



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Option : Chimie analytique et environnement

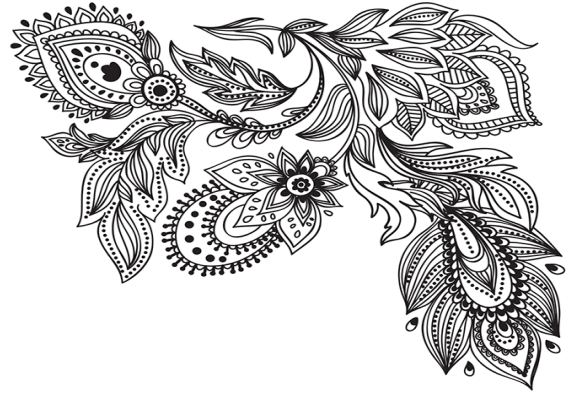
## Décontamination de colorants alimentaires de l'eau par électrocoagulation et adsorption

Presenté par: M<sup>me</sup>. BENDAIA Marwa

Devant le jury composé de :

Mr. DELIMI	Rachid	Président	Professeur	Université d'Annaba
Mr. HAZOURLI	Sabir	Rapporteur	Professeur	Université d'Annaba
Mr. SATHA	Hamid	Examineur	Professeur	Université de Guelma
Mr. AFFOUNE	A. Mohamed	Examineur	Professeur	Université de Guelma
M <sup>me</sup> . CHERIFI	Mouna	Examineur	M.C.A	Université d'Annaba
Mr. GHORAB	Med Fouzi	Examineur	Professeur	Université d'Annaba

# Dédicaces



*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce travail à mes chers parents, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Youcef**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère **Noura**.*

*A mon frère unique **Lotfi** qui na pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu le protège et lui offre la chance et le bonheur.*

*A ma merveilleuse petite sœur **Malak** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*A ma grand-mère, mes oncles, mes tantes, mes cousines, mes cousins et à toute la famille **BENDAIA** et **AMOURA**. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*A tous mes collègues et mes amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.*

*Sans oublier mes ami(e)s spécialement **Abd Errezzak**, **Karima** et **Wafa** pour leurs soutien moral tout au long de ce travail, un grand merci pour leurs encouragements.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible. Merci d'être toujours là pour moi.*



**Marwa**

## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à rendre grâce à **Dieu**, le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté d'entamer et de terminer toute activité de recherche ou autre.*

*Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (**LTEVDI**) de l'université Badji Mokhtar Annaba sous la direction de Monsieur le professeur **HAZOURLI Sabir** de l'université Badji Mokhtar Annaba.*

*Je saisis cette occasion pour le remercier vivement pour avoir accordé sa confiance, sa compréhension, sa disponibilité tout au long de ce travail, sa rigueur pour le travail bien fait et surtout pour la pertinence de ses conseils, ses critiques précieuses et ses encouragements depuis mon Master jusqu'à la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement Monsieur **DELIMI Rachid**, professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba et ancien directeur de laboratoire LTEVDI, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, et l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Qu'il en soit vivement remercié.*

*Je suis également très honorée de la présence de Messieurs **AFFOUNE A. Mohamed** et **SATHA Hamid**, professeurs à l'université de Guelma, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury. Je leurs exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer aussi mes vifs remerciements à Madame **CHERIFI Mouna** Maître de Conférences et **GHORAB Med Fouzi** de l'université Badji-Mokhtar Annaba pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et d'avoir accepté de juger cette thèse.*

*Je n'oublierai pas de remercier aussi Monsieur **VIEILLARD Julien**, Maître de conférences - Chef du département de packaging IUT Evreux. Université de Rouen Normandie; UMR CNRS 6014 COBRA pour sa collaboration avec notre laboratoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à M<sup>me</sup> **BENREDJEM Zahia** Maître de Conférences et directrice de laboratoire LTEVDI à l'université Badji-Mokhtar d'Annaba de s'être montrée très gentille et courtoise à mon égard.*

*Mes remerciements spéciaux vont également à **Hanene, Wafa, Karima, Hadjer, Kotbia, Fatima, Rahima, Amina, Samia, Lamia, Imen et Samira**, pour leurs gentillesse, leurs soutiens moral, leurs aides, leurs conseils qui m'ont permis de réaliser ce travail dans une ambiance agréable.*

*Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à ma famille pour leur soutien, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



# *SOMMAIRE*

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<i>Références bibliographiques</i>	3

## *Partie théorique*

### **CHAPITRE I : LES COLORANTS ALIMENTAIRES**

<b>I.1. Introduction</b>	5
<b>I.2. Historique</b>	5
<b>I.3. Classement</b>	7
<b>I.3.1. Les colorants naturels</b>	7
<b>I.3.2. Les colorants synthétiques</b>	15
<b>I.3.3. Les colorants naturels modifiés « Colorants synthétiques naturellement identiques »</b>	16
<b>I.3.4. Les colorants artificiels</b>	20
<b>I.3.5. Les colorants minéraux et métalliques</b>	26
<b>I.4. L'utilisation des colorants alimentaires</b>	27
<b>I.5. Stabilité des colorants alimentaires</b>	28
<b>I.5.1. Effets de la lumière</b>	28
<b>I.5.2. Effets du pH</b>	29
<b>I.5.3. Effets de la chaleur</b>	29
<b>I.5.4. Effets des oxydations enzymatiques</b>	29
<b>I.5.5. Effets des ions métalliques</b>	29
<b>I.5.6. Effets de SO<sub>2</sub></b>	30
<b>I.6. Toxicité, Impact sanitaire et environnemental</b>	30
<b>I.6.1. Toxicité</b>	30
<b>I.6.2. Impact sanitaire et environnemental</b>	31
<b>I.6.2.1. Impact sanitaire</b>	31
<b>I.6.2.2. Impact sur l'environnement</b>	33
<b>I.7. Normes et réglementations</b>	34
<b>I.7.1. Normes</b>	34
<b>I.7.1.1 Bonnes Pratiques de Fabrication</b>	34
<b>I.7.1.2. Bonnes Pratiques de Laboratoire</b>	34

<b>I.7.2. Réglementations</b>	34
<b>I.7.2.1. Réglementation en Union Européenne et France</b>	35
<b>I.7.2.2. Réglementation en Algérie</b>	38
<b>I.8. Techniques analytiques des colorants alimentaires</b>	39
<b>I.8.1. Procédures gravimétriques ou électrométriques</b>	39
<b>I.8.2. Méthode spectrophotométriques</b>	39
<b>I.8.3. Spectrométrie Infrarouge</b>	40
<b>I.8.4 Méthodes chromatographiques</b>	40
<b>I.8.4.1. Chromatographie d'adsorption</b>	40
<b>I.8.4.2. Chromatographie par échange d'ions (IEC)</b>	41
<b>I.8.4.3. Chromatographie Liquide</b>	41
<b>I.8.4.4. Chromatographie en phase liquide et gaz à détecteur de masse</b>	41
<b>I.9. Conclusion</b>	43
<b><i>Références bibliographiques</i></b>	44

## **CHAPITRE II : TRAITEMENT DES COLORANTS**

<b>II.1. Introduction</b>	55
<b>II.2. Bref aperçu sur les procédés de traitement des colorants</b>	55
<b>II.2.1. Procédés Biologiques</b>	55
<b>II.2.1.1. Traitement aérobie</b>	55
<b>II.2.1.2. Traitement anaérobie</b>	56
<b>II.2.2. Procédés physico-chimiques</b>	56
<b>II.2.2.1. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)</b>	56
<b>II.2.2.2. Coagulation/Floculation</b>	58
<b>II.2.2.3. Techniques membranaires</b>	58
<b>II.2.2.4. L'échange d'ions</b>	60
<b>II.3. Bref aperçu sur les traitements étudiés</b>	63
<b>II.3.1. Procédé de traitement par électrocoagulation (EC)</b>	63
<b>II.3.1.1. Définition d'EC</b>	63
<b>II.3.1.2. Principe du procédé d'EC</b>	63
<b>II.3.1.3. Applications du procédé</b>	64
<b>II.3.1.4. Différents types d'électrodes et réactions mises en jeu</b>	65
<b>II.3.1.5. Différents types de connexions</b>	66

<b>II.3.1.6.</b> Différents modes de circulation	68
<b>II.3.1.7.</b> Principales lois d'électrolyse	68
<b>II.3.1.8.</b> Calculs de cout opérationnel : Consommations en métal et en énergie	73
<b>II.3.1.9.</b> Mécanismes d'EC	74
<b>II.3.1.9.1.</b> Coagulation par des cations métalliques et espèces chimiques	74
<b>II.3.1.9.2.</b> Diagramme E-pH de Pourbaix	79
<b>II.3.1.10.</b> Avantages et inconvénients du procédé d'EC	81
<b>II.3.2.</b> Procédé de traitement par Adsorption	82
<b>II.3.2.1.</b> Définition de l'adsorption	82
<b>II.3.2.2.</b> Description du mécanisme d'adsorption	82
<b>II.3.2.3.</b> Types d'adsorption	84
<b>II.3.2.4.</b> Facteurs influençant le processus d'adsorption	85
<b>II.3.2.5.</b> Classification des isothermes d'adsorption	86
<b>II.3.2.6.</b> Modèles d'isothermes d'adsorption	87
<b>II.3.2.7.</b> Modèles cinétiques d'adsorption	89
<b>II.3.2.7.1.</b> Modèle cinétique du pseudo premier ordre	90
<b>II.3.2.7.2.</b> Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	90
<b>II.3.2.8.</b> Etude thermodynamique	91
<b>II.3.2.8.1.</b> Caractérisation thermique de l'adsorption	91
<b>II.3.2.8.2.</b> L'énergie d'activation	92
<b>II.3.2.9.</b> Différents types d'adsorbants et applications	93
<b>II.4.</b> Conclusion	100
<b>Références bibliographiques</b>	101

### **Partie expérimentale**

#### **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE**

<b>III.1.</b> Introduction	123
<b>III.2.</b> Bref aperçu sur les colorants étudiés	123
<b>III.3.</b> Bref aperçu sur le greffant « Sel de Diazonium »	127
<b>III.4.</b> Réactifs utilisés	129
<b>III.5.</b> Préparation des solutions et des matériaux à l'adsorption	130
<b>III.5.1.</b> Préparation des solutions	130

<b>III.5.2.</b> Préparation des matériaux à l'adsorption	130
<b>III.5.2.1.</b> Préparation des noyaux de dattes brutes	130
<b>III.5.2.2.</b> Préparation des noyaux de dattes greffées	130
<b>III.6.</b> Techniques d'analyse	131
<b>III.6.1.</b> Techniques et paramètres analysés pour les colorants en solution aqueuse	131
<b>III.6.1.1.</b> Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	131
<b>III.6.1.2.</b> Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS/MS)	132
<b>III.6.1.3.</b> Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	134
<b>III.6.2.</b> Techniques de caractérisation de la boue formée après EC	135
<b>III.6.2.1.</b> Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	135
<b>III.6.2.2.</b> Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)	136
<b>III.6.3.</b> Techniques de caractérisation des Noyaux de Dattes brutes ou greffées utilisés	136
<b>III.6.3.1.</b> Techniques de caractérisation des ND brutes	137
<b>III.6.3.2.</b> Techniques de caractérisation des ND greffées	137
<b>III.7.</b> Equipement et procédure expérimentale du traitement par EC	137
<b>III.8.</b> Equipement et procédure expérimentale du traitement par adsorption	138
<b>III.9.</b> Conclusion	139
<b>Références bibliographiques</b>	140

## **Résultats et discussion**

### **CHAPITRE IV: RESULTATS DE TRAITEMENT DE L'AR.14 ET L'AR.27 PAR ELECTROCOAGULATION**

<b>IV.1.</b> Introduction	144
<b>IV.2.</b> Résultats du traitement de l'AR.14 par EC	144
<b>IV.2.1.</b> Résultats d'optimisation du traitement sur l'efficacité d'élimination de la couleur et de la DCO	144
<b>IV.2.1.1.</b> Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse	144
<b>IV.2.1.2.</b> Modélisation cinétique	146
<b>IV.2.1.3.</b> Effet du pH initial	148
<b>IV.2.1.4.</b> Effet de la température	150

IV.2.1.5. Effet de la concentration initiale en colorant	151
IV.2.1.6. Effet de l'électrolyte support	152
IV.2.2. Modélisation de l'adsorption	155
IV.2.3. Etude thermodynamique	157
IV.2.4. Pertes de masse aux électrodes	159
IV.2.5. Caractérisation de la boue formée après EC	160
IV.2.6. Identification de l'AR.14 en solution aqueuse avant et après EC	163
IV.2.6.1. Analyse spectrophotométrique	163
IV.2.6.2. Analyse LC-MS/MS	164
IV.3. Résultats du traitement de l'AR.27 par EC	166
IV.3.1. Résultats d'optimisation du traitement sur l'efficacité d'élimination de la couleur et de la DCO	166
IV.3.1.1. Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse	166
IV.3.1.2. Modélisation cinétique	168
IV.3.1.3. Effet du pH initial	169
IV.3.1.4. Effet de la température	171
IV.3.1.5. Effet de la concentration initiale en colorant	172
IV.3.1.6. Effet de l'électrolyte support	173
IV.3.2. Modélisation de l'adsorption	174
IV.3.3. Etude thermodynamique	176
IV.3.4. Pertes de masse aux électrodes	178
IV.3.5. Caractérisation de la boue formée après EC	178
IV.3.6. Identification de l'AR.27 avant et après EC	181
IV.3.6.1. Analyse spectrophotométrique	181
IV.3.6.2. Analyse LC-MS/MS	182
IV.4. Etude comparative des résultats d'EC obtenus	184
IV.4.1. Comparaison des résultats d'efficacité avec d'autres travaux	185
IV.4.2. Cout opérationnel du procédé d'EC	188
IV.4.3. Mécanismes	192
IV.5. Conclusion	193
<i>Références bibliographiques</i>	195

