**

Pour déterminer l'ordre de la cinétique, nous avons testé en premier lieu le modèle du pseudo premier ordre pour les deux colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine, représentés par les figures IV.(31 à 34) à des températures et des concentrations différentes. Les résultats sont regroupés dans les tableaux IV (6 et 7) respectivement déterminés d'après l'équation du pseudo premier ordre (II.12)

Tableau IV.6 : Constantes de la cinétique du premier ordre d'adsorption pour le rouge ponceau.

paramètres	K_1 ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1}$)	q_{exp} (mg g^{-1})	$q_{\text{thé}}$ (mg g^{-1})	R^2
Effet de la concentration T = 20°C				
$C_i = 15 \text{ mg/L}$	0,142	1,403	0,395	0,855
$C_i = 25 \text{ mg/L}$	0,177	2,326	0,908	0,742
$C_i = 65 \text{ mg/L}$	0,049	5,636	2,424	0,844
$C_i = 85 \text{ mg/L}$	0,055	6,600	4,449	0,971
Effet de la température $C_i = 45 \text{ mg/L}$				
$T = 20^\circ\text{C}$	0,148	4,145	2,198	0,871
$T = 30^\circ\text{C}$	0,111	4,148	1,806	0,905
$T = 40^\circ\text{C}$	0,095	4,074	1,66	0,883

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que le modèle du pseudo premier ordre n'est pas applicable pour les deux colorants, vu les faibles coefficients de corrélation obtenus pour le rouge ponceau et la non concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre $q_{e,theo}$ calculées à partir du modèle du premier ordre avec celle déterminées expérimentalement pour le jaune Tartrazine.

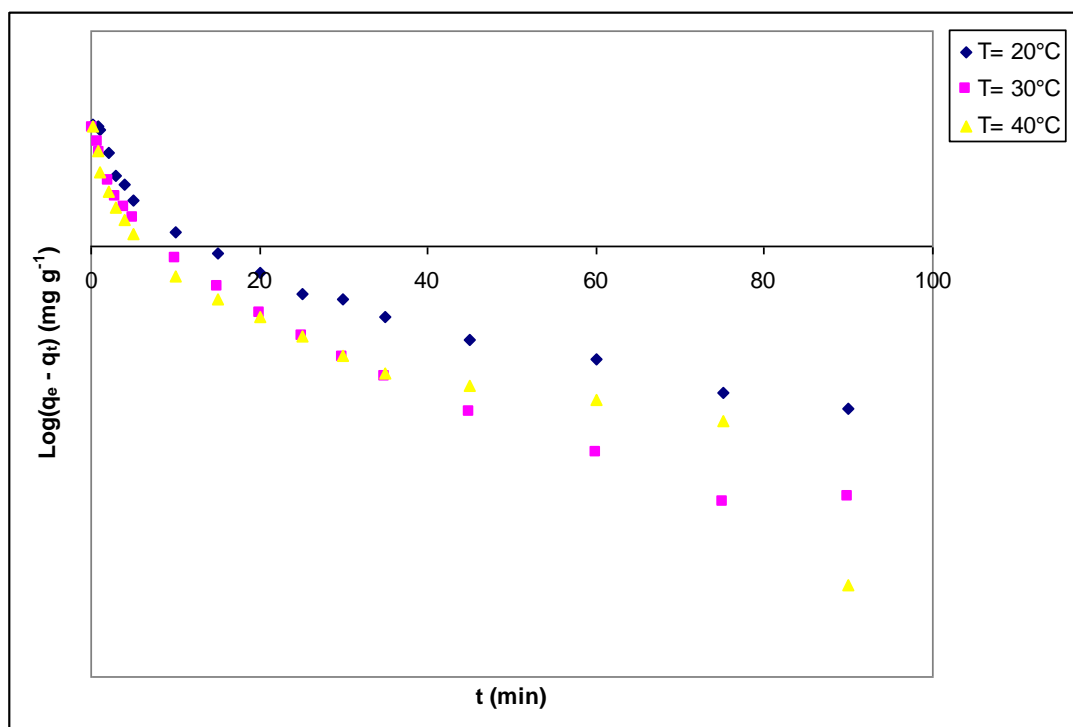


Figure IV.31 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du rouge ponceau pour différentes températures ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,5$, $S/L = 1 \text{ g/L}$)

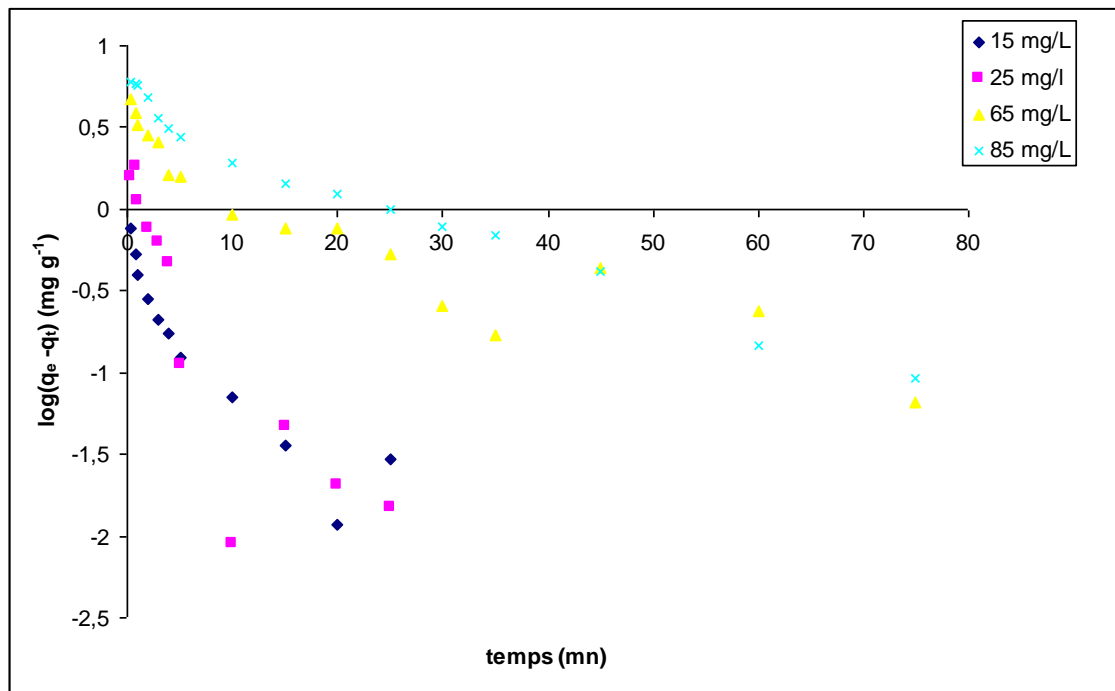


Figure IV.32 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du rouge ponceau pour différentes concentrations ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=1,5$, $S/L=1\text{g/L}$)

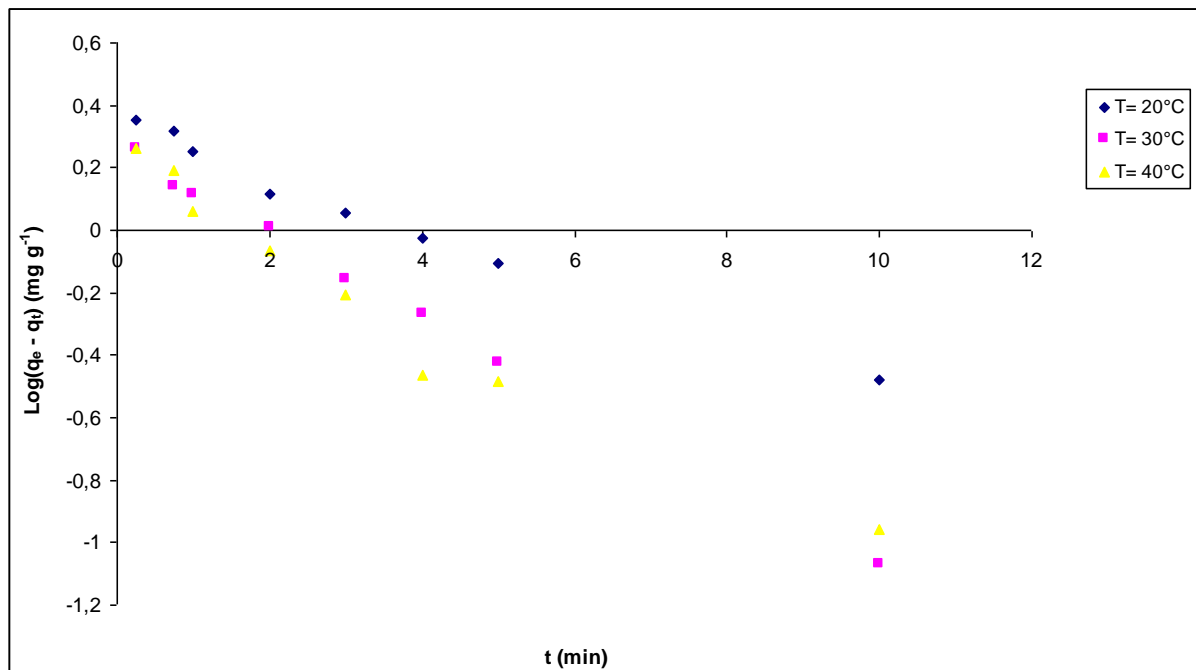


Figure IV.33 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du jaune Tartrazine à différentes températures ($C=45\text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=2$, $S/L=1\text{g/L}$)

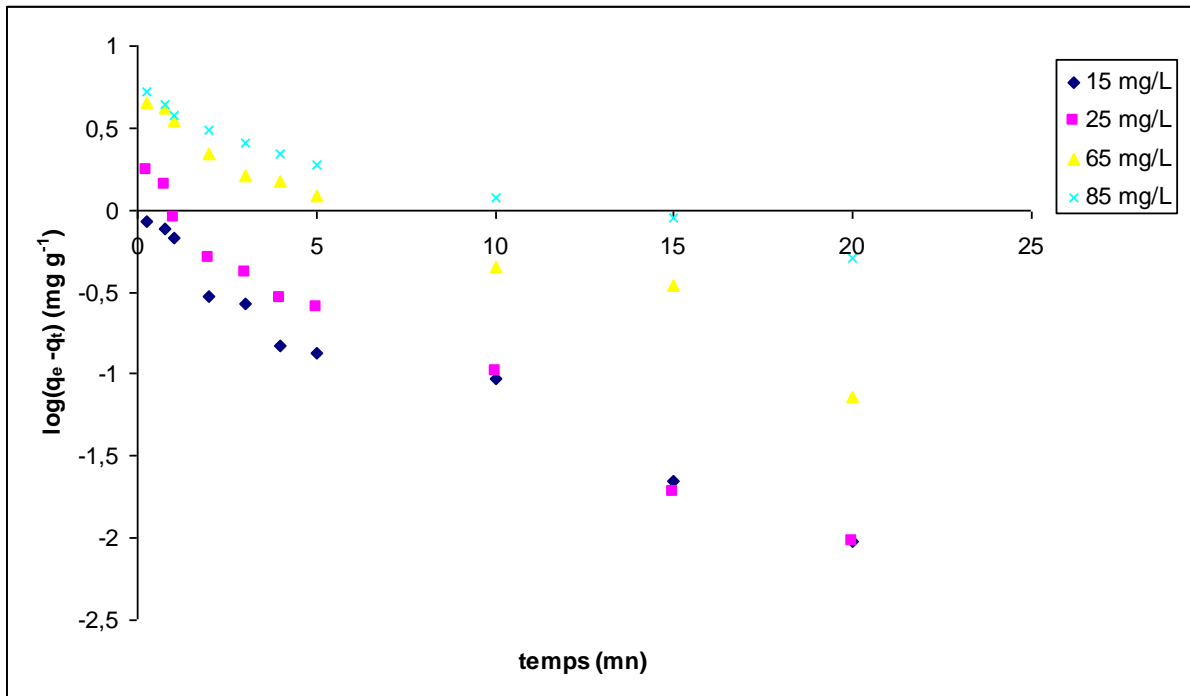


Figure IV.34 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Tartrazine différentes concentrations (T=20°C ; pH =2, S/L= 1g/L)

Tableau IV.7 : Constantes de la cinétique du premier ordre d'adsorption pour le jaune Tartrazine (pH =2)

paramètres	K_1 ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1}$)	q_{exp} (mg g^{-1})	$q_{\text{thé}}$ (mg g^{-1})	R^2
Effet de la concentration T = 20°C				
$C_i = 15 \text{ mg/L}$	0,216	1,634	0,609	0,943
$C_i = 25 \text{ mg/L}$	0,254	2,031	1,128	0,966
$C_i = 65 \text{ mg/L}$	0,190	5,479	3,725	0,963
$C_i = 85 \text{ mg/L}$	0,108	6,324	4,031	0,949
Effet de la température $C_i = 45 \text{ mg/L}$				
T = 20°C	0,036	3,674	2,168	0,982
T = 30°C	0,054	3,835	1,829	0,998
T = 40°C	0,054	3,557	1,586	0,952

- **Modèle du pseudo second ordre**

Nous avons appliqué le modèle de la cinétique du pseudo second ordre, pour les deux colorants rouge ponceau et jaune Tartrazine, représentés par les figures IV(35 à 38) à des

températures et des concentrations différentes, les résultats sont regroupés dans les tableaux IV(8 et 9) respectivement déterminés d'après l'équation (II.16).

D'après les coefficients de corrélation ($R^2 > 0.991$) répertoriés sur les tableaux IV (7 et 8) nous remarquons que la cinétique d'adsorption du rouge ponceau et le jaune Tartrazine sur la biomasse est d'ordre 2, cette conclusion est argumentée par la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_{the} calculées à partir du modèle du second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour les expériences effectuées. Pour des concentrations initiales allant de 15 à 85 mg/L, les valeurs des capacités de fixation q_{exp} calculées augmentent de 1,390 à 6,601 mg/g et de 1,154 à 6,106 cependant la constante de vitesse K_2 diminuent de 2,012 à 0.032 g/mg min et de 1,064 à 0,040 g/mg min, Par contre pour des températures allant de 20 à 40°C les valeurs des capacités de fixation restent constantes, cependant la constante de vitesse K_2 augmente de 0,062 à 0,127 g/mg min et de 0,217 à 0,534 respectivement pour les deux colorants rouge ponceau et le jaune Tartrazine [74].