**CHAPITRE V: RESULTATS D'ADSORPTION DE L'AR.14 ET L'AR.27 SUR DES  
NOYAUX DE DATTES BRUTES ET GREFFES**

<b>V.1. Introduction</b>	206
<b>V.2. Caractérisation des Noyaux de Dattes (ND) brutes et greffées</b>	206
<b>V.2.1. Composition, texture, et état de surface</b>	206
<b>V.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)</b>	208
<b>V.2.3. Analyse MEB</b>	209
<b>V.3. Résultats d'adsorption de l'AR.14 ou l'AR.27 sur ND brutes et greffées</b>	211
<b>V.3.1. Résultats d'optimisation</b>	211
<b>V.3.1.1. Influence de la concentration de l'adsorbant</b>	211
<b>V.3.1.2. Influence du pH</b>	212
<b>V.3.1.3. Influence la concentration initiale et du temps de contact pour AR.14 et AR.27</b>	214
<b>V.3.1.4. Influence de la température</b>	216
<b>V.3.2. Modélisation cinétique</b>	218
<b>V.3.3. Modélisation de l'adsorption</b>	223
<b>V.3.4. Etude thermodynamique</b>	228
<b>V.4. Etude comparative des résultats d'adsorption obtenus</b>	229
<b>V.5. Mécanismes</b>	232
<b>V.6. Conclusion</b>	234
<b>Références bibliographiques</b>	235
<b>Conclusion générale</b>	239
<b>Résumé</b>	
<b>Abstract</b>	
<b>ملخص</b>	
<b>Publication</b>	

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figures N°</b>	<b>Titre de figure</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Constitution de la mauvéine	<b>20</b>
<b>II.1</b>	Schéma du principe de l'EC	<b>64</b>
<b>II.2</b>	Réacteur d'EC avec des électrodes monopolaire en connexion parallèle	<b>66</b>
<b>II.3</b>	Réacteur d'EC avec des électrodes mono-polaires avec connexion en série	<b>67</b>
<b>II.4</b>	Réacteur d'EC avec des électrodes bipolaires en connexion parallèle	<b>67</b>
<b>II.5</b>	Décomposition de la tension de la cellule électrochimique	<b>71</b>
<b>II.6</b>	Fractions molaires de produits d'hydrolyse dissous en équilibre avec des hydroxydes amorphes pour Fe (III) et Al (III)	<b>76</b>
<b>II.7</b>	Adsorption et pontage à l'aide de polymères	<b>77</b>
<b>II.8</b>	Diagramme de Pourbaix pour l'aluminium	<b>79</b>
<b>II.9</b>	Diagramme de Pourbaix du Fer à 25°C	<b>80</b>
<b>II.10</b>	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide	<b>83</b>
<b>II.11</b>	Mécanismes d'adsorption	<b>85</b>
<b>II.12</b>	Diagramme énergétique de lennard-jones du phénomène d'adsorption	<b>85</b>
<b>II.13</b>	Classification des isothermes d'adsorption	<b>86</b>
<b>II.14</b>	Structure moléculaire de la cellulose	<b>98</b>
<b>II.15</b>	(a) Représentation schématique de l'organisation de la matière autour des microfibrilles de cellulose ; (b) Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (1) O-acétyl-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (2) Arabino-4-O méthyl glucuronoxylane de résineux	<b>99</b>
<b>II.16</b>	Précurseurs de la biosynthèse de la lignine	<b>100</b>
<b>III.1</b>	Structure d'un sel d'aryle diazonium	<b>127</b>
<b>III.2</b>	Image RX de trois composés diazonium sous forme cristalline	<b>127</b>
<b>III.3</b>	Synthèse classique des sels de diazoniums	<b>128</b>
<b>III.4</b>	Réactivité générale des diazoniums	<b>129</b>
<b>III.5</b>	Aspect des noyaux de dattes avant et après broyage	<b>130</b>
<b>III.6</b>	(a) Spectres d'absorbance des différentes concentrations utilisées (b) Courbe d'étalonnage d'AR.14	<b>132</b>

<b>III.7</b>	(a) Spectres d'absorbance des différentes concentrations utilisées (b) Courbe d'étalonnage d'AR.27	<b>132</b>
<b>III.8</b>	Chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse	<b>133</b>
<b>III.9</b>	Courbe d'étalonnage pour la mesure de la DCO	<b>134</b>
<b>III.10</b>	Modèle de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisé	<b>135</b>
<b>III.11</b>	Microscope électronique à balayage couplé à l'EDX	<b>136</b>
<b>III.12</b>	Dispositif expérimental utilisé dans l'EC	<b>138</b>
<b>III.13</b>	Dispositif d'adsorption batch employé	<b>139</b>
<b>IV.1</b>	Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur l'efficacité du traitement de l'AR.14 par EC (a) décoloration (b) DCO	<b>145</b>
<b>IV.2</b>	Contrôle du pH en fin de traitement d'EC à différents densité de courant	<b>146</b>
<b>IV.3</b>	(a) Cinétique de décoloration d'AR.14 à différentes densités de courant; (b) Variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant.	<b>147</b>
<b>IV.4</b>	(a) Cinétique l'élimination de la DCO d'AR.14 à différentes densités de courant; (b) Variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant.	<b>148</b>
<b>IV.5</b>	Effet du pH sur l'efficacité du traitement de la décoloration et la DCO par EC	<b>150</b>
<b>IV.6</b>	Effets de la température sur l'élimination de la coloration et de la DCO	<b>151</b>
<b>IV.7</b>	Effets de la concentration initiale de l'AR.14, sur l'efficacité du traitement par EC (a) Réduction de la coloration (b) Réduction de la DCO	<b>152</b>
<b>IV.8</b>	Effet de la concentration en électrolyte support (NaCl) sur l'efficacité du traitement par EC (a) Décoloration (b) DCO	<b>153</b>
<b>IV.9</b>	Variation de $pH_{final}$ de la solution d'AR.14 après le traitement d'EC en présence de différentes concentrations en NaCl	<b>155</b>
<b>IV.10</b>	Modèles des isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c, d) Données expérimentales pour l'adsorption du colorant (c) et de la DCO (d) sur $Al(OH)_3$	<b>156</b>



<b>IV.11</b>	Courbe de Vant Hoff pour la décoloration et la DCO	<b>158</b>
<b>IV.12</b>	Variations de la perte de masse aux électrodes: <b>a)</b> anodique et <b>b)</b> cathodique en fin de traitement d'EC à différents densité du courant	<b>160</b>
<b>IV.13</b>	Variation de volume de boue sédimentée d'AR.14 en fin de traitement d'EC à différents densité du courant	<b>161</b>
<b>IV.14</b>	<b>(a)</b> Image MEB (Grossissement x 2000) et <b>(b)</b> composition pondérale de la boue formée après EC	<b>162</b>
<b>IV.15</b>	Spectres IRFT des poudres d'AR.14 avant EC et de la boue formée après EC	<b>163</b>
<b>IV.16</b>	Spectres d'absorbance de la solution d'AR.14 avant et après le traitement d'EC	<b>164</b>
<b>IV.17</b>	Chromatogramme d'une solution d'AR.14 (avant EC)	<b>165</b>
<b>IV.18</b>	LC/MS d'AR.14 aux temps <b>(a)</b> 0 min; <b>(b)</b> 60 min; et <b>(c)</b> 90 min EC	<b>166</b>
<b>IV.19</b>	Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur l'efficacité du traitement par EC <b>(a)</b> décoloration <b>(b)</b> DCO	<b>167</b>
<b>IV.20</b>	Contrôle du pH en fin de traitement d'EC à différents densité du courant	<b>168</b>
<b>IV.21</b>	<b>(a)</b> Cinétique de décoloration d'AR.27 à différentes densités de courant; <b>(b)</b> variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant	<b>169</b>
<b>IV.22</b>	<b>(a)</b> Cinétique d'élimination de la DCO d'AR.27 à différentes densités de courant; <b>(b)</b> variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant	<b>169</b>
<b>IV.23</b>	Effet du pH sur l'efficacité du traitement par EC	<b>171</b>
<b>IV.24</b>	Effets de la température sur l'élimination de la coloration et de la DCO	<b>172</b>
<b>IV.25</b>	Effets de la concentration initiale sur l'efficacité du traitement par EC <b>(a)</b> Décoloration <b>(b)</b> Réduction de la DCO	<b>173</b>
<b>IV.26</b>	Effet de la concentration en électrolyte support (NaCl) sur l'efficacité du traitement par EC <b>(a)</b> Décoloration <b>(b)</b> DCO	<b>174</b>
<b>IV.27</b>	Variation de pH <sub>final</sub> de la solution d'AR.27 après le traitement d'EC	<b>174</b>
<b>IV.28</b>	Modèles des isothermes de <b>(a)</b> Langmuir, <b>(b)</b> Freundlich, <b>(c, d)</b>	<b>175</b>

	Données expérimentales, pour l'adsorption du colorant <b>(c)</b> et de la DCO <b>(d)</b> sur $\text{Al}(\text{OH})_3$	
<b>IV.29</b>	Courbe de Vant Hoff pour la décoloration et la DCO	<b>177</b>
<b>IV.30</b>	Variations de la perte de masse aux électrodes: <b>a)</b> anodique et <b>b)</b> cathodique en fin de traitement d'EC à différentes densités de courant	<b>178</b>
<b>IV.31</b>	Variation de volume de boue sédimentée d'AR.27 en fin de traitement d'EC à différents densité du courant	<b>179</b>
<b>IV.32</b>	<b>(a)</b> Image MEB (Grossissement x 2000) et <b>(b)</b> composition pondérale de la boue formée après EC.	<b>180</b>
<b>IV.33</b>	Spectres IRFT des poudres d'AR.27 avant EC et de la boue formée après EC	<b>181</b>
<b>IV.34</b>	Spectres d'absorbance de la solution d'AR.27 avant et après traitement d'EC	<b>182</b>
<b>IV.35</b>	Chromatogramme d'une solution d'AR.27 (avant EC)	<b>183</b>
<b>IV.36</b>	LC/MS d'AR.27 aux temps <b>(a)</b> 0 min; <b>(b)</b> 60 min EC; et <b>(c)</b> 90 min EC.	<b>184</b>
<b>IV.37</b>	Effets de la densité de courant et du temps de réaction (EC AR.14) <b>(a)</b> Consommation d'énergie <b>(b)</b> Consommation d'électrode d'Al <b>(c)</b> Cout opérationnel	<b>190</b>
<b>IV.38</b>	Effets de la densité de courant et du temps de réaction (EC AR.27) <b>(a)</b> Consommation d'énergie <b>(b)</b> Consommation d'électrode d'Al <b>(c)</b> Cout opérationnel	<b>191</b>
<b>IV.39</b>	Représentation schématique des mécanismes d'EC en solution aqueuse d'AR.14 et d'AR.27	<b>193</b>
<b>V.1</b>	Point de Charge Nul des $\text{ND}_{\text{Brute}}$ et $\text{ND}_{\text{SD}}$	<b>208</b>
<b>V.2</b>	Spectres IR du $\text{ND}_{\text{Brute}}$ et $\text{ND}_{\text{SD}}$	<b>209</b>
<b>V.3</b>	Micrographie MEB des $\text{ND}_{\text{Brute}}$ <b>(a, b)</b> et $\text{ND}_{\text{SD}}$ <b>(c, d)</b>	<b>210</b>
<b>V.4</b>	Effet de la concentration des $\text{ND}_{\text{Brute}}$ <b>(a, c)</b> et greffés $\text{ND}_{\text{SD}}$ <b>(b, d)</b> sur l'adsorption de l'AR.14 et l'AR. 27	<b>212</b>
<b>V.5</b>	Effet du pH sur l'adsorption d'AR.14 <b>(a)</b> et d'AR.27 <b>(b)</b> par $\text{ND}_{\text{Brute}}$ et $\text{ND}_{\text{SD}}$	<b>214</b>
<b>V.6</b>	Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur	<b>216</b>

	l'adsorption de l'AR.14 ( <b>a, b</b> ) et l'AR. 27 ( <b>c, d</b> ) sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$ successivement	
<b>V.7</b>	Effet de la température sur l'adsorption de l'AR.14 ( <b>a, b</b> ) et l'AR. 27 ( <b>c, d</b> ) sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$ successivement	<b>217</b>
<b>V.8</b>	Cinétique d'adsorption d'AR.14 sur les $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$ successivement: ( <b>a, a'</b> ) pseudo-premier ordre, ( <b>b, b'</b> ) pseudo-deuxième ordre, ( <b>c, d</b> ) Expérimental à 50mg/L.	<b>219</b>
<b>V.9</b>	Cinétique d'adsorption d'AR.27 sur les $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$ successivement: ( <b>a, a'</b> ) pseudo-premier ordre, ( <b>b, b'</b> ) pseudo-deuxième ordre, ( <b>c, d</b> ) Expérimental à 50 mg/L)	<b>220</b>
<b>V.10</b>	Modèles isothermes pour l'adsorption d'AR.14 sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$ successivement: ( <b>a; a'</b> ) Langmuir, ( <b>b; b'</b> ) Freundlich, ( <b>c, d</b> ) Expérimental à 20 °C	<b>224</b>
<b>V.11</b>	Modèles isothermes pour l'adsorption d'AR.27 sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$ successivement: ( <b>a; a'</b> ) Langmuir, ( <b>b; b'</b> ) Freundlich, ( <b>c, d</b> ) Expérimental à 20 °C	<b>225</b>
<b>V.12</b>	La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption ( <b>a</b> ) AR.14 et ( <b>b</b> ) AR.27 sur les $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>228</b>
<b>V.13</b>	Représentation des mécanismes impliqués dans le traitement d'adsorption des colorants étudiés sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>233</b>

## *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre de tableau</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Les colorants naturels et leurs structures	<b>8</b>
<b>I.2</b>	Les colorants de synthèses ; naturellement identiques et leurs structures	<b>17</b>
<b>I.3</b>	Les colorants artificiels et leurs structures	<b>21</b>
<b>I.4</b>	La classification des xanthophylles	<b>26</b>
<b>I.5</b>	Paramètres influents la stabilité des colorants alimentaires	<b>28</b>
<b>II.1</b>	Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants	<b>61</b>
<b>II.2</b>	Potentiel de réduction standard des demi-réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation.	<b>73</b>
<b>II.3</b>	Principales caractéristiques physiques de quelques adsorbants	<b>94</b>
<b>III.1</b>	Principales caractéristiques physico-chimiques des colorants étudiés	<b>126</b>
<b>III.2</b>	Quelques caractéristiques des principaux réactifs chimiques utilisés	<b>129</b>
<b>IV.1</b>	Paramètres des modèles appliqués à l'adsorption d'AR.14 sur Al(OH) <sub>3</sub>	<b>157</b>
<b>IV.2</b>	Paramètres thermodynamiques de la décoloration et la DCO de l'AR.14 par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium à différentes températures	<b>159</b>
<b>IV.3</b>	Paramètres des modèles appliqués à l'adsorption d'AR.27 sur Al(OH) <sub>3</sub>	<b>176</b>
<b>IV.4</b>	Paramètres thermodynamiques de la décoloration et la DCO de l'AR.27 par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium à différentes températures	<b>177</b>
<b>IV.5</b>	Performances comparatives de quelques procédés de traitement pour la réduction de la coloration et de la DCO d'une solution aqueuse en AR.14	<b>186</b>
<b>IV.6</b>	Performances comparatives de quelques procédés de traitement	<b>188</b>

	pour la réduction de la coloration et de la DCO d'une solution aqueuse en AR.27	
<b>V.1</b>	Caractéristiques des $ND_{Brute}$	<b>207</b>
<b>V.2</b>	Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption d'AR.14 sur les $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>221</b>
<b>V.3</b>	Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption d'AR.27 sur les $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>222</b>
<b>V.4</b>	Paramètres des modèles d'adsorption appliqués à l'adsorption d'AR.14 sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>226</b>
<b>V.5</b>	Paramètres des modèles d'adsorption appliqués à l'adsorption d'AR.27 sur $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>227</b>
<b>V.6</b>	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'AR.14 et AR.27 sur les $ND_{Brute}$ et $ND_{SD}$	<b>229</b>
<b>V.7</b>	Comparaison de l'adsorption de l'AR.14 et l'AR.27 sur des adsorbants	<b>230</b>

## *Liste des symboles et abréviations*

<b>A</b>	l'absorbance
<b>ADN</b>	Acide Désoxyribonucléique ou Anime Digital Network
<b>Al</b>	Aluminium
<b>AR.14</b>	Acide Red 14
<b>AR.27</b>	Acide Red 27
<b>BET</b>	Méthode de Brunnauer, Emmett et Teller pour mesurer de la surface spécifique
<b>BHA</b>	Hydroxyanisole butylé ou Bruit Hydro-Aérique
<b>BHT</b>	Hydroxytoluène butylé ou 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol
<b>BPF</b>	Bonnes Pratiques de Laboratoire
<b>BPF</b>	Bonnes Pratiques de Laboratoire
<b>C</b>	Concentration de l'espèce absorbante (mol/L)
<b>CE</b>	Consommation d'énergie
<b>CEE</b>	Communauté Economique Européenne
$C_e$	Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L)
$C_i$	Concentration initiale (mg/L)
$d_{hkl}$	Distance inter-réticulaire exprimé en Å
<b>DCO</b>	Demande Chimique en Oxygène
<b>DBO</b>	Demande Biologique en Oxygène
<b>DFG</b>	Débit de filtration glomérulaire
<b>DJA</b>	Dose Journalière Admissible
<b>E</b>	Potentiel de réduction à l'équilibre (Volt)
$E^\circ$	Potentiel standard (Volt)
$E_{App}$	Tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur (Volt)
$E_a$	Energie d'activation (KJ/mol)
<b>EDS</b>	Spectrométrie de rayons à dispersion d'énergie
<b>EC</b>	Electrocoagulation
$E_{eq}$	Potentiel d'équilibre (Volt)
<b>EFSA</b>	Autorité européenne de sécurité des aliments «European Food Safety Authority »
$E_o$	Potentiel d'abandon des électrodes
<b>Eoc</b>	Potentiel d'équilibre réversible de la cathode
<b>F</b>	Constante de Faraday (96487 C/mol)

<b>FAO</b>	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture «Food and Agriculture Organization of the United Nations»
<b>FDA</b>	Administration américaine des denrées et des médicaments « Food and Drug Administration »
<b>Fe</b>	Fer
<b>5-HMF</b>	5-(hydroxyméthyl) furfural ou hydroxyméthylfurfural
<b>H</b>	Surtension en (Volt)
<b>I</b>	Courant (A)
<b>IR</b>	Chute Ohmique (Volt)
<b>IRTF</b>	Infrarouge à Transformée de Fourier.
<b>IUPAC</b>	Union international de chimie pure et appliquée « International Union of Pure and Applied Chemistry »
<b>JC</b>	Jésus Christ
<b>JECFA</b>	Comité d'Experts FAO/OMS sur les Additifs Alimentaires
<b>K<sub>c</sub></b>	La constante d'équilibre d'adsorption (Constante de distribution de sorption)
<b>K<sub>F</sub>, n<sub>F</sub></b>	Les constantes isothermes d'adsorption de Freundlich.
<b>K<sub>L</sub></b>	La constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg)
<b>k<sub>1</sub></b>	La constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>2</sub></b>	La constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).
<b>ℓ</b>	l'épaisseur de la cuve (cm)
<b>LC-MS/MS</b>	Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse
<b>4-MeI</b>	4-Méthylimidazole
<b>m</b>	La masse de l'adsorbant (g).
<b>M</b>	Masse moléculaire (g/mol)
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage.
<b>MES</b>	Matière en Suspension
<b>mg/kg pc/j</b>	Milligramme/Kilogramme de Poids de Corps par Jour
<b>n</b>	Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion
<b>N=N</b>	Groupement Azoïque (AZO)
<b>ND<sub>Brute</sub></b>	Noyaux de dattes brutes
<b>ND<sub>SD</sub></b>	Noyaux de dattes greffés par le Sel de Diazonium
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>pH</b>	potentiel Hydrogène

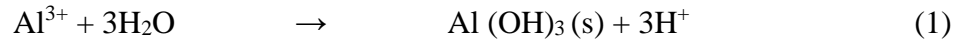
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	pH du point de charge nulle.
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>q<sub>e</sub></b>	La quantité d'adsorbat adsorbée par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
<b>q<sub>max</sub></b>	La quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	La quantité d'adsorbat adsorbée par unité d'adsorbant à l'instant <i>t</i> (mg/g)
<b>R</b>	Constante de Gaz universelle (8,314 J/K.mol)
<b>R<sub>F</sub></b>	Rendement Faradique ou Efficacité de Coulomb
<b>t</b>	Le temps de contact (min)
<b>TDAH</b>	Trouble Déficit de l'Attention avec ou sans Hyperactivité
<b>THI</b>	Imidazole derivative 2-acetyl-4(5)-(1, 2, 3, 4-tetrahydroxy-butyl)-imidazole
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de Titane
<b>U</b>	Tension Electrique (V)
<b>USA</b>	États-Unis d'Amérique
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>V</b>	Le volume de la solution d'adsorbat (L)
<b>WHO</b>	World Health Organization
<b>η<sub>Aa</sub></b>	Surtension d'activation à l'anode
<b>η<sub>Da</sub></b>	Surtension de diffusion à l'anode
<b>η<sub>De</sub></b>	Surtension de diffusion à la cathode
<b>η<sub>Ac</sub></b>	Surtension d'activation
<b>ΔG<sup>0</sup></b>	Variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)
<b>ΔH<sup>0</sup></b>	Variation d'enthalpie standard (kJ/mol)
<b>ΔS<sup>0</sup></b>	Variation d'entropie standard (kJ/mol.K)
<b>λ</b>	Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.
<b>ε</b>	Coefficient d'absorption molaire (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>θ</b>	Angle de diffraction (°)



***INTRODUCTION  
GENERALE***

L'activité humaine croissante dans tous les domaines de la vie (activités domestiques, industrielles, agricoles etc.), génère malheureusement des nuisances et des impacts négatifs pour l'environnement et le milieu aquatique en particulier. Ainsi, une introduction massive de matières polluantes organiques et/ou minérales et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface, perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. La manifestation la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives (Deronzier et Choubert., 2004). A ces effets néfastes, s'ajoute un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec pour conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes aquatiques. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être. Parmi les matières polluantes rejetées dans les milieux aquatiques ayant un impact négatif indéniable sur le milieu environnant, on peut citer les colorants azoïques destinés aux domaines : du textile, de l'alimentaire, la pharmacie, le cosmétique etc. Les colorants azoïques constituent le groupe le plus important des colorants synthétiques utilisés dans le monde. Les raisons d'utilisation de ces colorants sont essentiellement esthétiques (Koupaie et al., 2011; Zhao et al., 2017). Outre l'effet visuel sur la transparence de l'eau, ces colorants azoïques sont pour la plupart toxiques, mutagènes et cancérigènes (Farah and El-gendy., 2013). Ainsi le traitement des eaux contenant ces colorants s'impose. Les difficultés économiques de beaucoup de pays, rendent difficile l'application de filières performantes de traitement biologiques dont les coûts d'investissement et de fonctionnement sont élevés. Les processus biologiques ne sont pas souvent adaptés car de nombreux colorants azoïques sont stables au rayonnement lumineux, à la température et ne sont pas biodégradables (Salem et al., 2009; Roth et al., 2016). Les méthodes physico-chimiques peuvent apporter des solutions de traitement; elles comprennent l'adsorption (Akazdam al., 2017), la photocatalyse (Kumar and Pandey., 2017), la filtration membranaire (Thamaraiselvan and Noela., 2015), la coagulation/floculation (Lau et al., 2014), l'électrocoagulation (Moussa et al., 2017) etc. C'est la raison pour laquelle, dans cette étude, il a été choisi deux traitements de clarification physicochimiques adaptés à savoir l'électrocoagulation (EC) et l'adsorption qui peuvent répondre aux exigences économiques de traitement, tout en préservant les critères et normes de rejets industriels. Malgré son ancienneté, l'EC reste très sollicitée dans de nombreuses activités industrielles, médicales et autres (Kobyia et al., 2007). Elle est basée sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (aluminium ou fer) immergées en solution aqueuse pour générer, in

situ, des ions ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Si l'anode soluble est une plaque d'aluminium comme c'est le cas dans cette étude,  $\text{Al}^{3+}$  formé en solution s'hydrate puis réagit avec l'eau pour former l'espèce coagulante suivant l'**Eq.1**.



$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  produit, a une grande surface qui lui permet d'adsorber les colloïdes et les composés organiques solubles pour une décantation facile en milieu aqueux (Balasubramanian et al., 2009). Pour la technique d'adsorption, elle repose sur le principe de l'emploi d'un matériau adsorbant, ayant la capacité de réduire ou d'éliminer complètement des substances organiques et ou métalliques de l'eau à traiter. L'efficacité du procédé, est fonction de la structure et la texture du matériau choisi, ainsi que des conditions opératoires de filtration (Gupta et Suhas, 2009 ; Barczak et Dabrowski., 2010). Dans cette étude, l'EC ou l'adsorption ont été appliqués séparément pour éliminer deux colorants alimentaires mono-azoïques (Azorubine ou Acid Red 14 (AR.14) et l'Amarante ou Acid Red 27 (AR.27)). Ces colorants sont utilisés comme additifs dans la préparation des pâtisseries, confiseries, boissons, gelées, tissus, le cuir, le papier etc (JECFA et FAO., 2012 ; Salama et al., 2016 ; Morajkar et al., 2019). Ainsi, ils jouent un rôle attractif pour les aliments, renforçant la perception du consommateur de l'association entre la couleur et la saveur. Cependant ces colorants sont indésirables en milieu alimentaire et aqueux en raison des nuisances sanitaires sur les poumons, la peau, les yeux et le cerveau; c'est pourquoi des mesures de sécurité sont bien établis (Idel-aouad et al., 2015). L'efficacité du traitement a été évaluée, en étudiant l'influence de certains paramètres opératoires importants, relatifs à chacun des procédés choisis. Pour l'EC en réacteur batch avec des électrodes en Aluminium, il a été étudié les influences de la densité de courant, le pH initial de la solution, la concentration initiale en colorant etc. Pour l'adsorption, il a été testé comme adsorbant, les noyaux de dattes brutes ( $\text{ND}_{\text{Brute}}$ ) et greffées au diazonium ( $\text{ND}_{\text{SD}}$ ). Pour l'optimisation du procédé, il a été essayé : la concentration du matériau brute ou greffée, le pH initial de la solution, la concentration initiale en colorant, etc. L'efficacité de chacun des deux procédés, a été réalisée sur la base des taux de réduction de la coloration et de la DCO initiales de l'eau. Les résultats expérimentaux d'EC et d'adsorption seront validés par l'emploi de quelques modèles théoriques connus, d'adsorption, cinétique, thermodynamique etc. Des calculs de coût opérationnel et une proposition de mécanisme expliquant les différentes interactions intervenants dans l'une ou l'autre technique utilisée seront proposés. Une étude comparative d'efficacité des deux traitements, sera présentée et discutée. Le manuscrit est présenté en chapitres : les deux premiers théoriques, décrivant des généralités sur les colorants et leurs

traitements. Les trois derniers chapitres ou expérimentaux sont destinés au matériel et méthodes employés ainsi que les résultats obtenus. En fin, une conclusion générale sera donnée où sont résumés les principaux résultats avec des perspectives sur la thématique.

### **Références bibliographiques**

**Akazdam S., Chafi M., Yassine W., Sebbahi L., Gourich B., Barka N. 2017.** Decolourization of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on NaOH Treated Eggshells: Batch and Fixed Bed Column Study Using Response Surface Methodology. Conference on Materials and Environmental Science, Morocco University. *Journal of Materials and Environmental Science*. 8, p784–800.

**Balasubramanian N., Kojima T., Ahmad Basha C., Srinivasakannan C. 2009.** Removal of Arsenic from Aqueous Solution Using Electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 167, p966–969.

**Barczak M., Dabrowski A. 2010.** Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: Sorption Processes and Pollution. Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, Chapitre 4, p113-127.

**Deronzier G., Choubert J. M. 2004.** Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.

**Farah J.Y., El-Gendy N.S. 2013.** Performance, Kinetics and Equilibrium in Biosorption of Anionic Dye Acid Red 14 by the Waste Biomass of *Saccharomyces Cerevisiae* as a Low-cost Biosorbent. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*. 37, p146–161.

**Idel-aouad R., Valiente M., Gutiérrez-Bouzán C., Vilaseca M., Yaacoubi A.R., Tanouti B., López-Mesas M. 2015.** Relevance of Toxicity Assessment in Wastewater Treatments: Case Study-Four Fenton Processes Applied to the Mineralization of C.I. Acid Red 14. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2015, p1–7.

**JECFA, FAO/WHO. 2012.** *Safety Evaluation of Certain Food Additives*; World Health Organization: Geneva.

**Gupta V.K., Suhas, 2009.** Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of Environmental Management*. 90, p2313–2342.

**Koby M., Bayramoglu M., Eyvaz M. 2007.** Techno-economical Evaluation of Electrocoagulation for the Textile Wastewater Using Different Electrode Connections. *Journal of Hazardous Materials*. 148, p311–318.