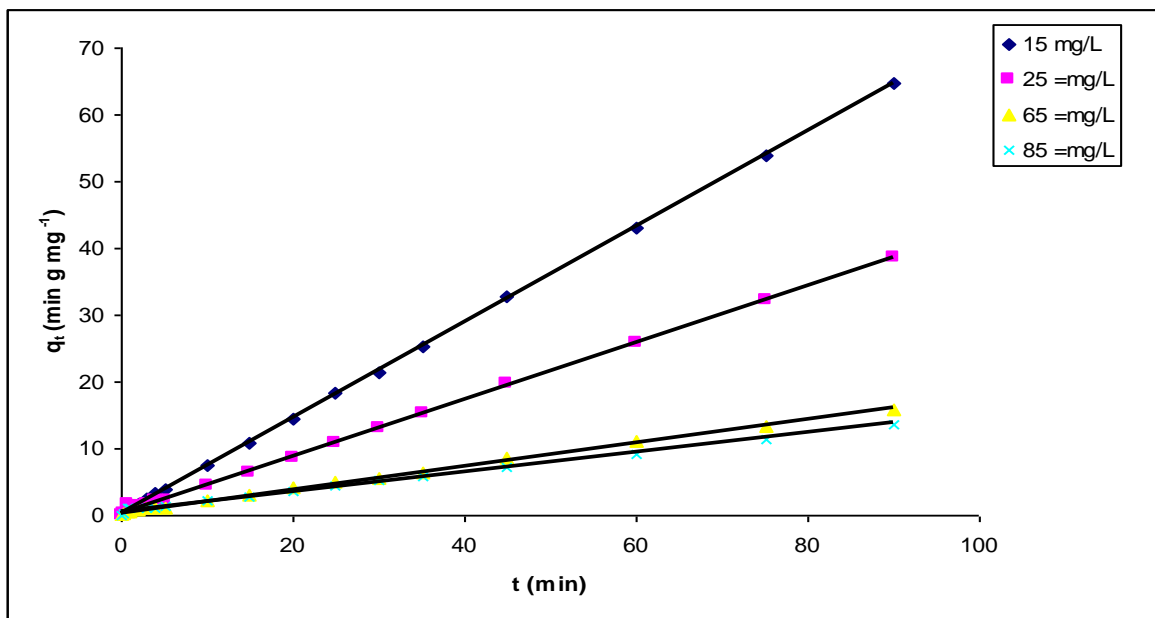


Figure IV.35: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge ponceau pour à différentes concentrations (pH =1,5 ; T= 20°C, S/L= 1g/L)

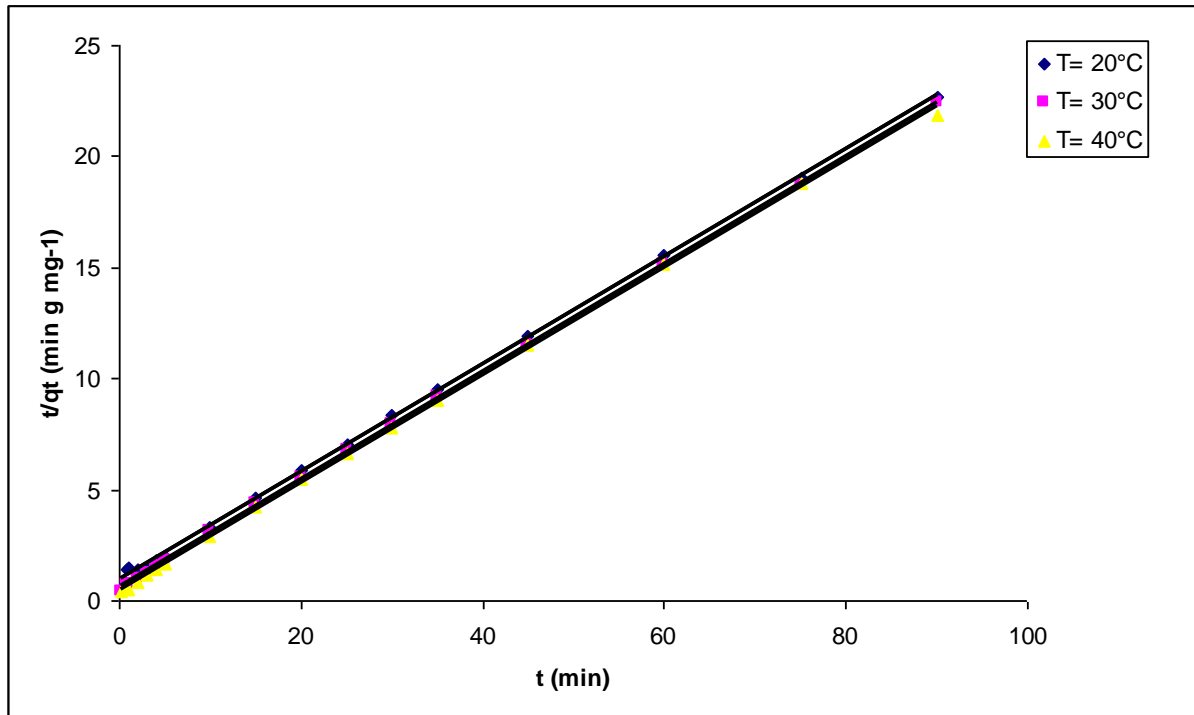


Figure IV.36 : Modèle de la Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge ponceau à différentes températures ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=1.5$, $S/L=1 \text{ g/L}$)

Tableau IV.8 : Constantes de la cinétique du second ordre d'adsorption pour le rouge ponceau.

paramètres	K_2 (g/mg min)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	$q_{\text{thé}}$ (mg g ⁻¹)	h (mg/g min)	R^2
Effet de la concentration T =20°C					
$C_i = 15 \text{ mg/l}$	2,012	1,390	1,397	3.892	0,999
$C_i = 25 \text{ mg/l}$	0,537	2,311	2,351	2,904	0,999
$C_i = 65 \text{ mg/l}$	0,092	5,636	5,666	0.518	0,998
$C_i = 85 \text{ mg/l}$	0,032	6,601	6,863	0.211	0,998
Effet de la température $C_i=45 \text{ mg/L}$					
T = 20°C	0,062	4,145	4,120	0.976	0,999
T = 30°C	0,101	4,074	4,112	1.621	0,999
T = 40°C	0,127	4,148	4,128	2.002	0,999

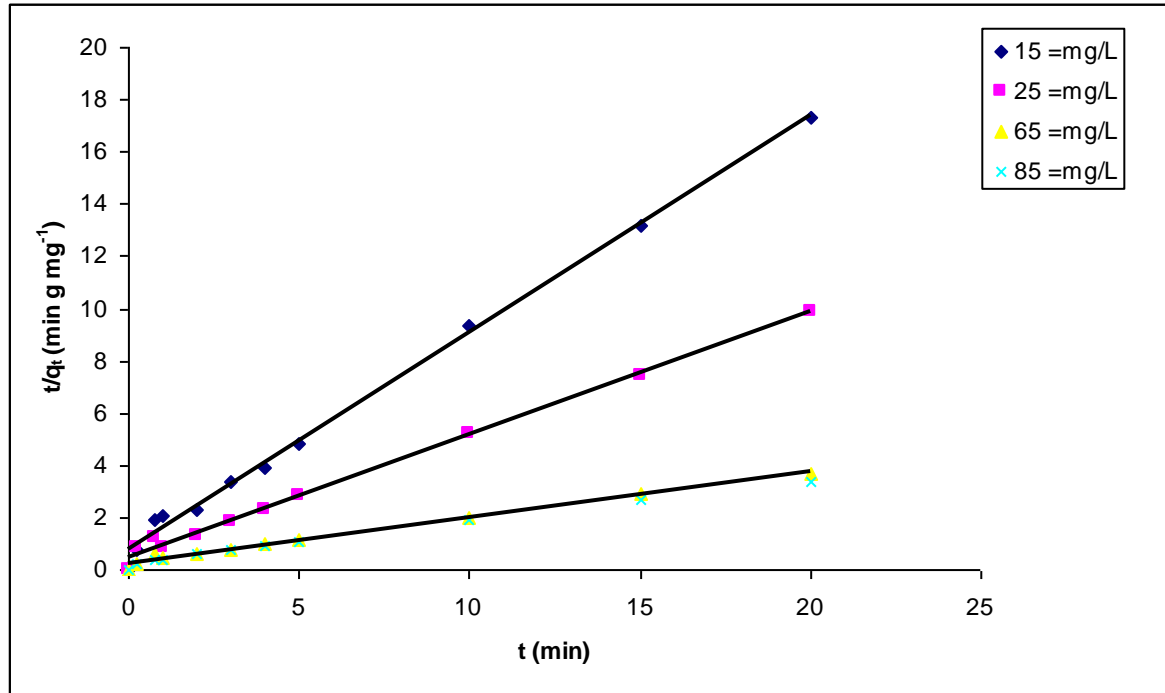


Figure IV. 37 : Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Tartrazine pour différentes concentrations (pH =2; T= 20°C, S/L= 1g/L).

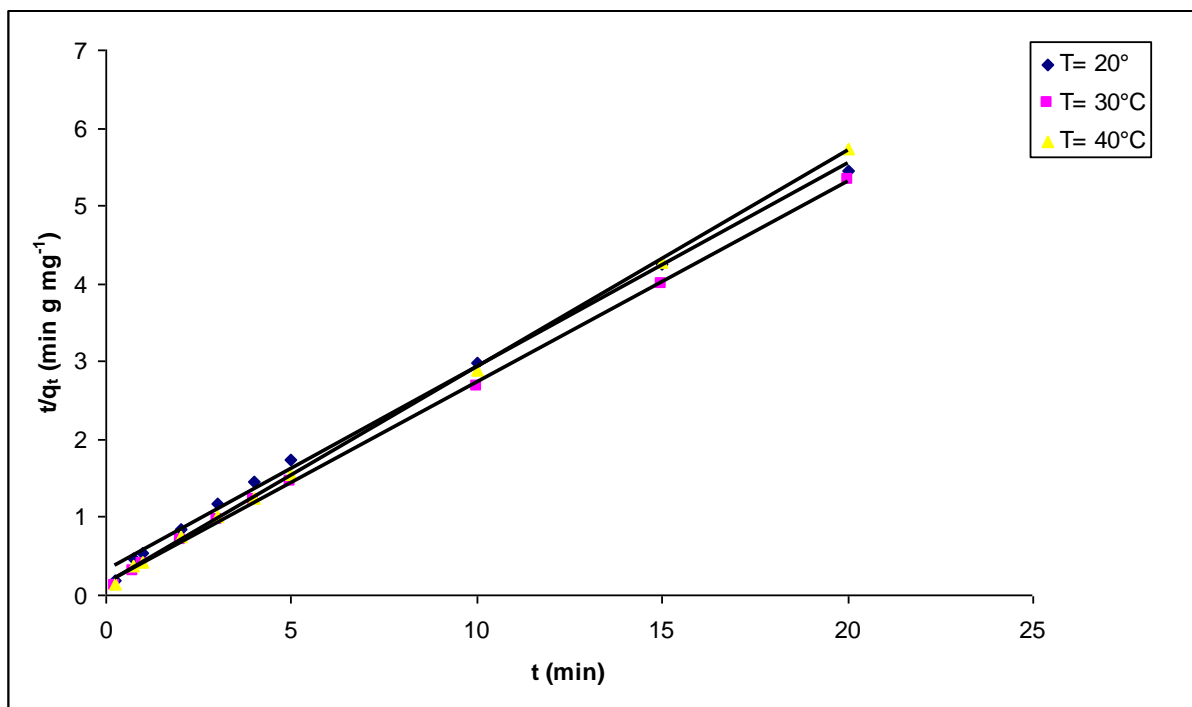


Figure IV. 38: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Tartrazine à différentes températures (C = 45 mg L⁻¹ ; pH =2, S/L= 1g/L)

Tableau IV.9 : Modèle de la cinétique du second ordre d'adsorption pour le jaune Tartrazine.

paramètres	K_2 (g/mg min)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	$q_{thé}$ (mg g ⁻¹)	h (mg/g min)	R^2
Effet de la concentration T =20°C					
$C_i = 15$ mg/l	1,064	1,154	1,201	1,417	0,996
$C_i = 25$ mg/l	0,339	2,031	2,127	1,398	0,995
$C_i = 65$ mg/l	0,047	5,608	5,724	1,478	0,991
$C_i = 85$ mg/l	0,040	6,106	6,173	1,491	0,990
Effet de la température $C_i=45$ mg/L					
T = 20°C	0,217	3,674	3,825	2,929	0,997
T = 30°C	0,487	3,835	3,866	7,162	0,999
T = 40°C	0,534	3,557	3,598	6,756	0,999

• Le modèle d'Elovich

Vu que les pores de notre matériau présentent une certaine hétérogénéité nous avons appliqué également le modèle d'Elovich représentés par les figures IV(39 à 42) à des températures et des concentrations différentes, les résultats sont regroupés dans les tableaux IV(10 et 11) respectivement déterminés d'après l'équation (II.17) .

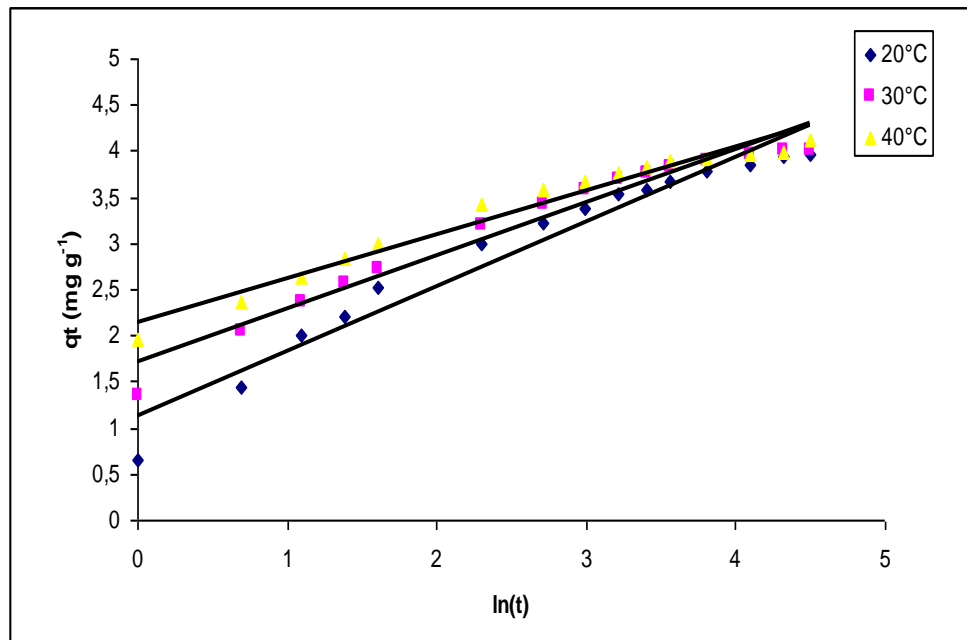


Figure IV.39: modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes températures ($C = 45$ mg L⁻¹ ; pH =1,5, S/L= 1g/L)