- Koupaie E.H., Alavi Moghaddam M.R., Hashemi S.H. 2011.** Post-treatment of Anaerobically Degraded Azo Dye Acid Red 18 Using Aerobic Moving Bed Biofilm Process: Enhanced Removal of Aromatic Amines. *Journal of Hazardous Materials*. 195, p147–154.
- Kumar A., Pandey G.A. 2017.** Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. *Material Science & Engineering International Journal*. 1, p106–114.
- Lau Y.Y., Wong Y. S., Teng T.T., Morad N., Rafatullah M., Ong S.A. 2014.** Coagulation-flocculation of Azo Dye Acid Orange 7 with Green Refined Laterite Soil. *Chemical Engineering Journal*. 246, p383–390.
- Morajkar P.P., Naik A.P., Bugde S.T., Naik B.R. 2019.** Chapter 20, Photocatalytic and microbial degradation of Amaranth dye. *Advances in Biological Science Research*. p327-345.
- Moussa D.T., El-Naas M.H., Nasser M., Al-Marri M.J. A. 2017.** Comprehensive Review of Electrocoagulation for Water Treatment: Potentials and Challenges. *Journal of Environmental Management*. 186, p24–41.
- Roth H., Gendel Y., Buzatu P., David O., Wessling M. 2016.** Tubular Carbon Nanotube-based Gas Diffusion Electrode Removes Persistent Organic Pollutants by a Cyclic Adsorption – Electro-Fenton Process. *Journal of Hazardous Materials*. 307, p1–6.
- Salama M.S., Ismail M.A., Shahin M.A., Yassin H.M. 2016.** The use of GST- $\mu$  Gene and Isoenzymes as Biomarkers to Evaluate the Mutagenicity and Hepatic Carcinogenicity in the Mouse by Carmoisine ‘E122’. *Journal of Medicine and Medical Sciences*. 4, p294-316.
- Salem M.A., Abdel-Halim S.T., El-Sawy A.E.H.M., Zaki A.B. 2009.** Kinetics of Degradation of Allura Red, Ponceau 4R and Carmosine Dyes with Potassium Ferrioxalate Complex in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*. 76, p1088–1093.
- Thamaraiselvan C., Noela M. 2015.** Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45, p1007–1040.
- Zhao L., Guo R., Sun Q., Lan J., Li H. 2017.** Interaction between Azo Dye Acid Red 14 and Pepsin by Multispectral Methods and Docking Studies. *Luminescence*. 32, p1123–1130.

***ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE***

**CHAPITRE I :**  
***LES COLORANTS***  
***ALIMENTAIRES***

## I.1. Introduction

Les colorants alimentaires sont des substances qui ajoutent ou redonnent de la couleur à des denrées alimentaires, en plus de leurs critères généraux obligatoires en tant qu'additifs. Ils peuvent être utilisés pour rétablir l'aspect initial attrayant d'une denrée altérée au cours de son séjour industriel; améliorer l'attractivité visuelle de la denrée ; colorer des denrées initialement incolores ([Règlement CE N°1333/2008](#)). Leur finalité n'étant que d'améliorer une denrée et de la rendre plus agréable à nos yeux, cette classe d'additif est le plus souvent perçue comme superflue pour les consommateurs. Cependant, on ne peut pas ignorer que la vue est le premier sens sollicité lorsqu'il s'agit de choisir ses aliments et que l'être humain attache, malgré lui, une importance capitale à la présentation d'un produit.

Dans ce premier chapitre, nous présenterons une description générale des colorants alimentaires avec leurs historiques, comment ils sont classés, quelques propriétés physico-chimiques, leurs toxicités et la réglementation dans ce sens, ainsi que les différentes techniques analytiques de leurs identifications.

## I.2. Historique

L'histoire des colorants remonte à 1500 avant Jésus Christ (JC). Leur utilisation dans le vin et les produits similaires a été signalée en 300 avant JC. L'utilisation de colorants alimentaires artificiels est devenue courante vers 1850-1900. En 1900, environ 695 colorants alimentaires étaient utilisés dans le monde entier. Comme il n'y avait pas beaucoup de sensibilisation aux effets néfastes des colorants alimentaires synthétiques pendant ces périodes, la plupart d'entre eux n'ont pas été testés pour leurs effets sur la santé humaine. Par exemple, les colorants pour le fromage contiennent de l'oxyde de plomb, ceux utilisés pour les cornichons contiennent du sulfate de cuivre, et les bonbons reçoivent des couleurs différentes en ajoutant divers composés contenant du mercure et du plomb ([Dikshit et Tallapragada., 2018](#)). Les Égyptiens et les Romains étaient les premiers à utiliser les colorants naturels, provenant des végétaux, des animaux et des minéraux, dans le but d'augmenter l'envie de manger des produits ([Chloé., 2011](#)). Dès le Moyen Age, les colorants ont tenu un rôle plus important et ont permis de rendre des produits visuellement plus beaux qu'ils ne l'étaient naturellement, pour pouvoir mieux les vendre. Jusqu'en 1850, les colorants ont été d'origine naturelle. Ces colorants, pour la plupart organiques provenaient d'extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommés comme aliments. Avant le développement des colorants synthétiques, des extraits minéraux dangereux ont été souvent employés pour colorer les aliments et pour masquer



fréquemment la mauvaise qualité de l'aliment. Certaines de ces pratiques trompeuses concernaient notamment la coloration des conserves au vinaigre avec du sulfate de cuivre, du fromage avec le sulfure de mercure (vermillon), du thé avec l'arsénite de potassium...etc. (Issa, 2009). L'emploi de ces dérivés a reculé avec le développement des colorants synthétiques qui sont plus stables et moins chers (Gallen et Pla., 2013). A partir de 1856 le chimiste anglais William Henry Perkins découvrit le premier colorant artificiel fabriqué chimiquement « la mauvéine ». En 1859 le français Verguin effectua la synthèse de la fuchsine (rouge magenta) à partir de la toluidine. D'autres colorants seront obtenus à partir de ce colorant et en 1882 la jaune quinoléine fut le premier colorant alimentaire à être synthétisé (Chloé., 2011). L'addition des colorants synthétiques aux aliments aux Etats-Unis a été légalisée la première fois pour le beurre en 1886, puis pour le fromage en 1896. Ces colorants synthétiques constituent une classe d'additifs essentielle pour l'industrie alimentaire dans la conquête du marché (Clydesdale., 1993).

En 1912, devant la multiplication des substances proposées, l'idée de la liste positive fait son chemin et est adoptée en France.

En 1924, la plus ancienne est la «C.X-Rose Colour Index»; est venue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957.

En 1962, de nombreux amendements viennent modifier cette liste, à cause de problèmes toxicologiques, qui entraînent notamment l'interdiction du jaune de beurre et du ponceau 3M. Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants.

En 1963, la CEE propose une liste de colorants qui est adoptée en France. Elle comporte 38 colorants d'origine variée mais dont la pureté est définie.

En 1977, et sur recommandation de la CEE, neuf colorants sont retirés de la liste des additifs autorisés, pour cause de dossier toxicologique incomplet (chrysoïne S, jaune solide, orange GGN, orseille, écarlate GN, ponceau 6 R, bleu anthraquinonique, noir 7984, terre d'ombre brûlée) <https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>.

Finalement, le 30 Juin 1993 la directive sur les colorants a été adoptée, les pays de la communauté Européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (Reynal et Multon., 2009).

### I.3. Classement

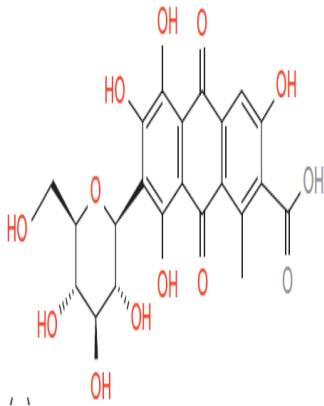
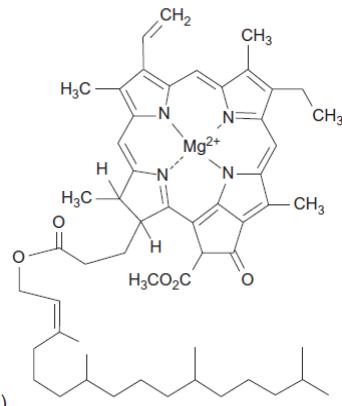
Le classement des colorants a toujours été une opération complexe. Les molécules du colorant sont constituées de chromophores et de composants auxochromes où les chromophores (NO<sub>2</sub>, NO, N=N) sont responsables de la production de couleurs et les auxochromes (OH, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, Cl et COOH) renforcent l'affinité du colorant vers les fibres (Salleh et al., 2011; Dawood et Sen, 2014). Il est également possible d'opérer à un classement par famille chimique, ce qui permet un rapprochement des substances selon quelques familles significatives. Il existe différents types de colorants alimentaires autorisés en alimentation: les colorants naturels, synthétiques, naturels modifiés, artificiels, minéraux et métalliques.

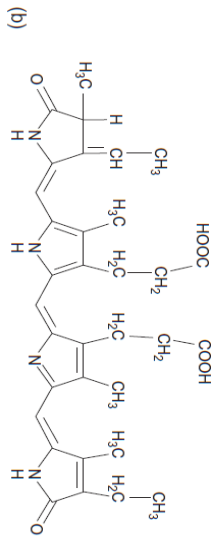
#### I.3.1. Les colorants naturels

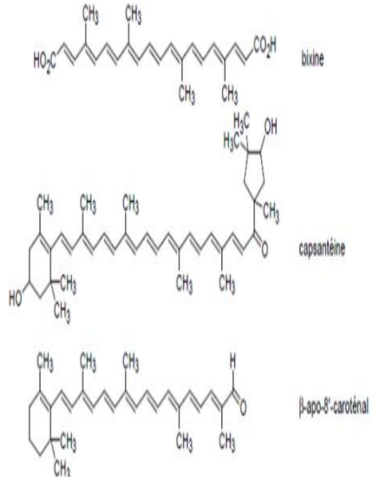
Ce sont des extraits de substances végétales ou animales existantes dans la nature, ils sont généralement instables et moins efficaces que les autres colorants (Schoefs, 2002 ; 2005) et sont difficiles à appliquer lors de la transformation des aliments car souvent détruits (Schoefs, 2003). Par conséquent, pour maintenir ou simplement restaurer l'uniformité de la couleur du produit, des colorants sont intentionnellement ajoutés aux produits alimentaires. Ainsi, ces agents appartiennent à la catégorie des composés additifs alimentaires (European Commission et Conseil, 2008). Ce sont des colorants généralement liposolubles, ils s'éliminent donc moins facilement que les colorants artificiels, mais ils ont l'avantage de poser peu de problèmes pour la santé (Weghe, 2012 ; Bomgardner, 2014). Les principaux colorants alimentaires d'origine naturelle sont présentés dans le **Tableau I.1**. Ils sont représentés de manière concise à travers une brève description de leur couleur, structure, propriétés physico-chimiques et dose journalière admissible (DJA) en termes de toxicité et effet sur la santé.

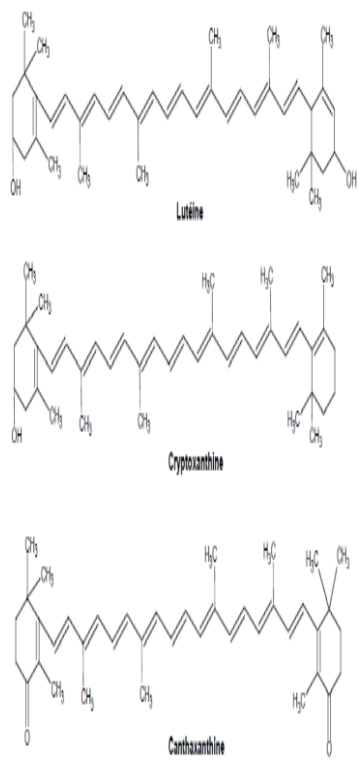
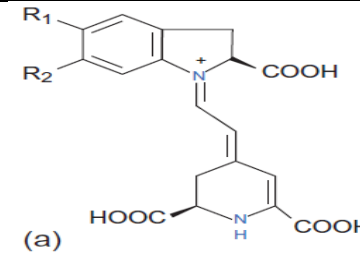
Tableau. I.1 : Les colorants naturels et leurs structures

	Colorants	Structure chimique
<p><b>Curcumine</b> <b>(E 100)</b></p>	<p>À l'origine, le nom curcuma dérivé du mot arabe kurkum signifiant safran (qui a un effet colorant similaire au curcuma), mais il n'est désormais utilisé que pour le turmeric (Mortensen, 2006). Le turmeric (ou curcuma) se réfère à la fois à la plante (<i>Curcuma longa</i>), mais aussi à ses rhizomes séchés et broyés utilisés comme additif colorant alimentaire (Agrawal et Mishra., 2010).</p> <p>E100ii est l'extrait brut qui contient plusieurs pigments jaunes, principalement la curcumine (diferuloylméthane, E100i, jaune naturel 3) existant sous les formes 1,3-dicéto et énoil, mais aussi trois autres dérivés de la curcumine, à savoir la déméthoxycurcumine, la bisdéméthoxycurcumine et la cyclocurcumine (Mortensen., 2006). Après extraction au solvant, les pigments sont cristallisés (Esatbeyoglu et al., 2012). Soluble dans l'éthanol et l'acide acétique, la stabilité de la curcumine en solution aqueuse dépend du pH: elle est plus stable dans la plage de pH 1–6. À l'état neutre (<math>1 &lt; \text{pH} &lt; 7</math>), la curcumine est jaune vif, tandis qu'à l'état chargé (<math>\text{pH} &lt; 1</math> ou <math>\text{pH} &gt; 7</math>), elle est rouge (Tonnesen et Karlsen., 1985; Bernabe'-Pineda et al., 2004; Goel et al., 2008). Il est utilisé comme colorant dans la moutarde, les pâtisseries, les produits laitiers et le poisson en conserve (Poulsen et al., 1993).</p> <p><b>DJA</b> : 0 à 0,1 mg/kg pc/jour.</p>	<p>(a)</p> <p>(b)</p>

<p><b>Cochenille</b> <b>(acide carminique)</b> <b>(E 120)</b></p>	<p>L'acide carminique est un colorant rouge extrait de plusieurs taxons d'insectes: Kermes vermilio (kermes), Porphyrophora polonica (cochenille polonaise), Porphyrophora hamelii (cochenille arménienne), Dactylopius coccus (cochenille américaine ou simplement cochenille) et Kerria lacca (lac - souvent référé) par son ancien nom: Laccifer lacca) (Mortensen, 2006). L'E120 peut contenir des quantités substantielles de dérivés aminés carminiques formés lors du chauffage de l'acide carminique en présence d'ammoniac (Sabatino et al., 2012) et obtenu à partir de corps desséchés des femelles de l'insecte <i>Coccus Cacti</i>, renfermant surtout des œufs 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. Soluble dans l'eau et employé dans les boissons, liqueurs, sirops, produits de charcuterie, glaces. Sans <b>DJA</b> (Weghe, 2012).</p>	
<p><b>Tétrapyrroles</b> <b>(Chlorophylles and</b> <b>phycobilins)</b> <b>(E 140i)</b></p>	<p>compris la récente découverte de chlorophylle <i>f</i> (Scheer, 1996; Chen et Blankenship., 2011; Schoefs, 2012; Heydarizadeh et al., 2013). Uniquement les chlorophylles <math>\alpha</math> et <math>\beta</math>, qui diffèrent par la présence de la chaîne latérale en position 7 (<b>chlorophylle <math>\alpha</math></b> : <math>\text{CH}_3\text{OCO} - (\text{MgC}_{32}\text{H}_{30}\text{ON}_4) - \text{COOC}_{20}\text{H}_{39}</math> ; <b>chlorophylle <math>\beta</math></b> : <math>\text{CH}_3\text{OCO} - (\text{MgC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4) - \text{COOC}_{20}\text{H}_{39}</math>) sont utilisées comme colorants alimentaires.</p> <p><b>2- Tétrapyrroles ouverts (phycobilines)</b></p> <p>Les pigments tétrapyrroles à chaîne ouverte ((<b>b</b>) <b>phycocyanobiline</b>) des algues rouges et de certaines cyanobactéries se produisent naturellement sous forme de complexes pigment-protéine hydrosolubles rouges ou bleus (exemple la phycoérythrine, l'allophycocyanine ou la phycocyanine) qui sont très stables dans la gamme de pH de 5 à 9 (Sarada et al., 1999), et</p>	 <p>(a)</p>

	<p>sont donc intéressants pour les futures industries alimentaires et non alimentaires en tant qu'agents colorants (Le Jeune et al., 2003). Les preuves épidémiologiques suggèrent que la phycocyanine peut prévenir ou même inhiber le cancer (Wang et al., 2007). Sans <b>DJA</b>.</p>	<p>(b)</p> 
<p><b>Caramel</b> <b>(E 150a)</b></p>	<p>Les caramels représentent plus de 80% de tous les colorants alimentaires (Sengar et Sharma., 2014) et sont classés selon leur mode de production. On les retrouve aussi très largement dans les boissons alcoolisées (bières, whiskys, apéritifs, cidres...), les produits de boulangerie, les confiseries, les préparations à base de viandes et de poissons, les soupes, les sauces, etc. <b>Caramel colorant E 150a</b>, ou caramel ordinaire (Weghe., 2012)</p>	<p><b>Pas de structure</b></p>
<p><b>Carbo-medicinalis</b> <b>vegetalis</b> <b>(E 153)</b></p>	<p>Le Noir de carbone végétal (également appelé noir végétal) est en fait une forme de carbone finement divisé produit par activation à la vapeur de matière première carbonisée d'origine végétale. Il est préparé à partir du charbon de bois de grande pureté, c'est une poudre noire assimilable au charbon actif. Il est utilisé dans l'UE et dans d'autres pays comme colorant alimentaire dans les fromages, les jus de fruits concentrés, les confitures, les gelées, les</p>	<p><b>Pas de structure</b></p>

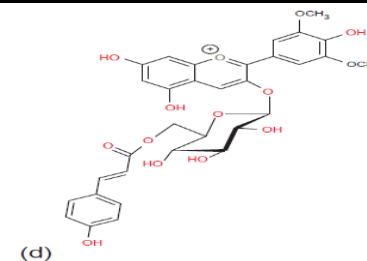
	<p>marmelades et la réglisse et a déjà été approuvé aux États-Unis, où son utilisation n'est plus autorisée (Francis, 1999; Wrolstad et Culver., 2012). En plus de ses applications dans l'industrie alimentaire, il peut être utilisé comme substance médicinale, c'est-à-dire comme médicament adsorbant intestinal ou antidote. Selon ce règlement, E153 contenant moins de 1,0 mg / kg d'hydrocarbures aromatiques polycycliques cancérigènes résiduels exprimés en benzo [α] pyrène n'est pas préoccupant pour la sécurité (EFSA., 2012).</p>	
<p><b>Caroténoïdes (E 160<sub>b</sub>- E160<sub>c</sub>- E160<sub>f</sub>)</b></p>	<p>Ce sont des pigments de couleurs jaune, orange et rouge précurseur de la vitamine a obtenu a partir des fruits et légumes, obtenu sous forme cristallise sont insoluble dans l'eau, dans la nature sous forme très finement dispersées ils colorent les milieux aqueux. Du point de vue physico-chimique, les caroténoïdes sont très hydrophobes sauf lorsque le squelette caroténoïde est estérifié avec des oligopolysaccharides fortement polaires comme dans les esters glycosyliques de crocétine, les pigments colorant les stigmates de safran et les fruits du gardénia (Pfander et Witter., 1975; Pfister et al., 1996). Utilisés pour les boissons, liqueurs, sirops, potages, condiments, confiserie, crèmes glacées <b>DJA</b> : 0 a 5 mg/kg pc/jour sauf (sin 160b faible DJA)</p>	 <p>The image shows three chemical structures of carotenoids. The top structure is labeled 'bixine' and is a long-chain polyene with methyl groups and a terminal carboxylic acid group. The middle structure is labeled 'capsanthine' and features a cyclohexene ring with methyl groups and a terminal hydroxyl group. The bottom structure is labeled 'β-apo-8'-caroténal' and is a long-chain polyene with methyl groups and a terminal aldehyde group.</p>
	<p><b>On distingue plusieurs types des caroténoïdes :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>•<b>E 160<sub>b</sub></b>: Extraits du rocou, bixine, norbixine.</li> <li>•<b>E 160<sub>c</sub></b>: Extrait de paprika, capsanthine, casorubine</li> <li>•<b>E160<sub>f</sub></b>: Obtenu chimiquement à partir d'apocaroténal. Incorpore dans une large gamme d'aliments. (Ester éthylique de l'acide β-apocaroténique-8') (Weghe, 2012).</li> </ul>	

<p><b>Xanthophylles (E 161)</b></p>	<p>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.</p> <p>Leur utilisation a été assez importante par le passé. Toutefois, des études toxicologiques assez peu favorables ont été à l'origine d'une recommandation communautaire d'Avril 1988 visant à limiter l'emploi dans les États Membres de la canthaxanthine et de l'interdire dans les fruits et légumes transformés, soupes en sachet, produits boulangers et boissons. Ces composés sont, le plus souvent, extraits de végétaux très divers, où ils constituent une part importante de la matière colorante. DJA diverses</p> <p>-La classification des xanthophylles (Weghe., 2012) est la suivante :</p> <p><b>E 161<sub>a</sub></b> : Flavoxanthine ;</p> <p><b>E161<sub>b</sub></b> : Lutéine (souvent mentionnée comme « extrait de tagète »);</p> <p><b>E 161<sub>c</sub></b> : Cryptoxanthine;</p> <p><b>E 161<sub>d</sub></b> : Rubixanthine;</p> <p><b>E 161<sub>e</sub></b> : Violoxanthine;</p> <p><b>E 161<sub>f</sub></b> : Rhodoxanthine ; <b>E 161<sub>g</sub></b> : Canthaxanthine.</p>	 <p>Lutéine</p> <p>Cryptoxanthine</p> <p>Canthaxanthine</p>
<p><b>bétaïnes (Rouge de betterave) (E 162)</b></p>	<p>Les bétaïnes sont des pigments hydrosolubles caractéristiques de 10 familles de l'ordre des Caryophyllales et de certains champignons (Strack et al., 2003; Pavokovic et Krsnik-Rasol., 2011). Dans l'environnement naturel, les bétaïnes servent de signaux colorés qui attirent les animaux pour assurer la pollinisation et la dissémination des graines. Ces pigments sont divisés en deux groupes structuraux majeurs: (i) les bétacyanines rouges à rouge-violet avec</p>	 <p>(a)</p>

	<p>un maximum d'absorption à 538 nm et (ii) les bétaxanthines jaune-orange absorbant à 480 nm (Stintzing et al., 2002). Les bétalaïnes sont des métabolites secondaires dérivés de l'acide aminé L-tyrosine (Fischer et Dreiding, 1972) via la formation de L-dihydroxyphénylalanine (L-DOPA). (Solymosi et al., 2015) Ces colorants (extrait aqueux de la racine ou jus concentré) sont utilisés en charcuterie, potages, condiments, fromages et croûtes, boissons, sirops, confiserie, biscuiterie et desserts. Sans <b>DJA</b>.</p>	<p>(b)</p>
<p><b>Anthocyanes</b> (E 163)</p>	<p>Les anthocyanes sont des pigments naturels appartenant à la famille des composés flavonoïdes. Ils sont solubles dans l'eau et présentent une large distribution dans les plantes vasculaires. Plus de 5000 flavonoïdes ont été chimiquement caractérisés et de nouvelles structures sont continuellement décrites (Delgado-Vargas et al., 2000 ; Solymosi et al., 2015). Dans la famille des flavonoïdes, les anthocyanes sont les pigments les plus importants qui colorent les parties des fleurs (pétales, tépales, sépales), les fruits, les feuilles, les tiges et même les racines où ils jouent un rôle important dans la croissance, la reproduction et la protection contre les agents pathogènes, les prédateurs et les excès de lumière (Harborne, 1988 ; Simmonds., 2003). Les anthocyanes sont des glucosides de sels du phényl-2 benzopyrylium contenant des dérivés hydroxylés. Ils sont employés dans l'industrie alimentaire pour colorer les denrées de façon homogène. Il est utilisé dans les charcuteries, potages, condiments, fromages et croustes, boissons, liqueurs, sirops, biscuiterie et desserts. Sans <b>DJA</b>. Structure chimique de certains anthocyanes. (a) Le cation Flavylium (aglycone) est le squelette de base des anthocyanidines (et des anthocyanes). Ri peut être des chaînes latérales hydroxyle (-OH) ou méthoxy (-OCH3) ou des saccharides (dans le cas de</p>	<p>(a)</p> <p>(b)</p> <p>(c)</p>



R4 ou R3). **(b)** Le monosaccharide 3-Oglucoside malvidine (oenine). **(c)** Le malaccharide 3,5-O-diglucoside disaccharide. **(d)** Malvidin-3-O- (6-coumaroyl) glucoside. (Merken et Beecher., 2000). L'effet le plus fort est obtenu dans un milieu légèrement acide (pH 4–6) lorsque les anthocyanosides sont incolores, très sensibles au pH du milieu : rouges en milieu acide, elles virent au violet, puis au bleu foncé en milieu alcalin. Leur sensibilité est grande également aux oxydants et à l'élévation de la température. Ils nécessitent assez souvent une stabilisation (Solymosi et al., 2015).



### I.3.2. Les colorants synthétiques

Les colorants alimentaires synthétiques sont classés selon leur nature chimique et leur noyau aromatique. Ils sont créés industriellement par l'homme; ils sont soit des copies conformes de colorants naturels, soit ils n'existent pas dans la nature (Weghe, 2012). Les fabricants de colorants utilisent généralement des matières premières simples comme les hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène, le xylène, le naphthalène, l'acénaphthalène, le carbazole et l'anthracène ainsi que des groupes chimiques, tels que l'acide nitro, aminé et sulfonique pour préparer des colorants alimentaires synthétiques (Arnold et al., 2012). Ils ont également l'avantage par rapport aux colorants naturels d'avoir une durée de vie plus longue, de donner des couleurs plus intense et sont moins coûteux (Issa, 2009). Généralement, les colorants sont largement appliqués sur les produits alimentaires pour compenser la perte de couleurs naturelles pendant le traitement et le stockage des aliments et pour donner l'apparence souhaitée. Les principaux colorants alimentaires synthétiques sont présentés dans le **Tableau I.2**. Cependant, des études récentes ont confirmé que ces colorants synthétiques présentent un risque potentiel pour la santé humaine, en particulier s'ils sont consommés au-delà de la plage autorisée.

#### **Leur stratégie de fabrication repose sur deux principes simples :**

- **La conjugaison** des doubles liaisons qui doit être aussi large que possible, c'est à dire concerner autant de liaisons doubles (ou de cycles aromatiques) que faire se peut. C'est la seule méthode existant pour permettre aux transitions énergétiques les plus probables de se situer dans un domaine optique appartenant au visible, et non à l'ultraviolet.
- **La solubilité** dans l'eau est très souvent un paramètre important. A priori difficile à atteindre, dans la mesure où la recherche de fortes conjugaisons irait plutôt dans le sens de la production d'une molécule lipophile, mais résolu par adjonction de groupements ionisés sur la molécule.
- **L'innocuité relative**, qui doit prendre en compte la toxicité élevée de certains produits de métabolisation (tout particulièrement les dérivés de l'aniline  $C_6H_5NH_2$ ). Paradoxalement, ce sont le plus souvent de très anciens colorants.

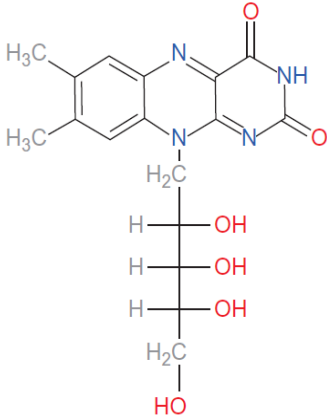
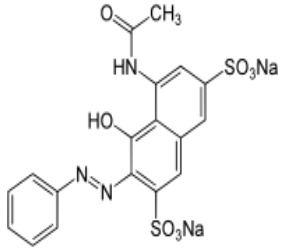
**I.3.3. Les colorants naturels modifiés « Colorants synthétiques naturellement identiques »**

Certains colorants alimentaires naturels ont été synthétisés artificiellement pour améliorer leurs propriétés pour une utilisation ultérieure dans des applications industrielles. Ces colorants sont obtenus à partir de colorants naturels et les colorants de synthèse identiques à des substances présentes dans la nature ils sont relativement dangereux pour la santé. Ils sont souvent fabriqués en utilisant des solvants chimiques ; si ces derniers ne sont pas efficacement éliminés, ils pourraient être à l'origine de problèmes de toxicité (Issa, 2009).