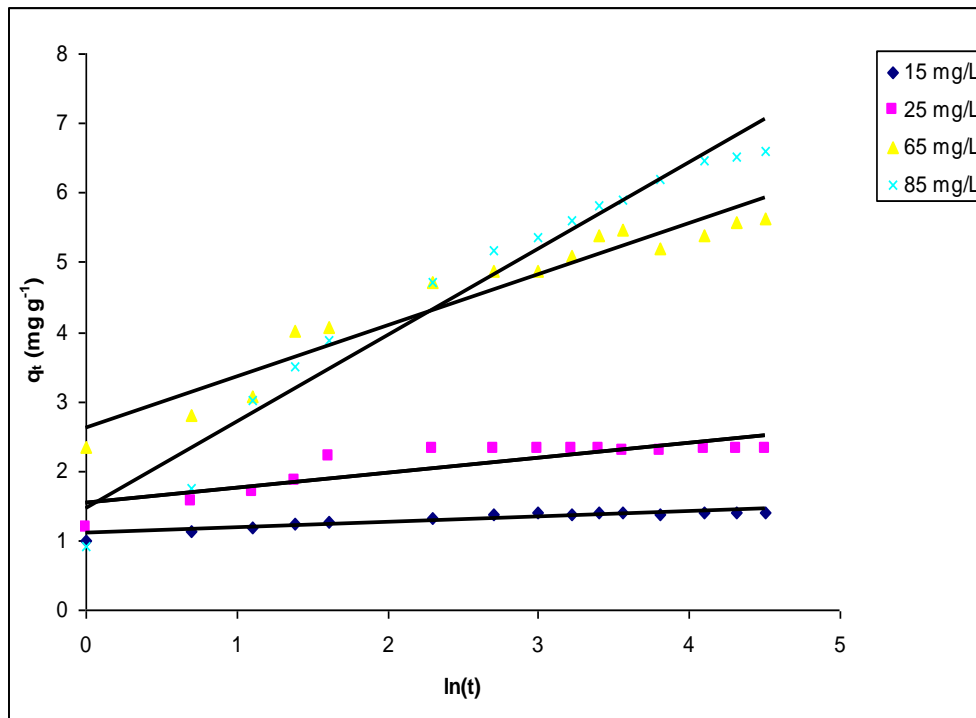


Figure IV.40 : modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes concentrations ($T= 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=1,5$, $S/L= 1\text{g/L}$)

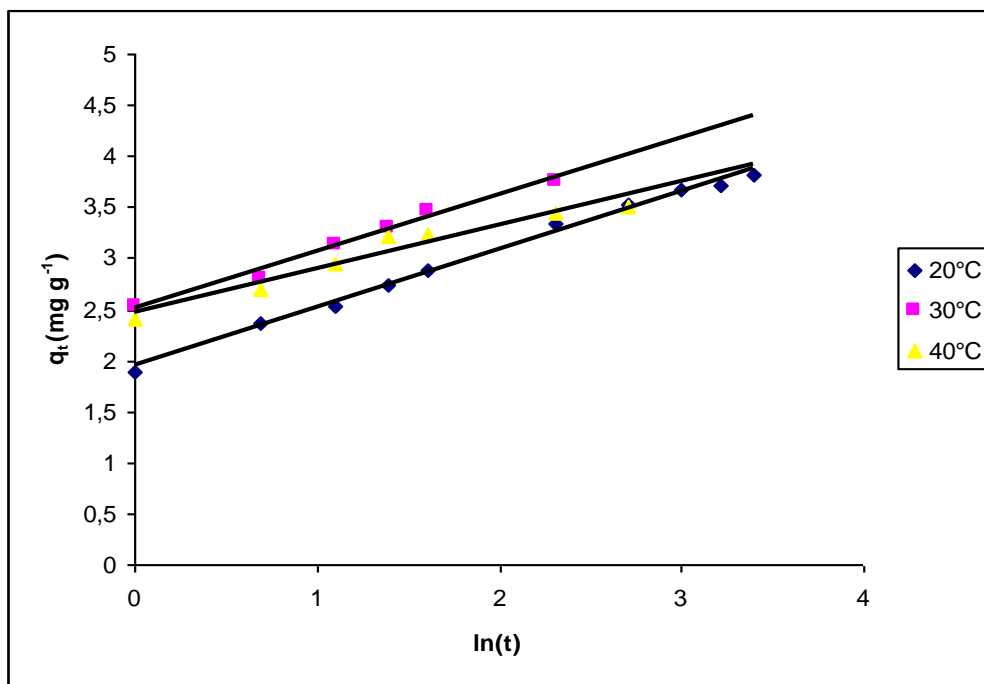


Figure IV.41 : modèle d'Elovich pour l'adsorption du jaune Tartrazine à Différentes températures ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=2$, $S/L= 1\text{g/L}$)

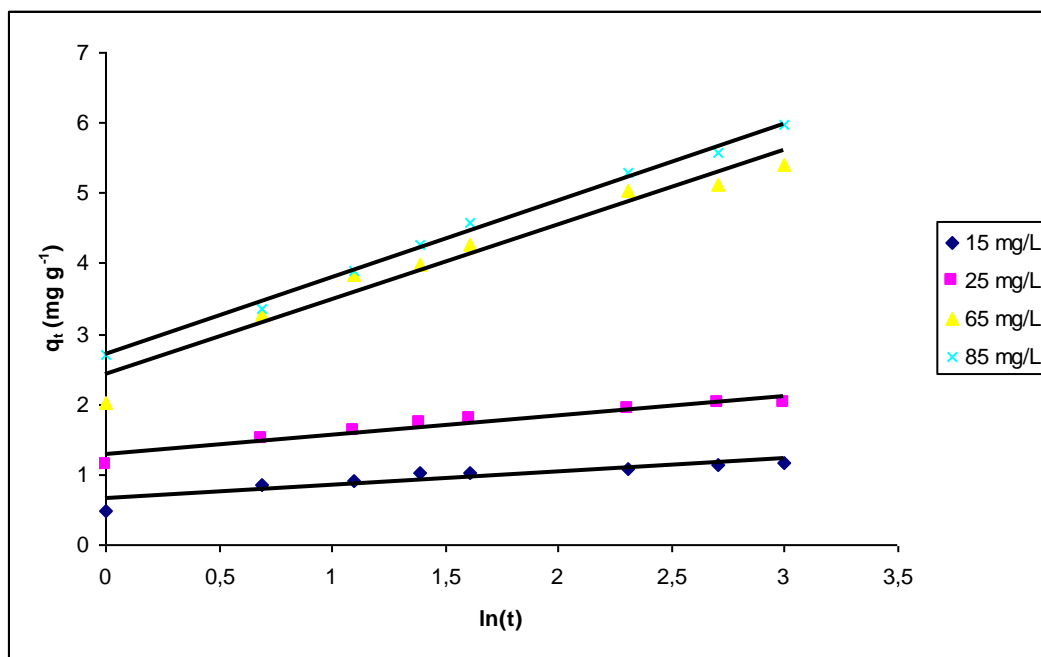


Figure IV.42 : modèle d'Elovich pour l'adsorption du jaune Tartrazine à différentes concentrations ($T = 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 2$ $S/L = 1\text{g/L}$)

Tableau IV.10 paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge ponceau 4R

Paramètres	β_{el} (g/mg)	α_{el} (mg/g min)	R^2
Effet de la température $C_i = 45$ mg/L			
$T = 20^{\circ}\text{C}$	1,432	3,521	0,962
$T = 30^{\circ}\text{C}$	1,591	7,27	0,971
$T = 40^{\circ}\text{C}$	2,749	14,164	0,950
Effet de la concentration $T = 20^{\circ}\text{C}$			
$C_i = 15$ mg/L	8,703	617,280	0,854
$C_i = 25$ mg/L	3,277	18,429	0,796
$C_i = 65$ mg/L	1,222	14,617	0,955
$C_i = 85$ mg/L	0,834	4,556	0,968

Tableau IV.11 paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption du jaune Tartrazine

Paramètres	β_{el} (g/mg)	α_{el} (mg/g min)	R^2
Effet de la température $C_i = 45$ mg/L			
$T = 20^{\circ}\text{C}$	1,752	17,171	0,994
$T = 30^{\circ}\text{C}$	1,803	51,042	0,987
$T = 40^{\circ}\text{C}$	2,354	141,945	0,948
Effet de la concentration $T = 20^{\circ}\text{C}$			
$C_i = 15$ mg/L	5,241	5,856	0,831
$C_i = 25$ mg/L	3,602	27,533	0,936
$C_i = 65$ mg/L	0,936	10,213	0,961
$C_i = 85$ mg/L	0,891	11,929	0,993

D'après les résultats illustrés dans les tableaux IV (9 et 10) nous remarquons que le modèle d'Elovich est applicable surtout pour les fortes concentrations (45, 65 et 85 mg/L), les coefficients de corrélation pour le rouge ponceau et le jaune Tartrazine sont respectivement ($0,854 < R^2 < 0,968$) et ($0,831 < R^2 < 0,993$) [72]. Nous remarquons que les valeurs de la constante α_{el} diminuent de 617,280 à 4,556 (mg/g min) avec l'augmentation des concentrations pour le colorant rouge ponceau. Cependant les valeurs de constante α_{el} augmentent de 5,856 à 11,929 (mg/g min) pour le colorant jaune Tartrazine. De même les valeurs de la constante α_{el} augmentent avec la variation de la température de 20°C à 30°C pour les deux colorants.

Nous remarquons également que les valeurs de la constante β_{el} diminuent de 8,703 à 0,834(g/mg) et de 6,293 à 0,951(g/mg) avec l'augmentation des concentrations respectivement pour les deux colorants. Cependant nous remarquons que les valeurs de la constante β_{el} augmentent avec l'augmentation de la température de 20°C à 40°C pour les deux colorants rouge ponceau et le jaune Tartrazine.

- **Modèle de transfert de matière intraparticulaire**

L'ajustement de ce modèle est vérifié pour les premiers instants représentés par les figures IV (43 à 46) à des températures et des concentrations différentes, car au-delà de $t = 50$ min nous avons l'équilibre, les résultats sont regroupés dans les tableaux IV (11 et 12) respectivement déterminés d'après l'équation (II.18).

D'après les résultats illustrés dans les tableaux IV (11 et 12) nous remarquons que les constantes de vitesse intraparticulaire diminuent avec l'augmentation de la concentration. En effet pour des concentrations comprises entre 15 et 85 mg/L en colorant, les valeurs de K_d varient de 2.662 à 0.603 mg/g min^{0,5} pour le rouge ponceau. Cependant nous remarquons que les valeurs des constantes de vitesse augmentent de 0,4667 à 1, 8978 mg/g min^{0,5} avec l'augmentation de concentration pour le colorant jaune Tartrazine. Par contre nous remarquons que la variation de température de 20 à 40 °C n'a pas d'effet sur les valeurs des constantes de vitesse qui restent presque constantes. De même nous remarquons que les droites q_t par rapport $t^{0,5}$ ne passent pas par l'origine, donc le processus n'obéit pas seulement à la diffusion intraparticulaire par conséquent, la diffusion intra particulaire n'est pas la limitation de vitesse. Il pourrait être indiqué que ce processus est complexe et implique plusieurs mécanismes ce qui est en concordance avec les travaux antérieurs [75, 76,77].

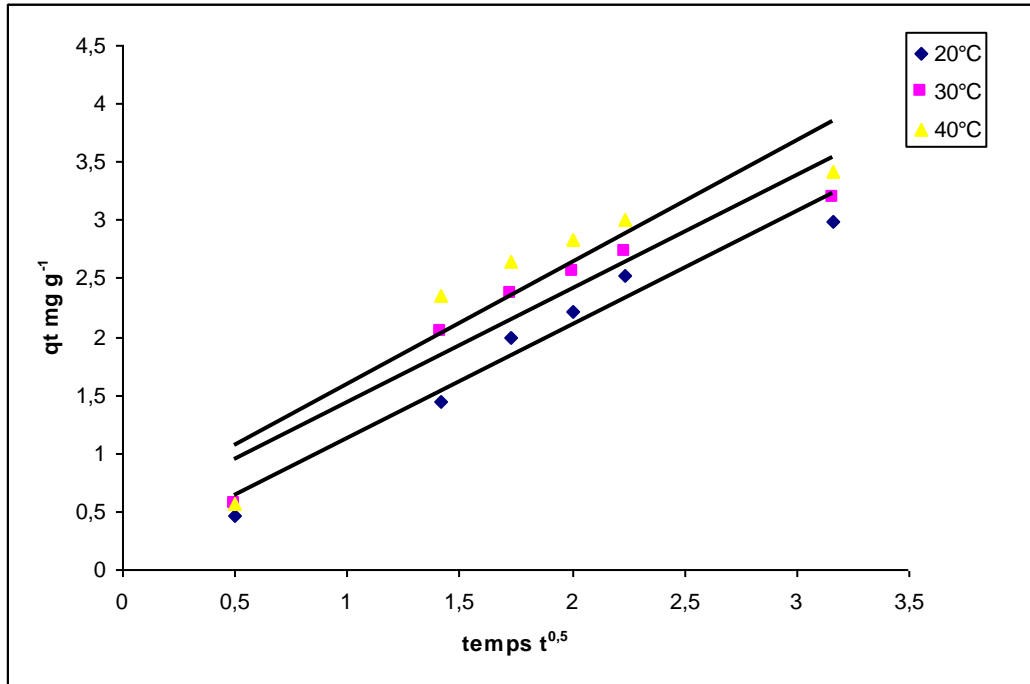


Figure IV.43 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes températures ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,5$, $S/L = 1 \text{ g/L}$)

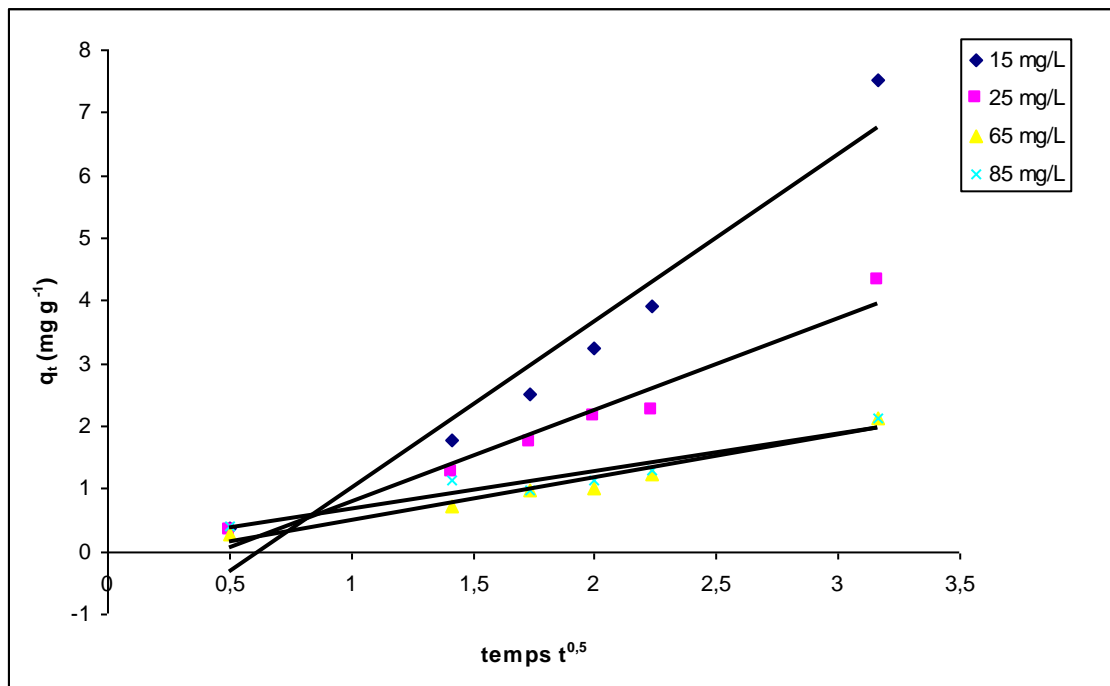


Figure IV.44 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes concentrations ($T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,5$, $S/L = 1 \text{ g/L}$)