**Exemple 1:** Les caroténoïdes sont des pigments naturels synthétisés le plus souvent, mais sont connus pour être enclin à une attaque oxydative et à une perte de couleur qui en résulte. Pour cette synthèse pigmentaire, la formulation développée est basée sur des systèmes antioxydants qui aident à conserver la couleur par la réduction de la nature oxydante du pigment naturel (Downham et Collins., 2000; Dikshit et Tallapragada., 2018).

**Exemple 2:** Les  $\beta$ -carotènes, ont été commercialisés pour la première fois en 1954 et occupent maintenant environ 40% du marché européen et 17% du marché mondial. L'utilisation maximale de ce pigment se trouve dans les produits de boulangerie et de confiserie et dans les boissons gazeuses. La demande pour ce pigment est sous forme dispersible dans l'huile et l'eau, en particulier pour répondre au marché des boissons gazeuses. Cela nécessite une émulsification du pigment, qui peut être obtenue avec du  $\beta$ -carotène fin ayant des gouttelettes d'huile dispersées uniformément dans la phase aqueuse (Dikshit et Tallapragada., 2018). Les principaux colorants alimentaires naturellement identiques sont présentés dans le **Tableau I.2.**

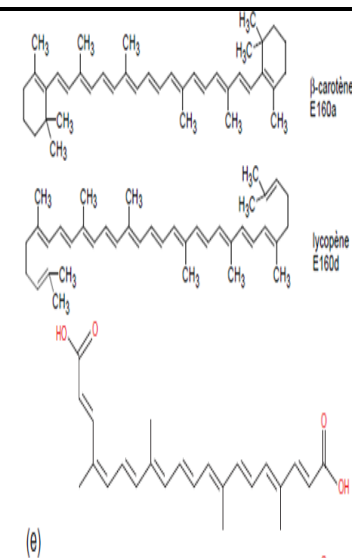
Tableau I.2 : Les colorants de synthèses ; naturellement identiques et leurs structures.

	Colorants	Structures
<p><b>Riboflavine (vitamine B2) (E 101)*</b></p>	<p>La riboflavine (complexe de vitamines B2 hydrosolubles) est un colorant alimentaire jaune naturel produit à partir des champignons <i>Eremothecium ashbyii</i> et <i>Ashbya gossypii</i> (levures, germe de blé, œufs, foie d'animaux et aussi par synthèse organique) (Mapari et al., 2010). Il est sensible à la lumière et sensible à l'oxydation entraînant une décoloration et une application limitée, soluble dans les alcools. Cependant, il donne souvent la couleur jaune à orange des suppléments vitaminiques et est souvent inclus (dans ce cas pas comme colorant mais comme vitamine) dans les céréales et les produits laitiers enrichis (céréales de petit déjeuner, pâtes, sauces, fromage fondu, boissons aux fruits, laits, boissons énergisantes et aliments et préparations pour bébés) (Wrolstad et Culver., 2012). <b>DJA</b> : 0 à 0.50 mg/kg. La vitamine synthétique est approuvée pour une utilisation comme colorant alimentaire aux États-Unis (Code of Federal Regulations, 2011) et dans l'UE. Ce dernier accepte également l'utilisation de riboflavine-5'-phosphate comme colorant alimentaire (E101a), mais pas aux États-Unis (Francis, 1999).</p>	
<p><b>Rouge 2G (E 128)</b></p>	<p>Ce colorant, rajouté à la liste de 1994, est le sel disodique de l'acide acétamido-8-hydroxy-1-phénylazo-2-naphtalènesulfonique-3,6. Il est utilisé dans le breakfast sausages contenant des céréales, ainsi que dans les viandes de burger incorporant aussi des céréales ou des végétaux, à la dose maximale de 20 mg/kg (Reynal et Multon., 2009).</p>	

<p><b>Brun FK (E 154)</b></p>	<p>est constitué d'un mélange de six sels de l'acide benzène sulfonique. Il n'est pas autorisé en France, mais dans le reste de l'Union Européenne pour la coloration des poissons fumés « kippers », à la dose de 20 mg/kg (Reynal et Multon., 2009).</p>	<p><b>Pas de structure</b></p>
<p><b>Caramel* (E 150<sub>b-d</sub>)</b></p>	<p>Les caramels sont obtenus à partir d'un processus de traitement thermique contrôlé d'hydrates de carbone. Cette réaction de caramélisation est réalisée à l'aide de différents réactifs (acides, alcalis, composés sulfites, composés ammonium) qui permettent de favoriser le processus et ainsi aboutir à une plus grande intensité de couleur (Weghe., 2012).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Caramel colorant E 150b</b> ou caramel de sulfite caustique, obtenu en présence de composés sulfiteux (SO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>)</li> <li>- <b>Caramel colorant E 150c</b> ou caramel ammoniacal, obtenu par chauffage en présence de sels d'ammonium (sauf sulfites et dérivés)</li> <li>- <b>Caramel colorant E 150d</b> ou caramel au sulfite d'ammonium, préparé en présence de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>. La norme d'identité de la coloration au caramel permet la présence de glucides basiques de qualité alimentaire (FDA., 2011), Au cours de ce processus, des produits cancérigènes de dégradation du sucre tels que l'imidazole (4-méthylimidazole) et / ou les dérivés du furfural (par exemple 5 hydroxyméthyl-2-furfural) (Hodge, 1953) peuvent se former (Grosse et al., 2011; Moon et Shibamoto., 2011). <b>Effets néfastes avérés ou potentiels :</b></li> <li>-Génotoxicité du 5-HMF <i>in vitro</i> et tumeurs hépatiques chez l'animal.</li> <li>-4-MeI potentiellement convulsivant et cancérigène à très fortes doses chez l'animal, peu probable chez l'Homme.</li> <li>-Immunotoxicité du THI chez l'animal (Houben et Penninks., 1994).</li> </ul>	<p><b>Pas de structure</b></p>

**Caroténoïdes\***  
**(E 160a- E160d - E160e)**

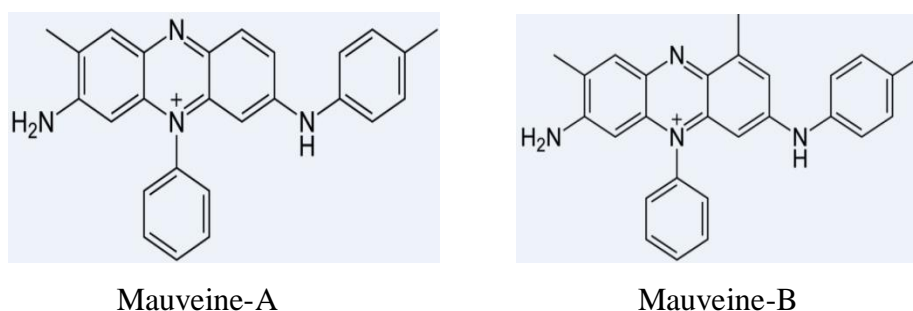
- E 160a:** Carotènes (Caroténoïdes ; (i) Caroténoïdes mélangés ; (ii)  $\beta$  - carotène)
- E160a:** Extrait de la tomate (Lycopène)
- E160e:** L'apocaroténal est obtenu à partir d'épinard ou de citrus. ( $\beta$ -apocaroténal-8') (Weghe., 2012).



\* colorants synthétiques

### I.3.4. Les colorants artificiels

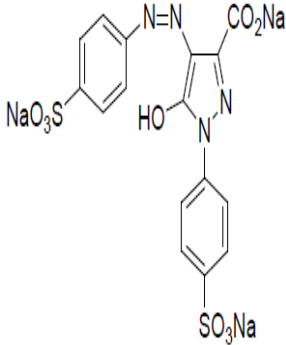
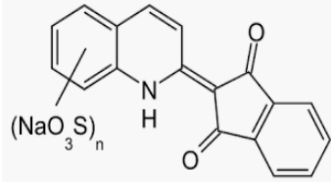
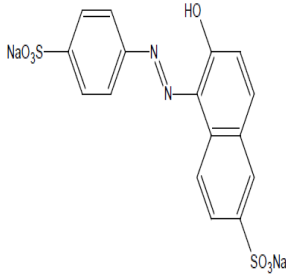
Ce sont des additifs qui n'ont aucun homologue dans la nature et qui sont entièrement fabriqués chimiquement par l'homme (synthétisés en laboratoire en utilisant des substances chimiques toxiques dérivées du goudron de houille et du pétrole) pour répondre à des besoins nouveaux ou pour gagner en efficacité. Ils sont généralement moins chers, offrent une plus grande variété de couleurs, sont disponibles en grandes quantités et sont plus stables que les colorants naturels (Chloé, 2011). Le premier colorant artificiel fabriqué est la mauvéine, un dérivé de l'aniline contenu dans le goudron de houille. La mauvéine (**Figure I.1**) est en réalité le mélange de mauvéine A (majoritaire) et de la mauvéine B (minoritaire).



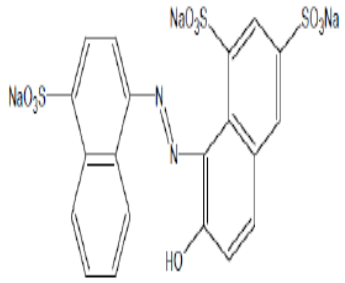
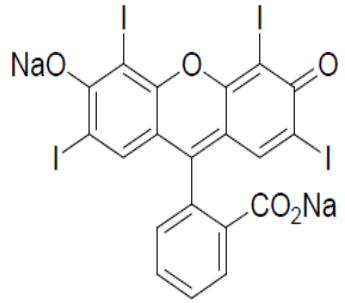
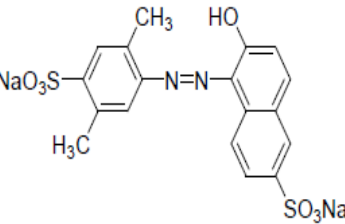
**Figure I.1.** Constitution de la mauvéine (Chloé, 2011)

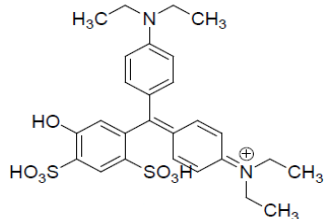
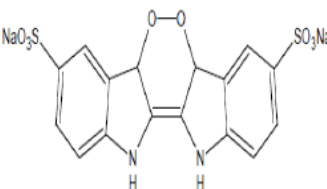
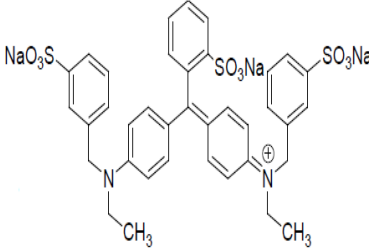
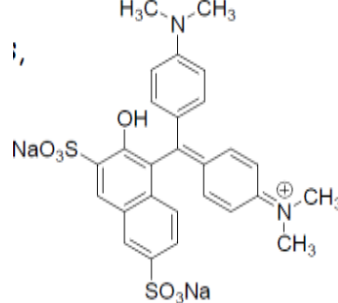
La mauvéine fut utilisée en premier lieu pour colorer une robe en soie de la reine Victoria (Royaume-Uni) et dans la coloration des textiles. Grâce à cette découverte fortuite, l'industrie des colorants était lancée et les colorants prirent une grande importance dans le domaine industrielle, notamment, alimentaire (Capon et al., 1993; Chloé, 2011). Les principaux colorants alimentaires artificiels sont présentés dans le **Tableau I.3**.

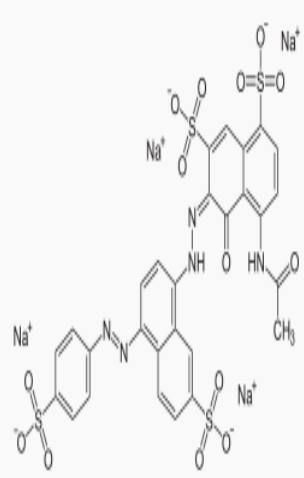
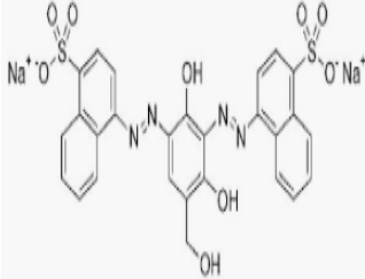
Tableau I.3 : Les colorants artificiels et leurs structures.

	Colorants	Structures
<p><b>Tartrazine</b> (E 102)</p>	<p>Colorant jaune à noyau pyrazole soluble dans l'eau. Elle est suspectée de présenter des risques d'allergie, tout particulièrement en association avec d'autres substances (dont l'aspirine et les substances à noyau pyrazole). Ceci ne l'empêche pas d'être un colorant synthétique parmi les plus utilisés, surtout à cause de son excellente stabilité. Utilisé dans Pâtisserie, confiserie, glaces, crèmes, boissons, sirops, fruits confits, liqueurs, enveloppes des produits de charcuterie, croûtes de fromage, desserts (Reynal et Multon., 2009).</p> <p><b>Symptômes rapportés :</b> Urticaire, angioedème, asthme, anaphylaxie, dermatite atopique, flush facial.</p>	
<p><b>Jaune de quinoléine</b> (E 104)</p>	<p>très ancien colorant, puisque découvert en 1882. C'est en fait un mélange d'isomères. Son champ d'application est identique à celui de la tartrazine. Utilisé dans Boissons, confiseries, Médicaments (Reynal et Multon., 2009).</p> <p><b>Symptômes rapportés :</b> Urticaire, dermatite atopique</p>	
<p><b>Jaune orangé S</b> (E 110)</p>	<p>Le jaune orangé S colorant azoïque jaune, très soluble dans l'eau, a largement été étudié autant <i>in vitro</i> qu'<i>in vivo</i>. Sur des souches bactériennes (<i>E. coli</i>, <i>S. typhimurium</i>) et les levures (<i>S. cerevisiae</i>), aucun effet mutagène n'a été mis en évidence. Chez la souris, aucun dommage génomique n'a été observé par le test des comètes et du micronoyau pour des doses allant jusqu'à 2.000 mg/kg pc/j. Il est stable jusqu'à 130°C. Ses applications sont proches de celles de la tartrazine. <b>Symptômes rapportés :</b> Urticaire, angioedème, asthme, eczéma, rhinite, anaphylaxie.</p>	



	De nombreuses études sur la génotoxicité du rouge cochenille sont disponibles et se révèlent principalement négatives. Les plus anciennes suggèrent que ce colorant ne présente aucune mutagénicité <i>in vitro</i> dans l'ensemble des tests effectués sur <i>S. typhimurium</i> , ainsi que sur <i>S.cerevisiae</i> (Cameron et al., 1987).	
<b>Rouge cochenille A</b> <b>(Ponceau 4R)</b> <b>(E 124)</b>	E 124 n'a, malgré son nom, absolument aucun rapport avec l'acide carminique naturel (E 120). C'est un azoïque, proche parent du jaune orangé S, de l'azorubine et de l'amarante. Ses utilisations sont proches de celles de la tartrazine. Pâtisseries, Charcuteries (Reynal et Multon., 2009). <b>Symptômes rapportés</b> : Urticaire, angioedème, bronchoconstriction, aggravation de dermatite atopique pré-existante	
<b>Erythrosine</b> <b>(E 127)</b>	Colorant rouge, jaunissant en présence d'acide. Son originalité est d'être un colorant polyphénolique iodé, dérivé iodé en fait, de la fluorescéine. Une décision de 1988 en a limité l'emploi dans les fruits et légumes transformés, les soupes en sachets, les produits boulangers et les boissons. En effet, la présence d'iode dans la molécule peut entraîner des intolérances (Reynal et Multon., 2009). <b>Symptômes rapportés</b> : Urticaire, angioedème, aggravation de dermatite atopique pré-existante	
<b>Rouge allura AC</b> <b>(E 129)</b>	C'est une poudre rouge hydrosoluble, admis en 1994 dans la liste des colorants autorisés comme alternative à l'érythrosine. Il est utilisé aux USA dans les produits pâtisseries, les confitures et les compotes (McCann et al., 2007). <b>Symptômes rapportés</b> : Urticaire, angioedème.	

<p><b>Bleu patenté V (E 131) artificiel</b></p>	<p>est le sel calcique d'un dérivé du triphényl méthane. Il trouve une utilisation, sous forme de sel sodique, pour le repérage clinique de la circulation lymphatique (Weghe., 2012).</p> <p><b>Symptômes rapportés :</b> Urticaire, anaphylaxie</p>	
<p><b>Indigotine, ou carmin d'indigo (E 132)</b></p>	<p>est un colorant bleu aussi appelé carmin d'indigo. C'est un colorant très sensible aux oxydations, également utilisé en médecine, pour la détection des oxydants (chlorates, nitrates) dans le lait, pour colorer les fils de nylon chirurgicaux (Reynal et Multon., 2009).</p> <p><b>Symptômes rapportés :</b> Urticaire</p>	
<p><b>Bleu brillant (E 133)</b></p>	<p>Le bleu FCF est un dérivé du triarylméthane, non autorisé en France mais autorisé en Australie, au Canada, en Grande-Bretagne et aux USA dans les produits pâtisseries, les confitures, les sirops et les conserves (Reynal et Multon., 2009).</p> <p><b>Symptômes rapportés :</b> Hypersensibilité à faible dose</p>	
<p><b>Vert S (E 142)</b></p>	<p>Le vert acide brillant ou vert S (E 142) présente la particularité d'être le seul colorant vert autorisé (On obtient le plus souvent la coloration verte par mélange de jaune et de bleu). C'est un dérivé fuchsinique, soluble dans l'eau (Weghe., 2012). <b>Effets néfastes potentiels ou avérés :</b> Résultats des études de génotoxicité peu probants <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i>. L'EFSA conclut qu'aucune étude adéquate n'est disponible pour statuer sur le potentiel génotoxique de ce colorant. De ce fait, aucune conclusion ne peut en être extraite. Cependant, la négativité des</p>	

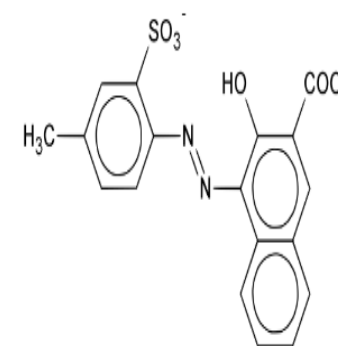
	<p>résultats de cancérogénicité se veut rassurante. En moyenne, les consommateurs sont exposés au vert brillant BS à des doses inférieures à la DJA. Pour de fortes expositions (97ème percentile), les enfants (1 à 10 ans) peuvent cependant dépasser cette valeur de sécurité (EFSA., 2010).</p>	
<p><b>Noir brillant BN, Noir PN (E 151)</b></p>	<p>est un colorant diazoïque tétra-sulfoné, de coloration sombre, soluble dans l'eau. Sur les souches bactériennes (<i>S. typhimurium</i> et <i>E. coli</i>), le noir brillant BN n'a entraîné aucune mutagénicité (EFSA ANS Panel., 2010). Ce colorant a cependant montré des propriétés génotoxiques dans deux modèles de cellules : les lymphocytes humains <i>in vitro</i> et la racine de <i>Vicia faba in vivo</i>. En outre, les experts concluent qu'il n'y a pas lieu de revoir la DJA de 5 mg/kg pc/j puisque l'exposition de la population européenne à ce colorant est bien inférieure (à l'exception d'une petite minorité d'enfants au 95ème percentile). Il est utilisé dans divers denrées alimentaires, notamment les confiseries (réglicse), le caviar ou les spiritueux et aussi en cosmétique. <b>Effets néfastes potentiels ou avérés :</b> Résultats des études de génotoxicité discordants <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i> ; Du fait de sa structure (colorant azoïque), pourrait être impliqué dans les TDAH chez l'enfant (EFSA ANS Panel., 2010).</p>	
<p><b>Brun HT (E 155)</b></p>	<p>Ce colorant brun est le sel disodique de l'acide (dihydro 2,4-hydroxyméthyl-5-phénylènebisazo-1,3) di (naphtalènesulfonique-1) 4,4'. Il n'est pas utilisé en France (Reynal et Multon., 2009). <b>Effets néfastes potentiels ou avérés :</b> Du fait de sa structure (colorant azoïque), pourrait être impliqué dans les TDAH chez l'enfant.</p>	

**Litholrubine BK  
(E180)**

-Du fait de la restriction d'utilisation et d'une exposition estimée comme limitée pour l'ensemble des groupes d'âge, ce conservateur ne devrait pas constituer une source d'inquiétude pour le consommateur. Tenir compte de son apport supplémentaire potentiel en aluminium.

**Effets néfastes réels ou supposés :** Du fait de sa structure (colorant azoïque), pourrait être impliqué dans les TDAH des jeunes enfants et des enfants.

-Peut contenir jusqu'à 18% d'aluminium sous sa forme laque ([Adeinat, 2018](#)).



### I.3.5. Les colorants minéraux et métalliques

Ces colorants très spécifiques sont utilisés à la coloration des surfaces ou à certains aliments particuliers. Leur toxicité est à peu près nulle, dans la mesure où ils ne sont pas métabolisés par le corps humain, le **Tableau I.4**, présente quelques exemples de ces colorants notamment xanthophylles (Reynal et Multon., 2009).

**Tableau I.4:** La classification des xanthophylles

Code	Substances	Effets néfastes	Denrées alimentaires
<b>E170</b>	Carbonate de calcium <b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>Sans risques connus</b>	Très nombreuses catégories d'aliments (certains aliments infantiles seulement)
<b>E171</b>	Dioxyde de titane <b>TiO<sub>2</sub></b>	-Passage des barrières physiologiques et accumulation des nanoparticulaire (<100 nm) responsables de lésions histologiques et physiologiques dans les tissus et les organes ; Inflammation du colon, promoteur potentiel et inducteur de lésions précancéreuses chez le rat ; Génotoxicité potentielle <i>in vivo</i> (Adeinat., 2018).	Confiseries, glaces, préparations à base de fruits et de légumes, vins aromatisés, décorations de surface, préparations à base de poissons et de crustacés, produits laitiers fermentés, sauces et condiments (Adeinat., 2018).
<b>E172</b>	Oxyde, hydroxyde de fer <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> , <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> , <b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	Oxydes rouges et noirs ont été positifs pour des tests de génotoxicité au sein de cellules mammaires. L'EFSA a néanmoins conclu qu'il n'était pas possible de conclure transversalement à tous les types d'oxydes au vu des données disponibles. Il existe un manque important de données : l'EFSA estime ne pas être à même de produire une évaluation adéquate de la sûreté du E172, du fait notamment des propriétés physico-chimiques variables des différents types d'oxydes.	pâtisseries, fruits et légumes en conserve, poisson fumé, produits laitiers, produits transformés à base de pomme de terre, boissons, confiseries, biscuits, chewing-gums, crèmes glacées et dans l'enveloppe de charcuterie (saucisse de Francfort). Pharmaceutiques (médicaments) et cosmétique

<b>E173</b>	Aluminium	<p>-Neurotoxicité avérée et implication potentielle dans les maladies neurodégénératives (surtout Maladie d'Alzheimer).</p> <p>- Maladie de Parkinson,</p> <p>-Résultats discordants chez l'animal en ce qui concerne la toxicité testiculaire potentielle et la toxicité sur la femelle gestante et sa progéniture (Adeinat., 2018).</p>	Enrobage des confiseries au sucre destinées à la décoration des gâteaux et de la pâtisserie (Adeinat., 2018).
<b>E174</b>	Argent	<p>-Élément responsable d'argyrisme, peu probable dans l'unique contexte des additifs</p> <p>-Toxicité multiciblée dans les organes démontrée + embryotoxicité chez l'animal.</p> <p>-Passage des barrières physiologiques et accumulation des NP responsables de lésions histologiques et physiologiques dans les tissus et les organes (Adeinat., 2018).</p>	Utilisé pour décorer les produits de confiserie en surface. On le retrouve plus particulièrement dans l'enrobage des perles de sucre argentées et les amandes enrobées de sucre et moins souvent pour le chocolat (Adeinat., 2018).
<b>E175</b>	Or	<b>Sans risques connus</b>	Décoration de chocolats, liqueurs, décoration de confiseries

#### I.4. L'utilisation des colorants alimentaires

Les colorants alimentaires améliorent l'apparence des aliments et les rendent plus acceptables.

On les utilise plus particulièrement dans les situations suivantes :

- pour remplacer les colorants naturels qui ont été détruits ou modifiés par la chaleur ou par les agents de conservation ;
- pour uniformiser la couleur des divers lots d'aliments, lorsqu'on utilise des matières premières dont la couleur varie en intensité ;
- pour aviver la couleur naturelle des produits lorsqu'on croit que les consommateurs préfèrent des couleurs plus vives ;

- pour redonner de la couleur aux produits décolorés par la lumière ;
- pour rendre appétissants certains produits.

### I.5. Stabilité des colorants alimentaires

Les colorants alimentaires les plus sensibles sont les pigments naturels dont la stabilité sera conditionnée par la composition de l'aliment, le procédé de fabrication utilisé, l'emballage et la date limite de consommation. Les principaux facteurs intervenant dans la stabilité de ces colorants sont présentés dans le **Tableau I.5** suivant.

**Tableau I.5 :** Paramètres influents la stabilité des colorants alimentaires (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).

Facteurs	Effets	Solutions éventuelles
<b>Lumière</b>	Décoloration	Conservation à l'abri de la lumière
<b>pH</b>	Dépôts à pH bas Changements de couleur	Micro-encapsulation
<b>Chaleur</b>	Changement de couleur	Modification du procédé
<b>Oxydations</b>	Dégradations Décolorations	Micro-encapsulation, Antioxydants (Acide ascorbique, BHA, BHT,..)
<b>Métaux</b>	Dégradation, dépôts de calcium	Agents chélatants (séquestrants)
<b>SO<sub>2</sub></b>	Décoloration	Limiter l'emploi de SO <sub>2</sub> , remplacer par d'autres antioxydants

#### I.5.1. Effets de la lumière

De par la forte conjugaison existant entre les doubles liaisons, les effets de la lumière visible (et des UV) se manifestent par des décolorations importantes, correspondant à des altérations de la molécule (caroténoïdes, chlorophylles, bétanine, curcumine...). L'effet est souvent constaté sur les boissons et les jus de fruits ; il est étroitement lié à la conception de l'emballage (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).

**I.5.2. Effets du pH**

De nombreux colorants peuvent être utilisés comme indicateurs colorés pour l'évaluation du pH. Les caroténoïdes et la curcumine ne sont pas influencés. Le rouge de betterave et les anthocyanes changent de teinte : de rouge en milieu acide, ils virent au bleu quand le pH dépasse 3. Un autre effet est l'apparition de dépôts à bas pH, dus à la précipitation des colorants salins sous forme acide moins soluble dans l'eau (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).

**I.5.3. Effets de la chaleur**

Les colorants les plus instables à la variation de température sont le rouge de betterave, les chlorophylles qui brunissent, les anthocyanes de haut poids moléculaire qui condensent en composés bruns. Les caroténoïdes, le rouge de cochenille et la curcumine se montrent stables jusqu'à 100°C (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).

**I.5.4. Effets des oxydations enzymatiques**

Les enzymes, et surtout les polyphénoloxydases dégradent aisément un certain nombre de pigments sensibles : anthocyanes, caroténoïdes, chlorophylles, bétanines. Ces oxydations sont assez souvent catalysées par des ions métalliques divalents (fer, cuivre...). L'action des enzymes peut être limitée par un traitement thermique ou un emballage à l'abri de l'oxygène. Le recours à des antioxydants chimique est également possible (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).

**I.5.5. Effets des ions métalliques**

Les ions issus des métaux de transition peuvent avoir un effet sur l'oxydation des antioxydants, tel l'acide ascorbique, qui peut ainsi générer du peroxyde d'hydrogène générateur de radicaux libres. Certains colorants peuvent également former avec des ions métalliques des combinaisons insolubles, se traduisant par des dépôts le plus souvent de couleur très différente de l'origine. Le meilleur remède à ces inconvénients est l'usage de séquestrant (ou chélatants), rendant le métal indisponible (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).



### I.5.6. Effets de SO<sub>2</sub>

Les sulfites sont des agents antioxydants qui, paradoxalement, peuvent provoquer des effets similaires à ceux de l'oxydation avec certains pigments (dont, au premier chef, les anthocyanes). Dans les autres cas, ils exercent plutôt une action protectrice (<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>).

## I.6. Toxicité, Impact sanitaire et environnemental

### I.6.1. Toxicité

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules (Duclos, 1989). Les groupements cancérigènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risques de cancer (Benabdessalem., 1989). Il faut plutôt redouter des intoxications à caractère chronique particulièrement pour ce qui concerne des substances présentant une tendance cumulative. Cette toxicité à moyen ou long terme se caractérise par différents effets (Derache, 1975).