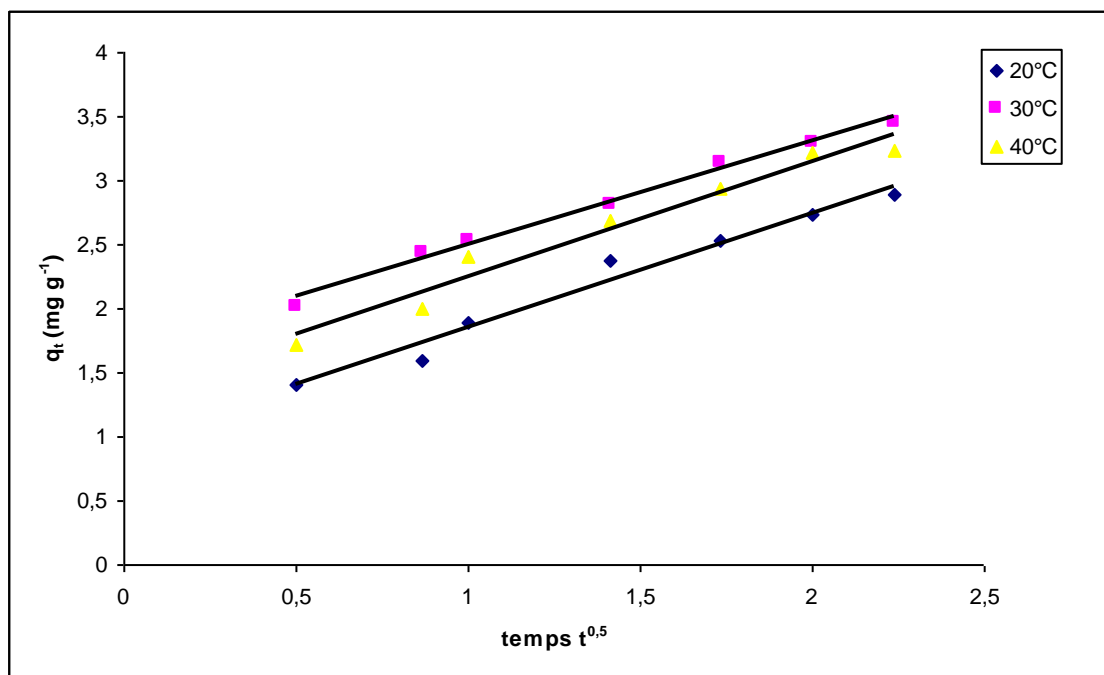


Figure IV.45 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du jaune Tartrazine à différentes températures ($C = 45 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g/L}$)

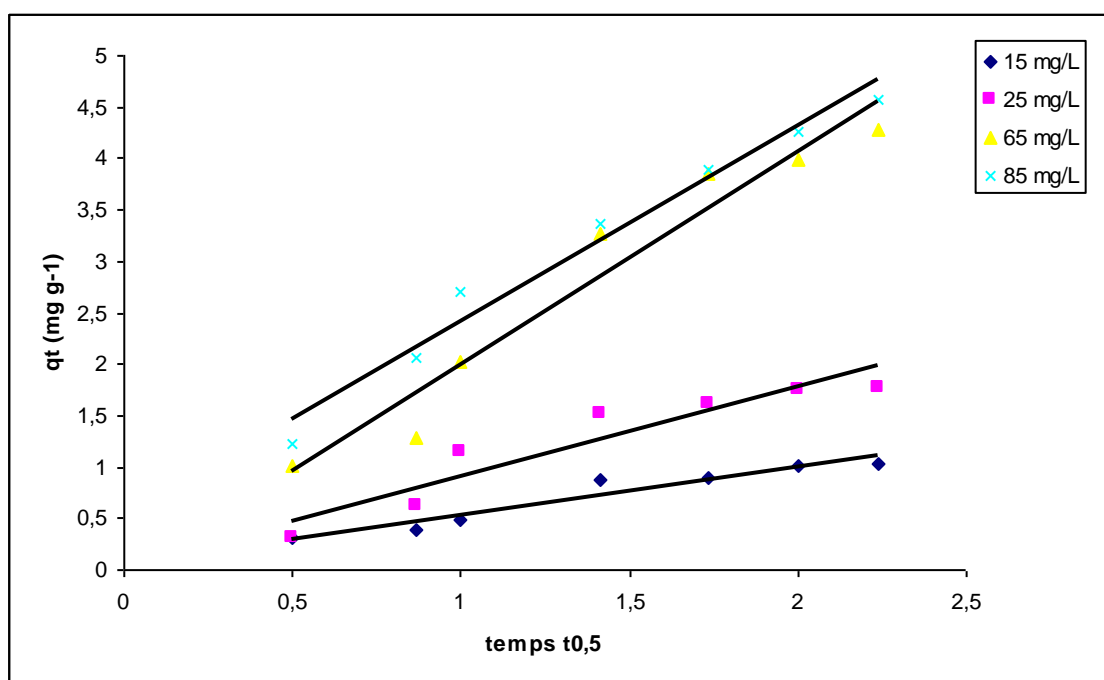


Figure IV.46 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du jaune Tartrazine à différentes concentrations ($T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2$, $S/L = 1 \text{ g/L}$)

Tableau IV. 12 : Les constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge ponceau 4R.

Rouge ponceau 4R			
paramètres	K_d (mg/g min ^{0.5})	C	R^2
Effet de la température $C_i = 45$ mg/L			
T = 20°C	0,978	0,140	0,955
T = 30°C	0,976	0,449	0,904
T = 40°C	1,045	0,546	0,863
Effet de la concentration T = 20°C			
$C_i = 15$ mg/L	2,662	1,673	0,943
$C_i = 25$ mg/L	1,468	0,685	0,959
$C_i = 65$ mg/L	0,681	0,200	0,954
$C_i = 85$ mg/L	0,603	0,074	0,921

Tableau IV.13 : Les constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Jaune Tartrazine.

paramètres	K_d (mg/g min ^{0.5})	C	R^2
Effet de la température $C_i = 15$ mg/L			
T = 20°C	0,895	0,957	0,974
T = 30°C	0,810	1,685	0,990
T = 40°C	0,904	1,342	0,963
Effet de la concentration T=20°C			
$C_i = 15$ mg/L	0,467	0,066	0,938
$C_i = 25$ mg/L	0,864	0,042	0,889
$C_i = 65$ mg/L	2,073	0,075	0,949
$C_i = 85$ mg/L	1,898	0,515	0,975

K_d : constante de vitesse intraparticulaire (mg/g min^{0.5})

•

• **Détermination du coefficient de diffusion intragranulaire**

A partir des modèles mathématiques de diffusion basés sur la loi de Fick, nous avons proposé de déterminer le coefficient de diffusion pour chaque colorant, selon les hypothèses suivantes [78] :

- la diffusion se fait dans un grain assimilé à une sphere.
- L'épaisseur du grain de la biomasse est $2 r_0$.
- La répartition du colorant dans le solide est supposée homogène.
- Le transfert du soluté se fait à travers le rayon du grain.
- La diffusion est unidirectionnelle selon l'axe des abscisses.
- Le transfert par transport est négligeable.
- A l'interface l'équilibre thermodynamique est quasi-instantané.
- Le coefficient de diffusion D est supposé constant.

On détermine le coefficient de diffusion d'après l'équation (II.27), les courbes représentatives sont données par les figures IV. (47 à 50) pour les deux colorants.

Les coefficients de diffusion déterminés d'après les pentes des droites des figures IV. (47 à 50) sont regroupés dans les tableaux IV. (13 -14)

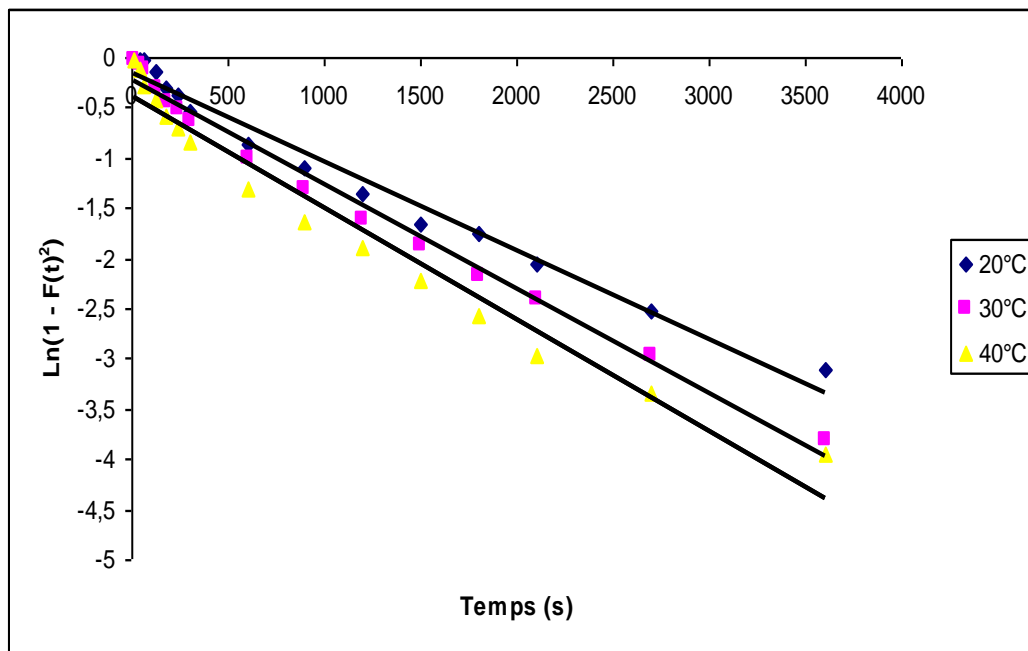


Figure IV.47 : Modèle de diffusion pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes à température ($C = 45 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,5$, $S/L = 1 \text{ g/L}$)

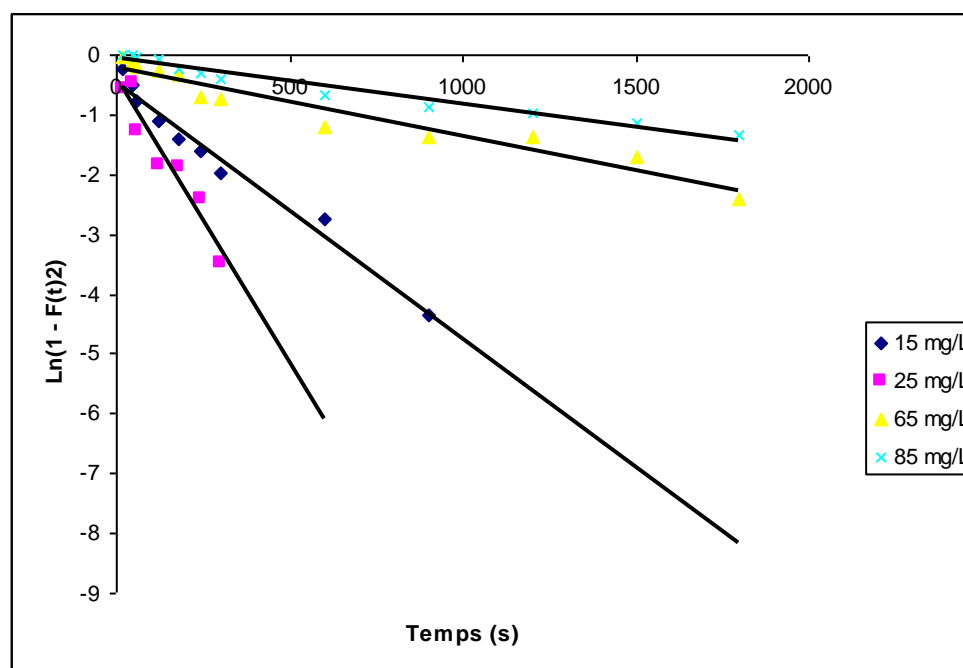


Figure IV.48 : Modèle de diffusion pour l'adsorption du rouge ponceau 4R à différentes concentrations ($T= 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=1,5$, $S/L= 1\text{g/L}$)

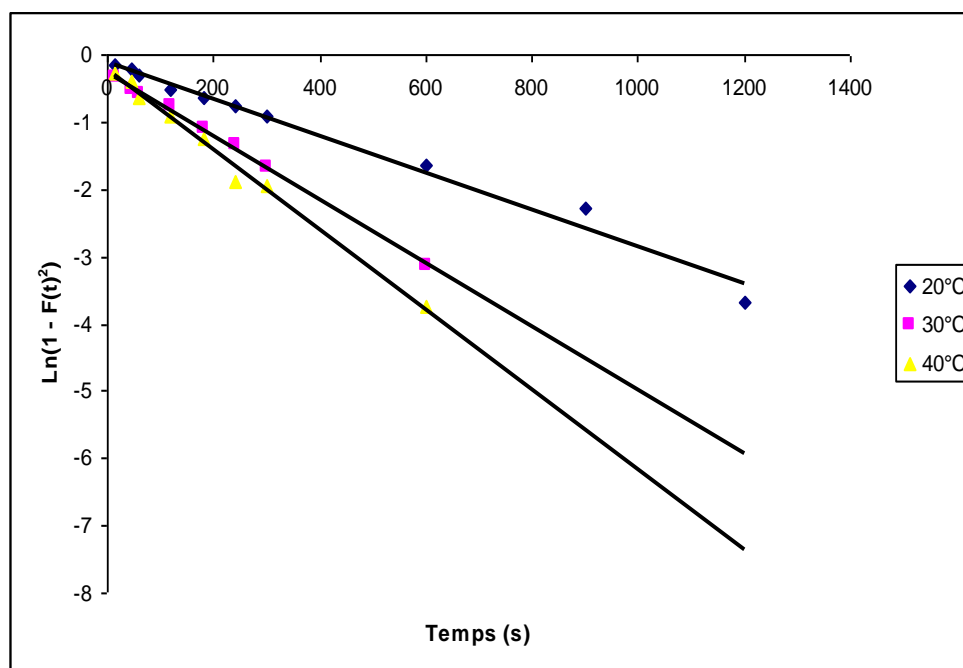


Figure IV.49 : Modèle de diffusion pour l'adsorption du jaune Tartazine à différentes températures ($C = 45 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH}=2$, $S/L= 1\text{g/L}$)

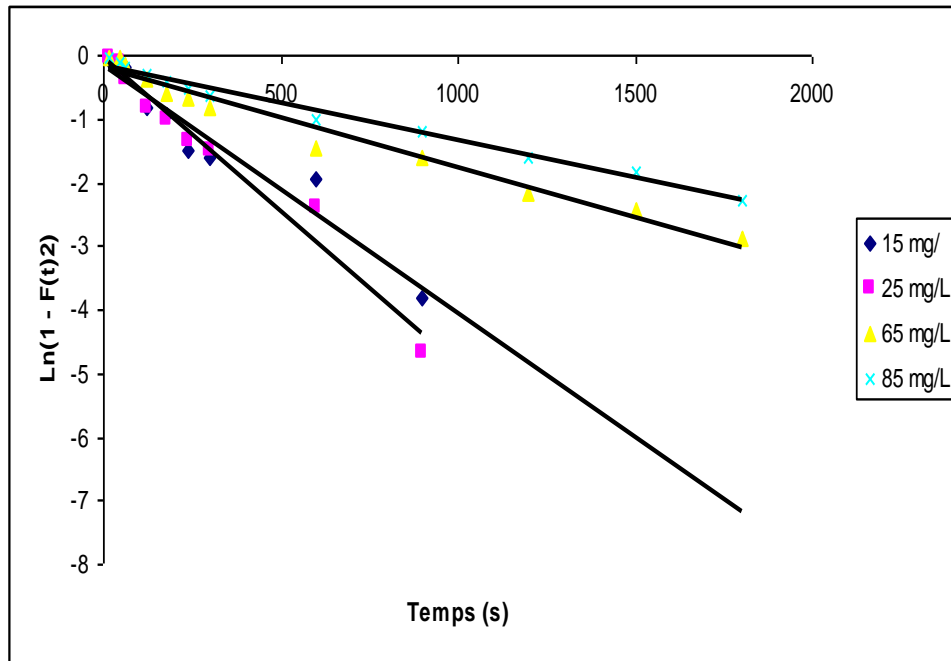


Figure IV.50 : Modèle de diffusion pour le jaune Tartrazine à différentes Concentrations (T= 20°C; pH =2, S/L= 1g/L)

Tableau IV. 14 : Coefficient de diffusion pour l'adsorption du rouge ponceau 4R.

paramètres	$D \times 10^{11}$ (m^2/s)	R^2
Effet de la température $C_i = 45$ mg/L		
T = 20°C	0,319	0,980
T = 30°C	0,355	0,988
T = 40°C	0,390	0,965
Effet de la concentration T =20°C		
$C_i = 15$ mg/L	1,526	0,978
$C_i = 25$ mg/L	1.491	0,980
$C_i = 65$ mg/L	0,426	0,937
$C_i = 85$ mg/L	0,284	0,965

Tableau IV.15: Coefficient de diffusion pour l'adsorption du jaune Tartrazine.

paramètres	D10 ¹¹ (m ² /s)	R ²
Effet de la température C_i = 45 mg/L		
T = 20°C	0,994	0,984
T = 30°C	1,668	0,998
T = 40°C	2,129	0,991
Effet de la concentration T = 20°C		
C_i = 15 mg/L	1,384	0,938
C_i = 25 mg/L	1,704	0,970
C_i = 65 mg/L	0,568	0,973
C_i = 85 mg/L	0,426	0,985

avec

D : coefficient de diffusion m²/s

Les résultats donnant l'évolution des coefficients de diffusion en fonction des concentrations initiales en colorant montrent que ces valeurs sont comprises entre (1.526 à 0,284) x 10⁻¹¹ m²/s et (1.384 à 0,426) x 10⁻¹¹ m²/s pour le rouge ponceau et le jaune Tartrazine respectivement diminuent avec l'augmentation des concentrations de 15 à 85 mg/L. la variation de la température de 20 à 40°C n'a pas un grand effet sur les valeurs des coefficients de diffusion qui restent presque constants pour le colorant rouge ponceau. Cependant les coefficients de diffusion augmentent dans le même sens que la température pour le colorant jaune Tartrazine ce qu'est confirmé par les travaux antérieurs [40,41].

IV.4.5 Conclusion

L'application de modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction d'adsorption des deux colorants sur les figues.

- La cinétique d'adsorption des deux colorants sur le figuier est d'ordre 2, cette conclusion est basée sur les coefficients de corrélation élevés et la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle du second ordre avec celle déterminées expérimentalement.
- Les constantes de vitesse intraparticulaire diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale.

IV.4.6 Etude thermodynamique

- **Calcul de l'énergie d'activation**

Le calcul de l'énergie d'activation est représenté par la figure IV.51, d'après

l'équation (II.20).

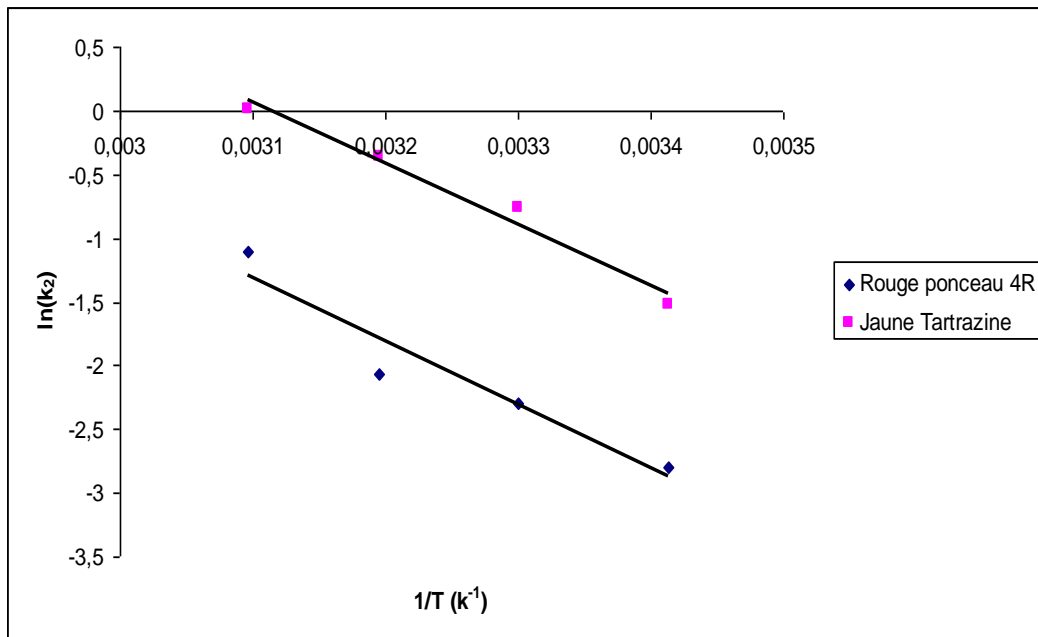


Figure IV.51: Variation de la constante cinétique en fonction de la température.

Le tracé du graphe $\ln k_2 = f(1/T)$ qui est représenté par la figure IV.51, donne des droites dont la pente est égal à $-E_a/R$. L'énergie d'activation est de $41,540 \text{ kJ mole}^{-1}$ pour le rouge ponceau 4R ce qui correspond à une chimisorption et $39,606 \text{ kJ mole}^{-1}$ pour le jaune Tartrazine ce qui correspond à une physisorption.

- **Energie libre, enthalpie et entropie :**

La variation de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° de l'adsorption sont obtenues respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite représentant $\ln k_c$ en fonction de $1/T$ représentées sur la figure (IV.52).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques déduites de ces deux droites sont regroupées dans le tableau V.13 déterminées d'après les équations II.(21 à 2

Tableau IV.16: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du rouge ponceau 4R et le jaune Tartrazine

T (K)	Rouge ponceau 4R			Jaune Tartrazine		
	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
288	-1,684	7,595	31,859	-1,291	-5,108	-12,987
298	-2,088			-1,217		
313	-2,497			-0,986		
323	-2,597			-0,936		

D'après les résultats obtenus, les valeurs négatives de la variation d'énergie libre ΔG° confirment la faisabilité du processus d'adsorption et montrent une adsorption de nature spontanée [79, 80].

D'autre part la valeur positive de l'enthalpie ΔH° pour le colorant rouge ponceau 4R confirme que le processus d'adsorption est endothermique par contre la valeur négative de l'enthalpie ΔH° pour le colorant jaune Tartrazine confirme que le processus d'adsorption est exothermique. Concernant l'entropie ΔS° (31.859 J mol⁻¹ K⁻¹), elle est positive pour l'adsorption du colorant rouge ponceau 4R ce qui signifie une bonne affinité du matériau, par contre ΔS° (-12.987 J mol⁻¹ K⁻¹) est négative dans le cas de l'adsorption du jaune Tartrazine montre l'existence probablement d'un trouble à l'interface entre le solide et le liquide pendant la biosorption [81].

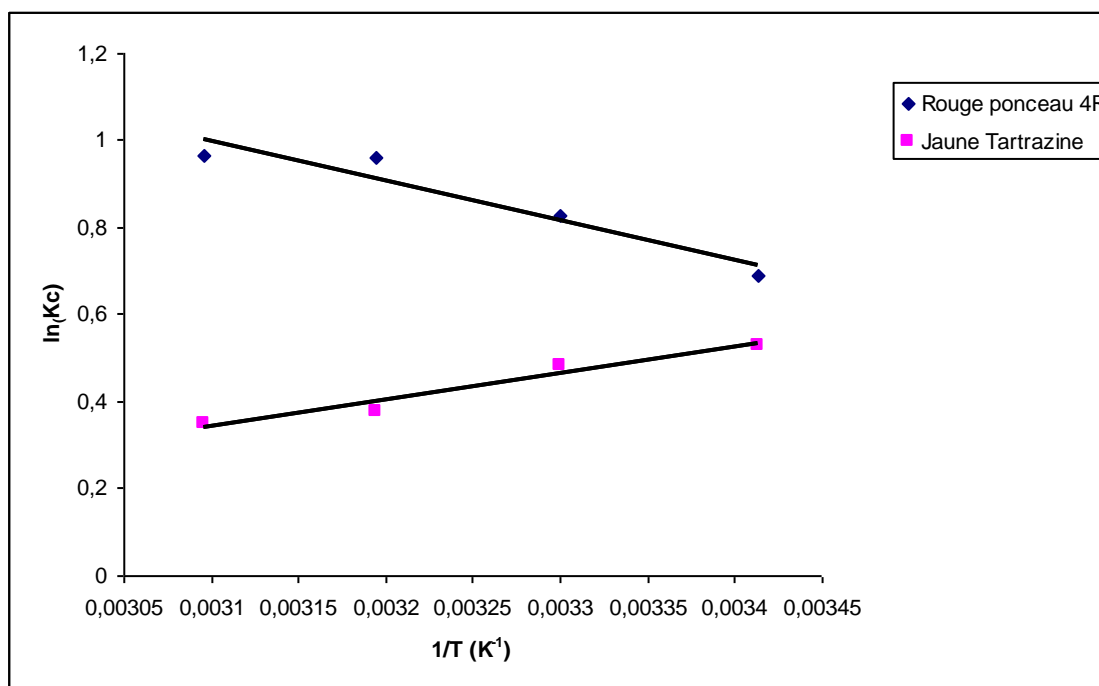


Figure V.52: Variation de $\ln(k_c)$ en fonction de $1/T$

IV.4.7 Conclusion

L'étude thermodynamique nous a permis de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques des deux colorants sur les figures.

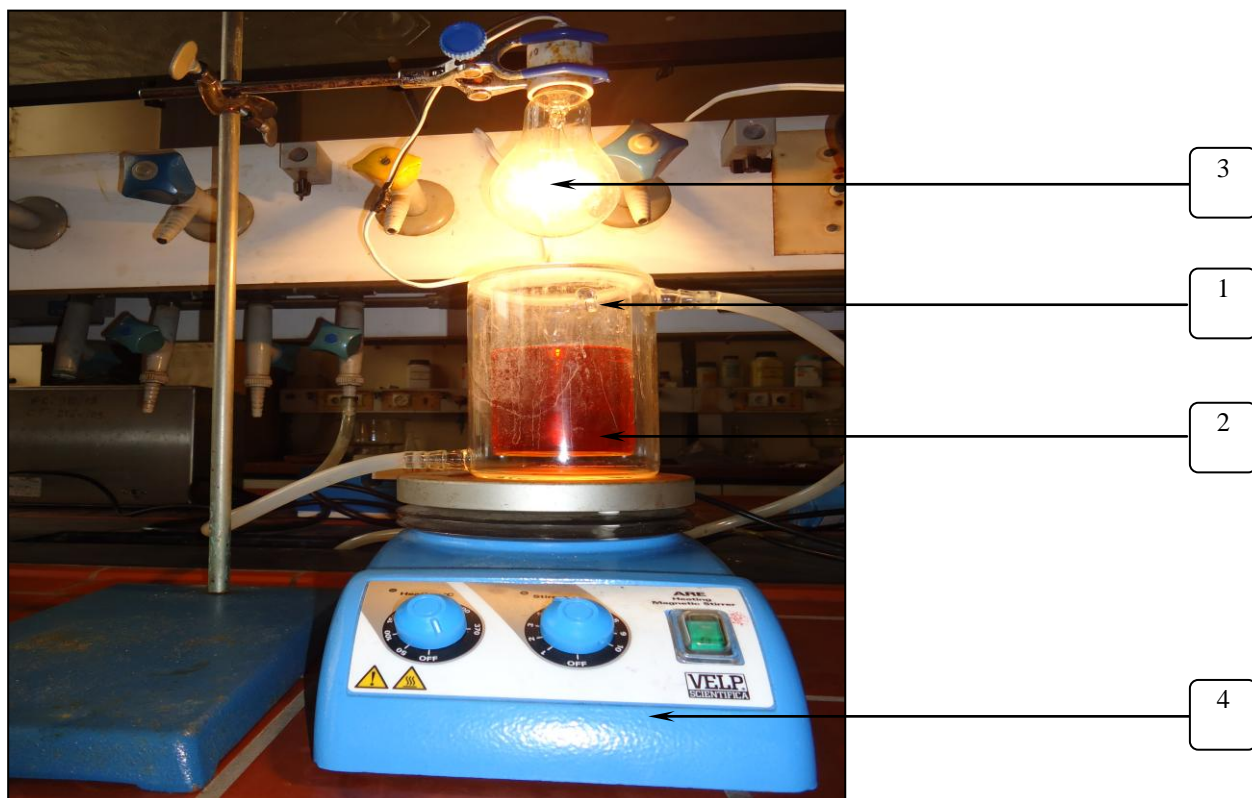
L'énergie d'activation, l'énergie libre ΔG , La variation de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° .

▪ **Partie B La photocatalyse**

V.1 Choix du catalyseur

La photodégradation dépend considérablement des conditions opératoires de synthèse du semi-conducteur. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la synthèse des semi-conducteurs (nitrate, humide, sol gel, etc.), nous avons retenu celle qui améliore la surface spécifique de cet oxyde « la synthèse par voie nitrate ». Nous avons effectué plusieurs essais de photodégradation du colorant rouge ponceau 4R en utilisant différents catalyseurs afin de trouver celui qui donne le meilleur rendement.

Les expériences réalisées au cours de cette étude sont effectuées dans un réacteur à double enveloppe (réacteur agité), de capacité 500 ml. L'eau circule à travers la double enveloppe, pour maintenir la température constante ($T=20^{\circ}\text{C}$). Le réacteur contenant la solution aqueuse du colorant qu'on désire dégrader, est placé sur une plaque d'agitation magnétique, un échantillon est d'abord, prélevé de la solution mère, pour confirmer la valeur de sa concentration ; ensuite, la solution est laissée loin de la lumière du jour, en contact avec les particules de semi-conducteur, pendant toute une nuit (équilibre d'adsorption atteint). Suite à cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial) et la lampe est allumée. La dégradation photocatalytique commence, la variation de la concentration en solution du colorant est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont filtrés et analysés par spectrophotométrie UV-visible. Le dispositif expérimental est donné par la figure IV. 5.



1 : réacteur double paroi

2 : Semi-conducteur en suspension dans la solution

3 : Source de lumière

4 : Agitateur

Figure V. 1 : Dispositif expérimental de la photocatalyse

V.2 Synthèse des matériaux semi-conducteurs

Après plusieurs essais réalisés sur différents semi-conducteurs, nous avons opté sur le couple $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ qui a donné des résultats satisfaisants.

V.2.1 Mode opératoire de la synthèse du matériau CuFe_2O_4 (type spinelle)

Le matériau (CuFe_2O_4) est préparé à partir d'un rapport molaire stœchiométrique (2) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'oxyde de cuivre II (CuO) a été déshydraté à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant deux heures. Le mélange est ensuite chauffé sur un bain de sable en présence d'acide nitrique concentré. La réaction se fait conformément à l'équation suivante



La solution est ensuite évaporée dans un bain de sable puis dénitrifiée vers 600 °C. La poudre amorphe obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate puis chauffée à l'air à 900°C dans un creuset de platine pendant 8 heures avant de subir un traitement thermique à 950 °C. Plusieurs recuits sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure CuFe_2O_4 comportant les raies d'une phase unique confirmée par diffraction X.

V.2.2 Mode opératoire de la synthèse de ZnO

Nous avons réalisé la synthèse de l'oxyde de zinc ZnO par dissolution du nitrate de Zinc dans l'eau distillée, après dissolution totale la solution est déshydratée puis dénitrifiée à 120°C. La poudre obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate puis calcinée à 500°C pendant quatre heures.

V.3 Techniques de caractérisation des matériaux

V.3.1 Diffraction X de CuFe_2O_4

L'analyse par diffraction X sur le CuFe_2O_4 a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre X ((Phillips PW 1730-X-ray diffractometer) en utilisant un rayonnement monochromatique d'une anticathode en cuivre $\text{Cu K}\alpha$. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrées. La phase pure est confirmée par diffraction X en accord avec la fiche ASTM relative au spinelle CuFe_2O_4 (annexe). Les paramètres d'analyse sont comme suit : une vitesse de balayage de $0,1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$, pour 2θ variant de 5 à 60° , et $\lambda=0,15417 \text{ nm}$. Les structures cristallines des constituants en présence sont identifiées par comparaison aux données standards des fiches ASTM N°01-072-1174 (annexe). Tous les pics correspondent à une phase pure, et le spectre est exempt d'oxydes de départ (CuO et Fe_2O_3) ou de phases secondaires (CuFeO_2). Il cristallise dans la structure spinelle avec une symétrie tétragonale. Le paramètre de maille $a = 5,81 \text{ \AA}$ est en bon accord avec celui donné dans la littérature [82]. Le spectre de diffraction de CuFe_2O_4 est représenté par la Figure 2.

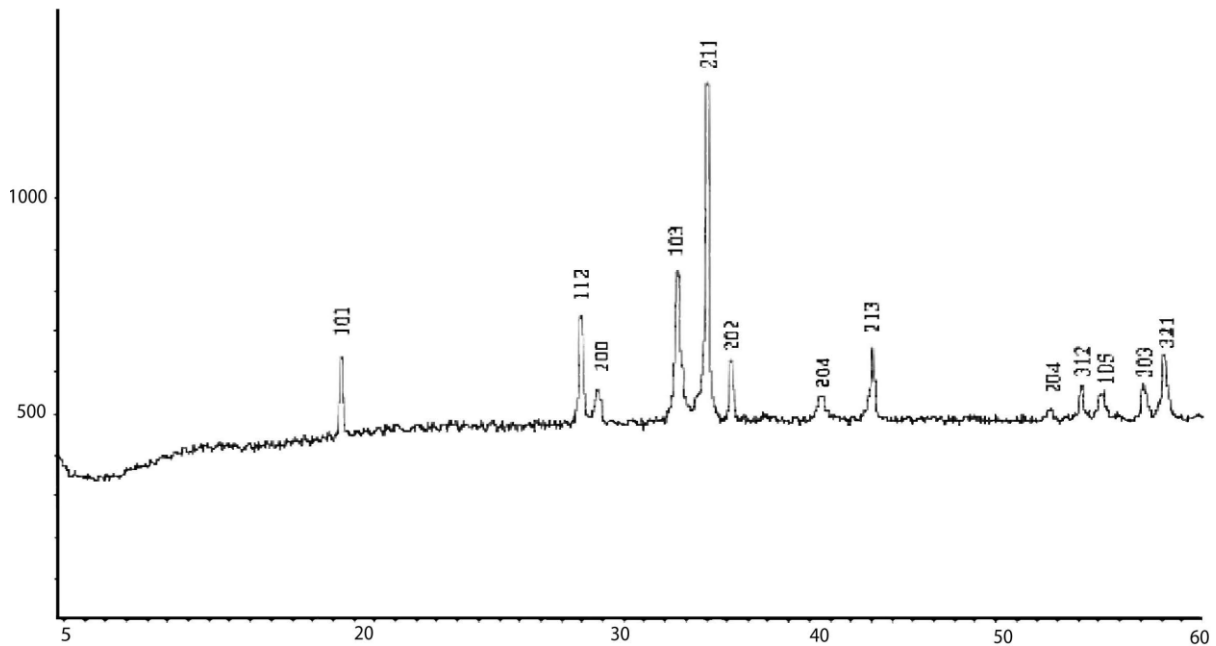


Figure V.2 Spectre de diffraction-X de CuFe₂O₄

V.3. 2 Diffraction X de ZnO

L'analyse par diffraction X sur le ZnO a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre X ((Phillips PW 1730-X-ray diffractometer) en utilisant un rayonnement monochromatique d'une anticathode en cuivre Cu K α . 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 ZnO (annexe). Les paramètres d'analyse sont comme suit : une vitesse de balayage de 0,1° (2 θ) min⁻¹, pour 2 θ variant de 5 à 60°, et $\lambda=0,15417$ nm. Les structures cristallines des constituants en présence sont identifiées par comparaison aux données standards des fiches ASTM (annexe). Le spectre de diffraction de ZnO est représenté par la Figure 3.

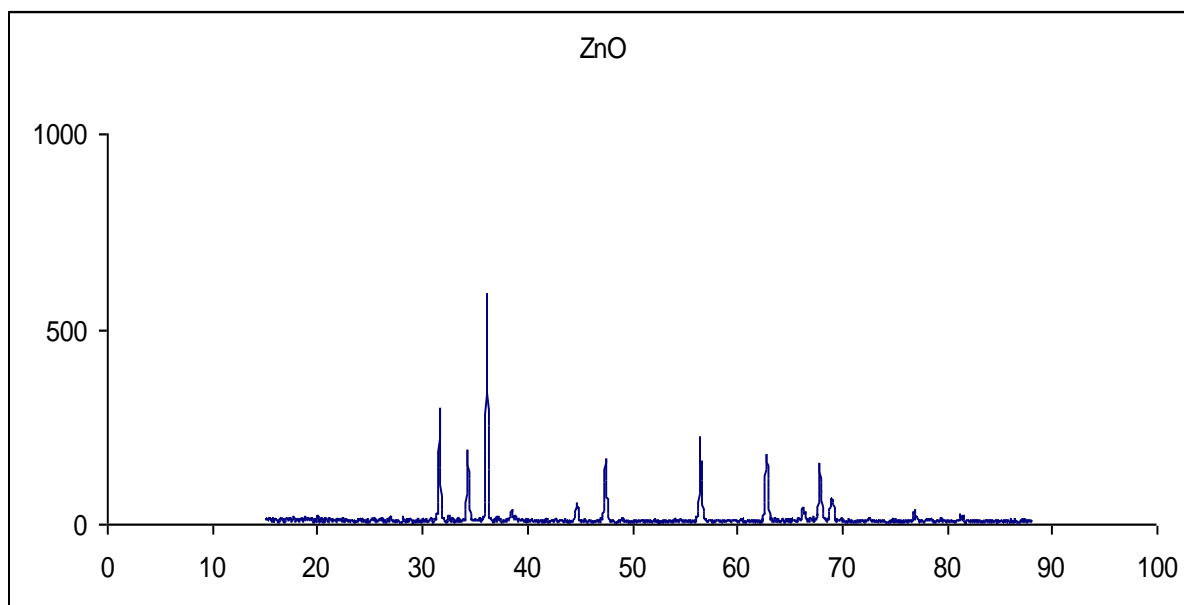


Figure V.3 Spectre de diffraction-X de ZnO

Après plusieurs essais réalisés sur différents semi-conducteurs, nous avons opté sur le couple $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ qui a donné des résultats satisfaisants.

V.3.3 Point de charges nulles pH_{PZC}

Le Point de charges nulles pH_{PZC} de ZnO est de 7.8 d'après la figure V.4.

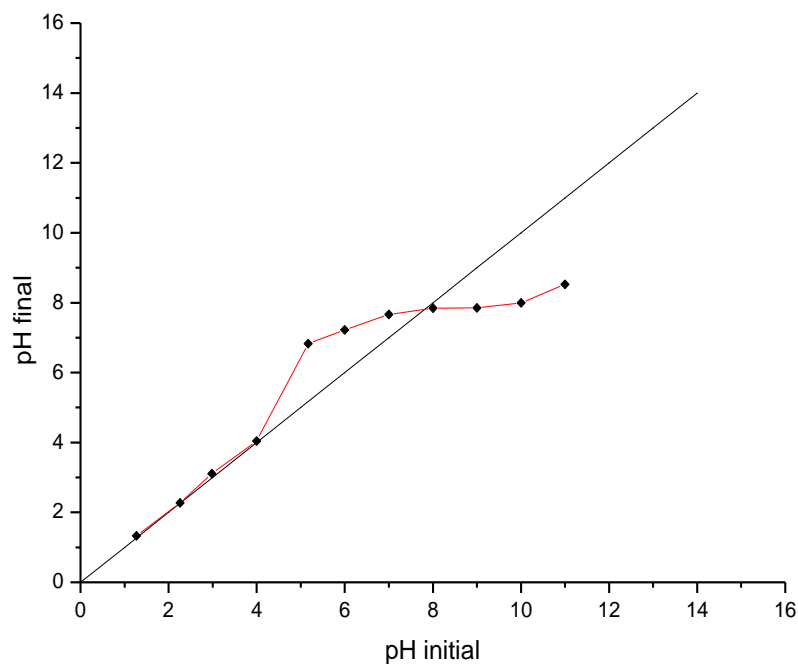


Figure V.4 : Détermination du point de charges nulles du CuFe_2O_4

V 4 Etude paramétrique de la photocatalyse

e. Détermination du temps de contact

L'étude de l'adsorption du colorant sur le semi-conducteur CuFe_2O_4 sous forme de poudre, implique, de toute évidence, la détermination du temps qui correspond à l'équilibre de dégradation photo-catalytique ou à l'état de saturation du support par le substrat. La procédure expérimentale consiste à mettre en contact, un volume de 100 ml de solution de colorant de concentration égales à, 10mg/l avec 0.05 g de semi-conducteur CuFe_2O_4 . La figure V.5.

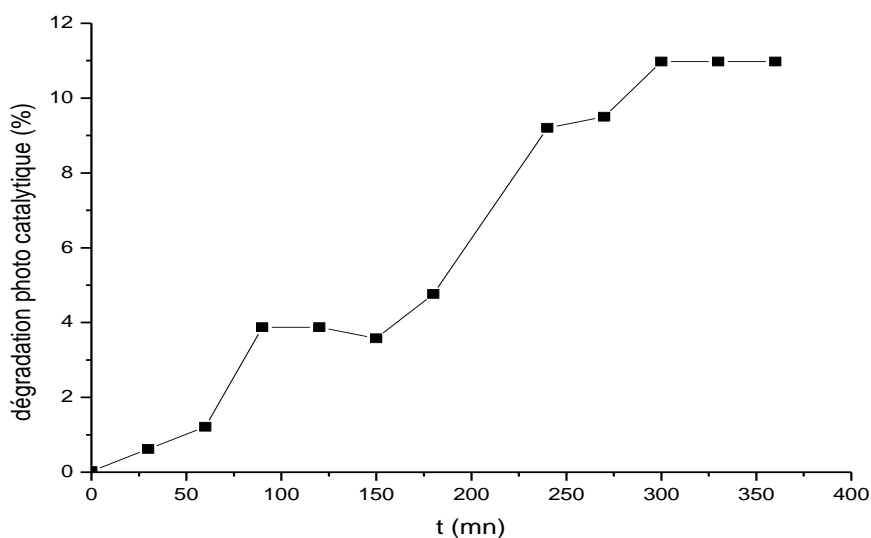


Figure V.5 : Evolution du rendement de dégradation de la photodégradation de rouge ponceau 4R en fonction du temps de contact.

D'après la figure (V.5) nous constatons que le rendement d'élimination augmente en fonction du temps jusqu'à épuisement des sites du catalyseur pour un temps de contact 300 mn.

f. Effet du pH

L'influence de ce paramètre sur la dégradation photocatalytique est étudié dans des milieux de pH (2, 3, 5,7), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par l'ajout d'une solution HCl (1N) ou de NaOH (1N), tout en gardant constantes : les concentrations en substrats, la température (20°C) et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus sont présentés par la figure V.6.

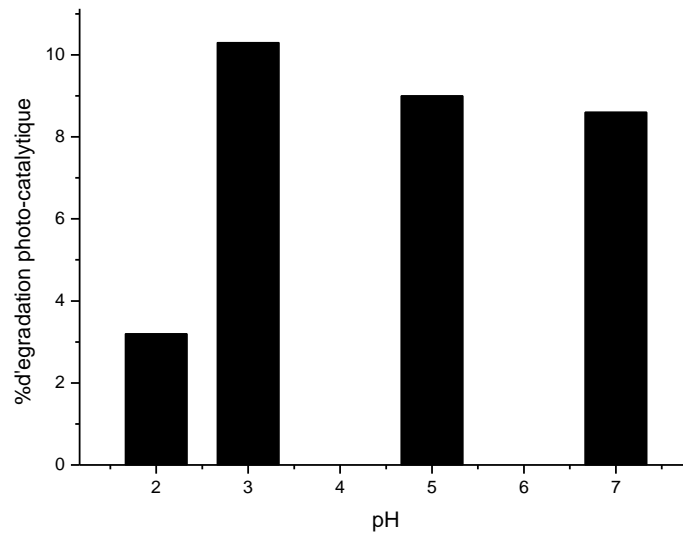


Figure V.6 : Evolution du rendement de dégradation photo-catalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction du pH.

La dégradation du colorant généré par la réaction photodégradation assistée, progresse plus rapidement dans le milieu acide. Le pH est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur [83,84].

g. Effet de la masse du semi-conducteur

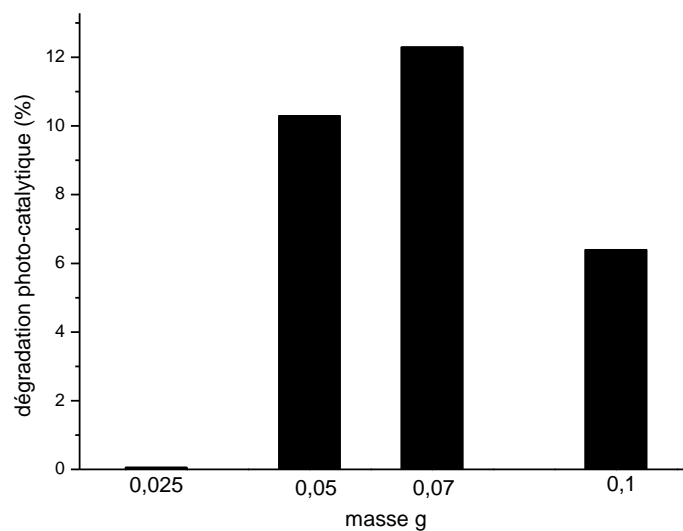


Figure V.7 : Evolution du rendement de dégradation photocatalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction de la masse du semi-conducteur.

L'effet de la masse du semi-conducteur est étudiée en variant la masse de (0.025, 0.05, 0.07, 0.1 g) dans 100 ml de solution de colorant de concentration 10mg/L.

D'après la figure (V.7) nous constatons que la masse du catalyseur doit être suffisante pour dégrader un maximum de ce polluant.

V. Pour améliorer le rendement d'élimination nous avons procédé à une hétérojonction du semi-conducteur CuFe_2O_4 avec l'oxyde de zinc ZnO . L'évolution du rendement est donnée par la figure V.8.

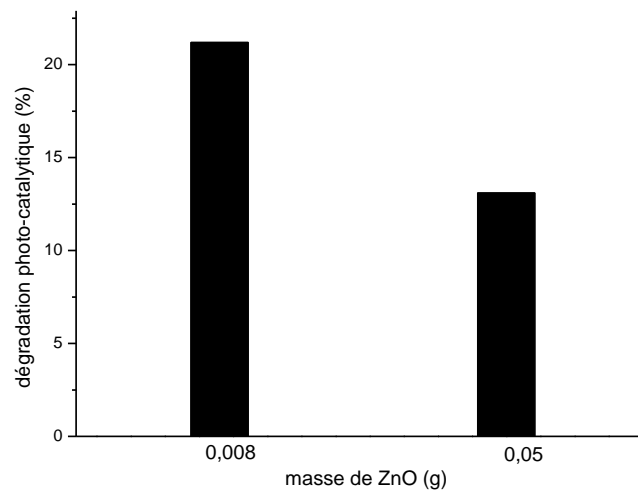


Figure V.8 : Evolution du rendement de dégradation photocatalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction de la masse $m = 0.05\text{g CuFe}_2\text{O}_4 + 0.05\text{g ZnO}$ et $m = 0.05\text{g CuFe}_2\text{O}_4 + 0.008\text{g ZnO}$ pH=3

h. Effet de la concentration

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration du colorant sur la capacité de la dégradation du semi-conducteur, nous avons varié les concentrations dans la gamme de (5,10, 20, 30 et 45 mg/l). La figure V.44 présente le résultat obtenu.

D'après la figure V.49 nous constatons que le meilleur rendement est observé pour les faibles concentrations, plus on augmente la concentration moins la décoloration est importante [85].

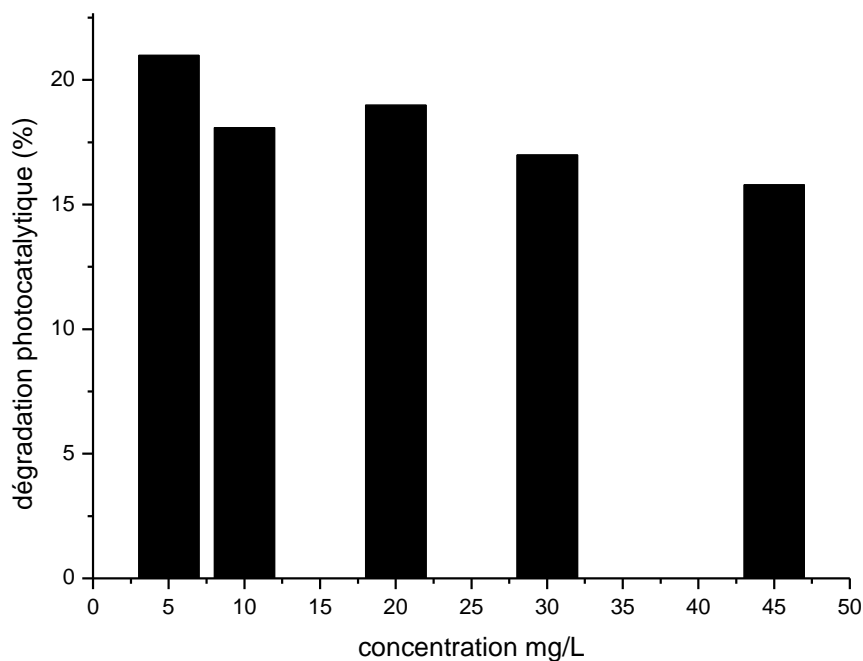


Figure V.9 : Evolution du rendement de dégradation photo-catalytique du colorant rouge ponceau 4R en fonction de la concentration initiale du colorant.

V.5 Conclusion

D'après ces résultats nous remarquons, que pour le couple $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, le meilleur rendement est obtenu pour un pH de 3 et une faible concentration en colorant, principe même pour lequel cette méthode est applicable ; élimination des colorants à l'état de traces.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de la présente étude était l'élimination des colorants alimentaires, par la biosorption et par la photocatalyse. Ainsi, nous avons utilisé les figues sauvages (qui sont un produit végétal disponible, abondant et peu coûteux) comme biosorbant. Tandis que pour la photodégradation nous avons sélectionné le couple $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

La caractérisation de la biomasse par diverses techniques d'analyse (MEB, FTIR, Fluorescence X et BET) a montré que la morphologie de notre biosorbant est constitué principalement de pores sous forme de rectangles et de sphères et qu'il présente des groupements fonctionnels responsables de la fixation des polluants par un mécanisme d'adsorption complexe impliquant des interactions de type électrostatique, formation de liaison hydrogène et même une complexation.

L'étude paramétrique montre que l'adsorption est favorable en milieu acide avec un pH =1.5 et pH =2, le rapport solide/solution est de 1g/100 ml, la concentration initiale en colorant est de 45mg/L, respectivement pour les deux colorants rouge ponceau 4R et jaune Tartrazine.

La modélisation des isothermes révèle que Le modèle de Langmuir est favorable pour décrire le processus d'adsorption du colorant rouge ponceau 4R, cependant le modèle de Dubinin Raduskevich est favorable pour le colorant jaune Tartrazine. La validité des deux modèles repose d'une part sur les coefficients de corrélation qui tendent vers l'unité et les faibles valeurs des pourcentages de déviation de l'erreur.

L'étude cinétique réalisée sur les deux colorants, montrent que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle du second ordre.

Les constantes de vitesse intraparticulaire diminuent avec l'augmentation de la concentration de 2.662 à 0.603 $\text{mg/g min}^{0.5}$ pour le rouge ponceau. Cependant les valeurs des constantes de vitesse augmentent de 0,4667 à 1, 8978 $\text{mg/g min}^{0.5}$ avec l'augmentation de concentration pour le colorant jaune Tartrazine.

Conclusion générale

Les coefficients de diffusion en fonction des concentrations initiales en colorant pour le rouge ponceau et le jaune Tartrazine diminuent avec l'augmentation des concentrations.

La variation de la température de 20 à 40°C n'a pas un grand effet sur les valeurs des coefficients de diffusion pour le colorant rouge ponceau. Cependant les coefficients de diffusion augmentent dans le même sens que la température pour le colorant jaune Tartrazine .

Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que les valeurs négatives de ΔG° confirment la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption, par contre la valeur de l'enthalpie ΔH° montre que le processus est endothermique pour le colorant rouge ponceau 4R et exothermique pour le jaune Tartrazine.

L'étude de la photodégradation a permis de sélectionner le couple $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ permettant la dégradation du rouge ponceau 4R.

La dégradation photocatalytique est favorable à $\text{pH} = 3$ pour une masse de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ de (0.05, 0.008) g/100 ml de solution à traiter. L'équilibre de la photodégradation est atteint pour de 300 minutes.

Comme perspective nous proposons en premier lieu d'ajuster les conditions opératoires pour les deux procédés étudiés dans le but de les utiliser simultanément. En deuxième lieu appliquer les deux procédés jumèles à des rejets industriels.

Références bibliographique

- [1] : www.utc.fr/~cochet/BT10JPB/additifs3.pdf - 79 3.5 les colorants alimentaires
- [2] : A.Etournaud, J.-D. Aubort Colorants pour denrées alimentaires Manuel suisse des denrées alimentaire MSDA déc. 1999
- [3] : J. Swamy, "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", thèse doctorat ; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [4] : Bizani E., Fytianos K., Poullos I, Tsiridis V. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* **136**, (2006) 85–94,
- [5] INRS "Dermatoses professionnelles aux colorants", Document pour le médecin de travail, N°100, 2004.
- [6] : J. Preat Elaboration d'une méthode théorique pour la détermination et la prédiction des couleurs de colorants carbonyles 2008
- [7] : S.Aliouche, etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photchimiques en milieu aqueux, thèse de magister université Mentouri de Constantine, Algérie
Février 2007
- [8] : Normes d'identité et de pureté et evaluation toxicologique des additifs alimentaires : colorants et divers antimicrobiens et antioxydants, huitieme rapport du comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires 1964
- [9] : Norme générale Codex pour les additifs alimentaires Codex STAN 192-1995, Rév. 7-2006
- [10] R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) 433-437.
- [11] U. Pagga, K. Taeger, *Wat. Res.* 28(5) (1994) 1051-1057.
- [12] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists* 94(2) (1978) 71-76.
- [13] E. Weber, N.L. Wolfe, *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.
- [14] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, *Water SA* 21(1) (1995) 61-69.
- [15] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [16] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289-302.

Références bibliographiques

[17] : L-M Sun *et* F. Meunier Adsorption Aspects théoriques Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés **J 2 730**

[18]: W. T. Sai, C. M. F. Hsich, H. F. Sun *et* C.W.Lai, regeneration of bleaching day waster by chemical activation with chloride salts, journal of environment science and health, 38 (2003) 685-696.

[19] : Freundlich. H, Concerning adsorption in solutions, Z. Phys. Chem. 57 385–470, 1906.

[20]: Langluir, J. AM. Chem, édition soc, 1979.

[21] : M.J. Tempkin, V. Pyzhev, Acta Physiochim. URSS 12 (1940) 217–222.

[22]: O.Redlich, DL. A Peterson, useful adsorption isotherm. J Phys Chem 63(1959) 10-24.

[23]: S. Lagergren, B.K. Svenska, Zur theorie dersogenannten adsorption geloester stoffe, Vetenskapsakad. Handl, 24 (1898) 1–39.

[24]: HO Y S., MCKAY G. Pseudo-second order model for dorption processes. Process Biochemical, vol. 34, pp. 451-465, 1999.

[25]: S.H.,Chien, W.R Claton,..Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil.j.Am . soil sci.soc. 44,265-268 (1980).

[26]: R.Zhang, S.,standforth, slow adsorption reaction between arsenic species and goethite(α - FOOH): heterogeneous surface reaction control Langmuir,21,2895-2901(2005).

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

[28]: J. Crank the mathematics of diffusion, 2nd Ed, Clarendon Press, Oxford (1975).

[29]: K. Urano, H. Tachikawa, process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by new adsorbent-2, Adsorption rates and breakthrough curves.Ind.Eng. Chem.Res. 30 (1991) 1897-1899.

[30]: R.E.Treybal, Mass Transfer Operation, 3e Ed MC Craw-Hill,new York,(1980).

[31]: W.J. Weber and J.C Morris (1962) "advance in water pollution research" ind.proc.Int. Conf. On water pollution symp, 2,231-266,

[32]: B. Benguella, A.Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie 12 (2009) 762-771.

[33] A. Mittal, L. Kurup, J.Mittal Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 243–248

Références bibliographiques

- [34] A.Mittal Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater *Journal of Hazardous Materials B128* (2006) 233–239
- [35] V.K. Gupta , A. Mittal , L. Krishnan , J. Mittal Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya *Journal of Colloid and Interface Science* 293 (2006) 16–26
- [36] N. Kamal Amin Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 52–62
- [37] A.Mittal , J. Mittal, L. Kurup Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 567–578
- [38] A.L. Ahmad, C.Y. Chan, S.R. Abd Shukor, M.D. Mashitah Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 378–384
- [39] Alok Mittal, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials B133* (2006) 196–202
- [40] A. Mittal , J. Mittal, L. Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 591–602
- [41] A. Mittal , A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal, L. Kurup, Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 229–240
- [42] F. Deniz , Saadet D. Saygideger, Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination* (2010)
- [43] V. K. Gupta , A. Mittal , A. Malviya , J. Mittal, Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science* 335 (2009) 24–33
- [44] M, "A Lapertot. strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [45] S.H. Kuo, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- [46] W. KETIR, Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des Nitrates et des Métaux, thèse de magister, Faculté de chimie-USTHB, 2007.
- [47] J.M. Thomas et W.J . Thomas , Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Wiley (1997).

Références bibliographiques

- [48] J.G. Biomorgi Muzattiz, Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés, thèse doctorat Université de Toulouse, janvier 2010
- [49] J.M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999), 115-129, (Elsevier "top cited article" award (2006))
- [50] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane and Y. Ait-Ichou, Kinetic Modeling of the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported TiO₂, *Journal of Environmental Science and Engineering*, ISSN 1934-8932, USA (2010).
- [51] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38
- [52] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, *J. Catal.* 108 (1987) 426-432.
- [53] N. Lamri élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, thèse de magister, université Mentouri de Constantine département de chimie, 2010
- [54] J.M. Herrmann, P. Pichat, in "Photocatalysis - Fundamental and Applications". N.Serpone, E. Pelizzetti, Eds, John Wiley and Sons (New-York), Chap. 8, (1989) 217-250.
- [55] L. Zidani, étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs), thèse de magister, université de Batna faculté des science exactes département de chimie
- [56] S. Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels thèse de doctorat, Décembre 2008, l'Université Paris-Est et Tunis El Manar ,2008.
- [57] V Flotron, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux :application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaire", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).
- [58] : L.V. Hoang Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, thèse doctorat ESIP – Poitiers, France, 2009.
- [59] : S. Songa, L. Xua, Z. Hea,, H. Ying a, J. Chena, X.Xiao b, B. Yan b, Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1301–1308
- [60]: M.R. Sohrabi , M. Ghavami Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1235–1239

Références bibliographiques

- [61]: Rajeev Jaina, Megha Mathura, Shalini Sikarwara, Alok Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956–964
- [62]: G. Zhang , J. Gong, X. Zou, F. He, H. zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by KNb₃O₈ and the role of potassium in the photocatalysis, *Chemical Engineering Journal* 123 (2006) 59–64
- [63] V.K. Gupta, R. Jain , A. Nayak , Sh. Agarwal , M. Shrivastava Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface, *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 1062–1067.
- [64] Normes d'identité et de pureté des colorants alimentaires, volume 1
Par Fao, Food and Agriculture Organization of the United Nations mars 1984
- [65] C. Serguier, "Pour un panier de figue" , édition A. "For a basket of figs," Clement Sergui Edition A. Barthélémy, 1992 Bartholomew.
- [66] B. RUSCH, Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution thèse de doctorat université Henri Poincaré-Nancy1 2010.
- [67] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [68] Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, (1988).
- [69] A. Saeeda, M. Sharif b, M. Iqbal Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 564–572
- [70] M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas, "Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash ", *Dyes and pigments*, Vol. 74, n°.2, Paris, (2007), pp. 446-453.
- [71] O. Mahut , I. Ayhan Sengil, "Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite", *colloids and surfaces A: physicochem. Aspects*, Vol. 242, pp. 105-113, 2004.
- [72] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 100–110
- [73] N.D. Mall , V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210 - 223

Références bibliographiques

- [74] Y.S Ho, B. McKay, application of kinetic models to sorption of copper (II) on to peat, *Adsorption Science et Technology* 20(2002), 797-815.
- [75] N Yeddou-Mezenner, Traitement des effluents textiles par adsorption sur matériaux naturels thèse doctorat Faculté de génie mécaniques et de génie des procédés USTHB, 2007.
- [76] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 589–598.
- [77] C.-H.Wu, Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite , *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 93–100.
- [78] VJP Poots, G McKay , JJ Healy,. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *J Water Pollut Control Fed* (1978) 50:926 -39.
- [79] C.Boutekdjiret, 1999.Etude des processus d'extraction appliquées à la récupération des essences de romarin ,transfert de matière et modélisation.,thèse d'état .,ENP.,.Alger
- [80] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [81] H. Spahn and E.U. Schlunder, The Scale Up of Activated Carbon Columns for Water-Purification, Based on Results from Batch Tests, *Chemical Engineering Science* 30 (1975)
- [82] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta, Removal and recovery of Chrysoïdine Y from aqueous solutions by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 497–507.
- [83] F U. Muller, *Inorganic Structural Chemistry*, 2nd ed., Wiley, NY (2006).
- [84] I.K Konstantinou, T.A Albanis., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review ", *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1–14, (2004), 1–14.
- [85] M. H Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172, (2005), 89-96.
- [86] Ioannis K. Konstantinou, A. Triantafyllos A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14

Annexe

Annexe

Liste de colorants minéraux

Tartrazine (E 102)
Jaune de quinoléine (E 104)
Jaune orangé S (E 110)
Azorubine (E 122)
Amarante (E 123)
Rouge cochenille A (E 124)
Erythrosine (E 127)
Rouge 2G (E 128)
Rouge allura AC (E 129)
Bleu patenté V (E 131)
Indigotine, ou carmin d'indigo (E 132)
Bleu brillant FCF (E 133)
Vert S (E 142)
Noir brillant BN, noir PN (E 151)
Brun FK (E 154)
Brun HT (E 155)

Les codes E sont des codes établis par l'UE qui se composent de la lettre E (E pour Europe) et d'un chiffre. Chaque code E représente de ce fait un seul additif dont la formule chimique est souvent fort compliquée.

Seules des substances sévèrement testées et qui sont jugées sûres portent des codes E. Un code E peut donc être regardé comme une sorte de garantie de sécurité.

Annexe

Liste des colorants alimentaires. leur utilisation et commentaires.

Colorants autorisés, caractéristiques et utilisations

Couleur	Orig.	Code	Désignation	Utilisations et commentaires
Jaune	Ns	E 100	Curcumine	Curry, moutarde, potages, produits de charcuterie et enveloppes, produits laitiers, boissons
Jaune	Ns Sn	E 101 (i) E 101 (ii)	Riboflavine Phosphate-5' de riboflavine	Produits laitiers, crèmes, pâtisseries, confiserie, condiments, produits de charcuterie et enveloppes
Jaune	S	E 102	Tartrazine	Pâtisserie, confiserie, glaces et crèmes glacées, boissons, sirops, fruits confits, liqueurs, enveloppes des produits de charcuterie, croûtes de fromage, desserts
Jaune	S	E 104	Jaune de quinoléine	Identiques à la tartrazine
Jaune	S	E 110	Jaune orangé S	Identiques à la tartrazine
Rouge	N	E 120	Cochénille, acide carminique	Boissons, liqueurs, sirops, produits de charcuterie et enveloppes, glaces et crèmes glacées, produits laitiers
Rouge	S	E 122	Azorubine	Sirops, boissons, liqueurs, fruits en conserve, glaces et crèmes glacées, confiserie
Rouge	S	E 123	Amarante	Vins, apéritifs, spiritueux (y compris produits à moins de 15 % vol. d'alcool), à la dose maximale de 30 mg/l Caviar et succédanés de caviar, à la dose maximum de 30 mg/kg
Rouge	S	E 124	Rouge cochenille A	Identiques à la tartrazine
Rouge	S	E 127	Erythrosine	Fruits rouges en conserve, fruits confits Doses maximales de 200 mg/kg pour les cerises pour cocktails et les cerises confites, de 150 mg/kg pour les bigarreaux au sirop et pour cocktails
Rouge	S	E 128	Rouge 2G	« breakfast sausages » à plus de 6 % de céréales, viande de « burger » à plus de 4 % de produits végétaux et/ou de céréales, à la dose maximale de 20 mg/kg
Rouge	S	E 129	Rouge allura AC	Produits pâtisseries, confitures et compotes (USA)
Bleu	S	E 131	Bleu patenté V	Identiques à la tartrazine
Bleu	S	E 132	Indigotine, carmin d'indigo	Produits de charcuterie et enveloppes, boissons, liqueurs, sirops, produits laitiers, confiserie, crèmes glacées, pâtisserie, biscuiterie, fruits confits
Bleu	S	E 133	Bleu brillant FCF	Interdit en France Produits pâtisseries, confitures, sirops, conserves (AUS, CDN, GB, USA)
Vert	N Sn	E 140 (i) E 140 (ii)	(i) Chlorophylles (ii) Chlorophyllines	Légumes et fruits verts destinés à être conservés dans un liquide, produits laitiers, produits de charcuterie et enveloppes, boissons, liqueurs, sirops
Vert	Sn Sn	E 141 (i) E 141 (ii)	(i) Complexes cuivriques des chlorophylles (ii) Complexes cuivriques des chlorophyllines	Légumes et fruits verts, crèmes glacées, bonbons, enveloppes des produits de charcuterie, moutardes Peu utilisés en France
Vert	S	E 142	Vert S, vert acide brillant	Enveloppes des produits de charcuterie, confiserie, fruits confits, crèmes glacées et glaces, boissons, sirops, liqueurs

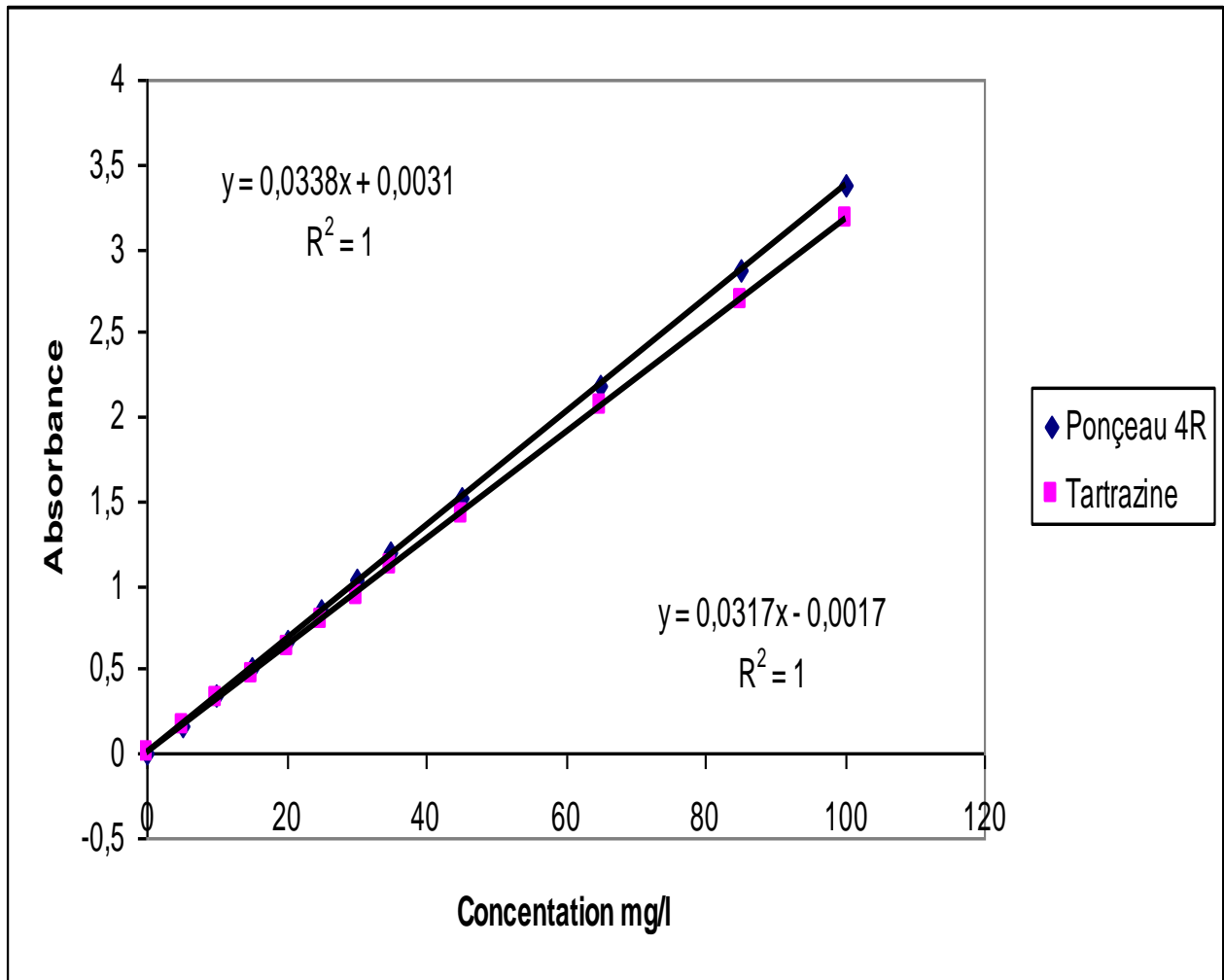
Annexe

Colorants autorisés, caractéristiques et utilisations (suite)

Couleur	Orig.	Code CEE	Désignation	Utilisations et commentaires
Brun	N Sn Sn Sn	E 150a E 150b E 150c E 150d	Caramel : a = ordinaire b = de sulfite caustique c = ammoniacal d = au sulfite d'ammonium	a : boissons alcoolisées, extraits de café b : eaux-de-vie, apéritifs de type vermouth c : bières, vinaigres, sauces, extraits de viande d : boissons gazeuses quantum satis sauf procédé ammoniacal
Noir	S	E 151	Noir brillant BN, noir PN	Caviar et succédanés, croûtes de fromages, confiserie, fruits confits, glaces et crèmes glacées, liqueurs, sirops, boissons
Noir	N	E 153	<i>Carbo medicinalis vegetalis</i>	Produits de charcuterie et enveloppes, caviars et succédanés, confiserie, fruits confits, desserts, crèmes et crèmes glacées, biscuiterie, liqueurs, sirops
Brun	S	E 154	Brun FK	Interdit en France Poissons fumés (kippers) à la dose maximale de 20 mg/kg
Brun	S	E 155	Brun HT	Interdit en France
Variable, de jaune à rouge	N N N N N S S	E 160a (i) E 160a (ii) E 160b E 160c E 160d E 160e E 160f	a (i) : Caroténoïdes mélangés a (ii) : β -carotène b : Rocou, bixine, norbixine c : Extrait de paprika, capsanthine, capsorubine d : Lycopène e : β -apocaroténal-8' f : Ester éthylique de l'acide β -apocaroténique-8'	Boissons, liqueurs, sirops, potages, condiments, confiserie, crèmes glacées, préparation pour desserts, produits de charcuterie et enveloppes
Variable	N	E 161a E 161b E 161c E 161d E 161e E 161f E 161g	Flavoxanthine Lutéine Cryptoxanthine Rubixanthine Violoanthine Rhodoxanthine Canthaxanthine	Potages, produits de charcuterie, sauces, condiments Usage proscrit dans les fruits et légumes transformés, soupes en sachet, produits boulangers et boissons pour la canthaxanthine, dont l'usage général est déconseillé
Rouge, avec nuances	N	E 162	Rouge de betterave	Produits de charcuterie et enveloppes, potages, condiments, fromages et croûtes, boissons, liqueurs, sirops, confiserie, biscuiterie, desserts
Variable, de rouge à bleu	N	E 163	Anthocyanes	Produits de charcuterie et enveloppes, produits laitiers, glaces et crèmes glacées, conserves de fruits (fraises), de légumes Rarement utilisé en France
Blanc	M	E 170	Carbonate de calcium	Croûtes de fromages, charcuterie, décors de pâtisserie, confiserie
Blanc	M	E 171	Dioxyde de titane	Idem E 170 + gommes à mâcher
Brun à noir	M	E 172	Oxyde et hydroxyde de fer	Idem E 171
Surface	M	E 173	Aluminium	Décors divers
Surface	M	E 174	Argent	Idem E 173
Surface	M	E 175	Or	Idem E 173
Surface	M	E 180	Pigment rubis	Croûtes de fromages

Abréviations utilisées : N = naturel, S = synthétique, M = minéral, Ns = synthétique identique au naturel, Sn = synthétique élaboré à partir du naturel.

La courbe d'étalonnage



La courbe d'étalonnage du colorant rouge ponçeau ponçeau 4R et le colorant jaune Tartrazine.

L'isotherme de B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)

La détermination de l'aire spécifique de surface repose sur l'utilisation du phénomène d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. L'échantillon (0.3749 g) est soumis au préalable à une désorption à une température de 80 °C, pendant une durée de 6 heures.

Cette méthode est fondée sur l'hypothèse d'une adsorption multimoléculaire due à des liaisons de type Van der Waals. La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée sous la forme suivante : [61] [54]

$$\frac{1}{V} \left(\frac{P_0}{P-1} \right) = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0}$$

Avec :

C : une constante caractéristique du système gaz-solide étudié

La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux en traçant $\frac{1}{V} \left(\frac{P_0}{P-1} \right)$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ (figure III.5) permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C, il devient possible de calculer la surface spécifique S.

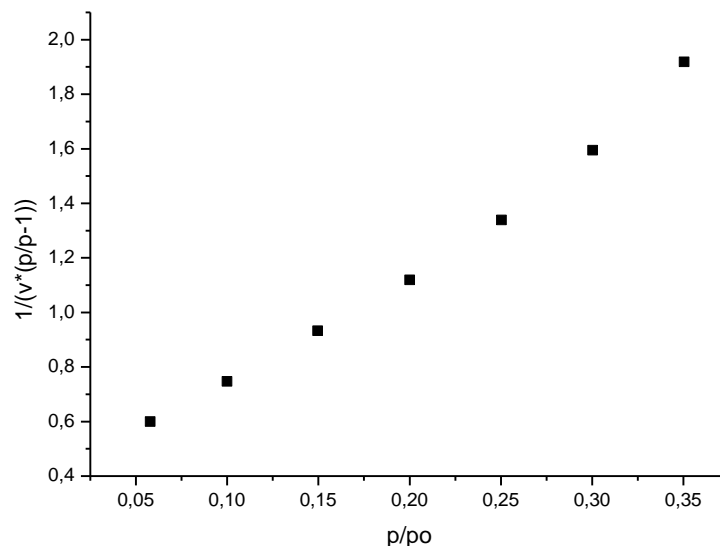


Figure III.5: Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET

Annexe

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{n \cdot S_m}{m}$$

Où :

S : Surface spécifique de l'échantillon (m²/g)

n : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

S_m : Surface occupée par une molécule de gaz (m²)

m : La masse de l'échantillon (g)

$$S = \frac{N \cdot V_m \cdot S_m}{22214 \cdot m}$$

$$S = \frac{X_m \cdot N \cdot S_m}{M_m \cdot m}$$

Où :

V_m : Le volume occupé par une monocouche

X_m : La quantité occupée par une monocouche

N : Le nombre d'AVOGADRO

M_m : La masse moléculaire du gaz (g/mol)

Pour une température égale à -195 °C, la molécule d'azote est caractérisée par une surface 16,2 Å².