#### Toxicité aiguë

La toxicité aiguë est «l'étude qualitative et quantitative de l'altération irréversible des fonctions vitales après administration de la substance en une dose unique». Afin d'estimer la toxicité éventuelle des colorants alimentaires sur l'homme, des études sur animaux sont faites en déterminant la dose létale 50 «DL<sub>50</sub>», c'est-à-dire la dose unique qui détermine dans un délai de 14 jours la mort de 50 % des animaux traités. Elle s'exprime en masse de substance par Kg de masse corporelle de l'animal. Elle dépend de la race de l'animal mais elle est le plus souvent déterminée sur une population de rats. Plus la dose létale est faible, plus le colorant est toxique. Par exemple, la Tartrazine DL<sub>50</sub> (Souris) = 12 750 mg/kg et la Riboflavine DL<sub>50</sub> (Rat) > 10000 mg/kg (CNESST, 1934).

#### Toxicité chronique

La toxicité à terme (à court terme, 90 jours ou à long terme, 18 mois à 2 ans) met en évidence des altérations fonctionnelles ou anatomiques qui peuvent résulter de l'administration répétée de la substance sur une période pouvant couvrir toute la vie de l'animal traité. Elle concerne l'étude des fonctions de reproduction, de mutagenèse et cancérogenèse, de sensibilisation,

d'abaissement des barrières immunitaires. Autant que possible, il importe de donner toutes les indications concernant l'homme pour lequel des réactions d'allergies ou d'intolérance auraient été constatées, notamment au niveau des risques professionnels (Issa, 2009). Cette toxicité chronique, désigne un effet nocif, résultant de doses répétées d'un colorant alimentaire. Par exemple l'analyse toxicologique de la rhodamine B sur des rats wister confirme qu'il est faiblement toxique. Une DL<sub>50</sub> intra-péritonéal et orale de 2500 mg/kg est de 21350 mg/kg respectivement, mais en restant vigilant quant a la consommation, il peut avoir des effets à long terme (El-Allaoui et al., 2011).

## I.6.2. Impact sanitaire et environnemental

### I.6.2.1. Impact sanitaire

#### Effets néfastes

Les effets néfastes des colorants sur la santé sont connus, souvent liés à de fortes doses motivant des réglementations rigoureuses ou des interdictions. Dans le cas de certains colorants, en particulier azoïques, ils ne provoquent pas de réaction allergique directe, mais ils peuvent renforcer les réactions allergiques à d'autres substances y compris des médicaments. En outre, ils peuvent ne pas être tolérés par ceux qui ne tolèrent pas les salicylés et la plupart sont producteurs d'histamine et peuvent aggraver les symptômes d'asthme (Oliveira et al., 2011). Les composés azoïques utilisés dans l'alimentation sont des composés sulfonés hydrosolubles ; ce qui suppose qu'ils ne sont pas cancérigènes, parce ils sont éliminés facilement (Jacquot et al., 2011). Une différence fondamentale réside dans le fait que les colorants cancérigènes ont une faible polarité, sont solubles dans les graisses et franchissent avec une certaine facilité la barrière intestinale pour rejoindre le corps (Poulsen et al., 1993). En 2007, le Parlement européen a promulgué une disposition selon laquelle, un mélange d'additifs des six colorants artificiels « E102, E104, E110, E122, E124 et E129 » et un agent de conservation « E210 acide benzoïque, E211 benzoate de sodium » a intensifié l'hyperactivité chez des enfants issus de population modeste et indiquant que ces colorants peuvent avoir des effets indésirables sur l'activité et modifier les paramètres d'attention des enfants diagnostiqués (McCann et al., 2007). Le comité d'experts a permis de conclure que l'augmentation du degré moyen d'hyperactivité observée au cours de cette étude était minime par rapport à la variation normale d'un individu à l'autre et aussi conclu qu'on ne pouvait se baser sur ces observations pour modifier la DJA des additifs alimentaires utilisés dans le cadre de cette étude (COT, 2007 ; EFSA, 2008).

Récemment, la FDA des États-Unis, a examiné les données probantes concernant le lien possible entre les colorants alimentaires artificiels et les troubles du comportement chez l'enfant, et quelques études majeures ont démontré une amélioration des résultats scolaires et une diminution des problèmes disciplinaires dans des populations non touchées par le TDAH, après suppression des ingrédients artificiels des cantines scolaires (Schoenthaler et al., 1986 ; Sobotka, 2010).

La liste des colorants interdits en Europe s'allonge d'année en année accusés d'être à l'origine de phénomènes allergiques cutanés (urticaire, eczéma) et respiratoires (asthme) et même suspectés de renfermer des composés chimiques cancérigènes (ANSES, 2011). En effet, certains sont responsables d'intolérances. Seul l'E124 provoque, dans quelques rares cas, des allergies. Il met ainsi en jeu le système immunologique contrairement à l'intolérance. Plus grave, d'autres sont mutagènes et gènotoxiques ou encore provoquent des cancers de la thyroïde voire même des tumeurs des glandes surrénales et des reins chez les animaux. Ces derniers effets sont cependant rarissimes et ne surviennent que si l'on en ingère de fortes doses. Des actions sur le système nerveux dit 'périphérique' sont observées comme un effet excitant et anomalie des récepteurs neuroniques dans les cas de l'Amarante et la Tartrazine. Des réactions autres sont signalées aussi comme l'inhibition ou déficit de certaines enzymes et augmentation de la perméabilité intestinale.

Ces additifs sont encore autorisés et utilisés en Europe, même si leur dosage est souvent réglementé et leur usage limité à quelques denrées alimentaires précises (Gouget, 2011).

Plusieurs études menées avant et après cela ont indiqué que les colorants alimentaires artificiels peuvent endommager la santé de plusieurs manières :

Une analyse de 2012 intitulée « Toxicology of Food Dyes » (« toxicologie des colorants alimentaires ») a découvert que les neuf colorants alimentaires approuvés par l'US FDA sont liés à des risques pour la santé. Elle a indiqué que la plupart des colorants sont cancérigènes. Le Rouge 40, le Jaune 5 et le Jaune 6, les colorants les plus fréquemment et le plus largement utilisés, sont contaminés par la benzidine ainsi que d'autres cancérigènes (Kobylewski et Jacobson., 2012). Il s'agit souvent de réactions d'intolérances liées à divers mécanismes comme :

- Une augmentation de la perméabilité digestive
- L'inhibition ou déficit de certains enzymes cyclo-oxygénase (une altération de l'immunité, Un déséquilibre hormonal).

- L'action sur le système nerveux (périphérique) (Troubles du sommeil, Des migraines, La formation de tumeurs et de cancers).
- L'interférence avec la neurotransmission, synthèse excessive d'acétylcholine ou Présence d'amines biogènes (Gallen et al., 2013) et des réactions d'hypersensibilité, d'hyperactivité, Des allergies et de l'asthme (Lemoine et Tounian., 2018).

### Effets bénéfiques

Les colorants favorisent les ventes en apportant une meilleure apparence aux produits. Quelques rares colorants ont des effets positifs. C'est le cas du Lycopène E160d et du  $\beta$ -carotène E160a. Ces deux colorants appartiennent à une même famille, les caroténoïdes que l'on retrouve dans presque tous les fruits et légumes. Heureusement pour le consommateur, ces colorants alimentaires ne sont pas dangereux pour la santé. On peut dire que les colorants alimentaires ne sont pas dangereux que consommés à forte dose. Seule une minorité est admise sans DJA. Les études menées à l'heure actuelle ne permettent en aucun cas de conclure quant à leurs effets sur la santé.

#### **I.6.2.2. Impact sur l'environnement**

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'auto-épuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité (MAES, 1999). Par exemple, lorsque l'on se penche sur l'élevage de cochenilles au Pérou qui est primordial pour l'économie du pays, on peut être amené à s'interroger sur le devenir de cet animal. En effet, quand on sait que 15 000 insectes sont nécessaires à l'obtention de 100 grammes de carmin et que plusieurs tonnes de ce colorant rouge sont produites chaque année, la question d'une éventuelle extinction de l'espèce semble susciter l'inquiétude (Tap, 2004).

Outre les considérations liées à la santé humaine et à la vie d'autres êtres, il faut tenir compte du fait que pendant le processus de teinture, les colorants ne se fixent pas complètement à la nourriture, par conséquent, un pourcentage important est perdu lors du processus de lavage et de la vidange des baignoires. Cependant, il n'existe aucune certitude quant au potentiel toxique des colorants alimentaires et à leurs intermédiaires de dégradation ou de métabolisation, en particulier sur des êtres vivants surexposés ou très sensibles, alors ils ne peuvent pas cesser d'être considérés comme des polluants de l'eau. En conclusion, les eaux usées issues de la

production et d'autres activités industrielles peuvent constituer une grave menace pour les écosystèmes environnants et la santé des êtres vivants (Ghoneim et al., 2011).

## **I.7. Normes et réglementations**

### **I.7.1. Normes**

Les normes citées ci-dessous sont obligatoires et garantissent un système de qualité sécuritaire sur lequel s'appuie la fabrication des additifs ou leur contrôle en laboratoire.

#### **I.7.1.1. Bonnes Pratiques de Fabrication**

Lors de la fabrication industrielle, les additifs doivent répondre aux BPF. Tout d'abord, la quantité ajoutée de l'additif dans une denrée alimentaire doit se limiter à la dose raisonnablement nécessaire pour l'obtention de l'effet voulu. Ensuite, l'additif doit être de qualité alimentaire appropriée et doit être considéré comme un ingrédient alimentaire tant dans la manipulation que dans la préparation. Enfin, après l'obtention du produit fini et son emballage, la quantité d'additif qui devient constituant de l'aliment mais qui serait dépourvu d'intérêt technologique dans l'aliment doit être réduite dans la mesure de ce qui est raisonnablement possible (Adienat, 2018).

#### **I.7.1.2. Bonnes Pratiques de Laboratoire**

Le processus d'évaluation du risque d'un additif (obligatoire avant son autorisation), conduit ce dernier à subir des tests toxicologiques en conformité avec les BPL. Elles portent sur l'organisation des études de sécurité non cliniques et instaurent un cadre normatif pour celles-ci, assurant un véritable système de garantie de la qualité. Désormais harmonisées à l'international, les BPL favorisent les échanges internationaux et ceci de façon plus sécuritaire. Cela permet également aux pays de se fier aux résultats obtenus par des études antérieures, effectuées par d'autres pays, et ainsi d'éviter les redondances, ce qui a pour avantage de réaliser une économie de temps et de ressources (Directive 2004/10/CE, 2004 ; Adienat, 2018).

### **I.7.2. Réglementations**

Il existe différents organismes nationaux et internationaux qui régissent l'emploi des différents produits de consommations dont font partie les colorants alimentaires comme L'OMS; FAO; Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis; L'EFSA et les ministères du commerce des pays comme par exemple en Algérie.

### **I.7.2.1. Réglementation en Union Européenne et France**

La préoccupation de l'innocuité des colorants est illustrée avant le début du siècle par l'exemple de Pasteur, avalisant l'utilisation de sulfate de cuivre comme agent de verdissage des légumes en conserve sous réserve d'en avertir les consommateurs. Dès le début du siècle (loi du 1er août 1905) le législateur se préoccupe de réprimer l'emploi abusif d'additifs. En 1909 Roux propose de constituer une liste positive permettant l'emploi de substances ayant fait la preuve de leur innocuité. En 1912, un décret établit la consultation obligatoire du Conseil Supérieur de l'Hygiène et de l'Académie de médecine, en matière de dispositions légales concernant les colorants. L'arrêté du 28 juin 1912 règle l'addition de substances chimiques aux aliments. Ce texte de portée générale, interdit la vente de denrées destinées à l'alimentation, qui ont été additionnées soit pour leur conservation, soit pour leur coloration, de produits chimiques autres que ceux dont l'emploi est déclaré licite par un règlement, puis en application de l'article 11 de la loi du 1er août 1905 et autorisé par un arrêté interministériel pris après avis du Conseil Supérieur de l'Hygiène et de l'Académie de médecine. Cet arrêté du 28 juin 1912 codifie notamment la liste et les emplois particuliers des divers colorants utilisables dans l'alimentation. Ces derniers sont alors au nombre de 22 (3 roses, 8 rouges, 1 orangé, 3 jaunes, 2 verts, 3 bleus et 2 violets). Diverses circulaires modifient par la suite cette liste par additions ou retraites successifs (ou alterné) d'autres dérivés. L'arrêté du 28 mars 1958 vient modifier l'arrêté du 28 juin 1912 suite à des travaux d'hygiénistes et de toxicologues, paraît une nouvelle liste comportant 6 colorants minéraux, 21 colorants naturels et 14 colorants synthétiques. En 1962 la CEE publie une liste de 36 colorants naturels de synthèse autorisée en alimentation (parue dans le journal officiel du 11 novembre 1962). Un arrêté du 15 octobre 1964 met en application en France, la directive de la CEE et autorise l'usage des 36 colorants dont 16 de synthèse, 13 d'origine végétale, et 7 d'origine minérale. La pureté des colorants fait l'objet de prescriptions sévères (arrêtés du 31 mars 1967, puis du 13 février 1970). En fait si depuis 1912 les colorants autorisés en France l'ont été sur l'avis favorable du Conseil Supérieur de l'Hygiène et de l'Académie de médecine il apparaît dès 1964 que certains produits ont été admis parce que leur emploi depuis un certain temps n'avait pas entraîné de risque évident, mais sans dossier suffisants. C'est pourquoi paraît le décret de février 1973 : « Tout additif est interdit s'il n'a pas explicitement été autorisé par un arrêté pris après avis du Conseil Supérieur de l'Hygiène et de l'Académie de médecine ».

En août 1976 paraît l'arrêté limitant l'emploi des colorants alimentaires. Les matières colorantes ci après sont supprimées à la date du 1er janvier 1997 de la liste des substances admises pour l'usage alimentaire (E103, E105, E111, E121, E125, E126, E130, E152, E181). Le commerce des denrées alimentaires contenant une ou plusieurs des matières colorantes énumérées est interdit à partir de 1978. Les autorisations d'emploi de l'amarante (E123) sont rapportées sauf en ce qui concerne le caviar et les succédant de caviar. Le commerce des denrées alimentaires colorées au moyen de l'amarante, à l'exception du caviar et des succédant de caviar est interdit à partir du 1er janvier 1997. Cinq colorants azoïques ont donc été supprimés ils restent la tartrazine, le jaune orangé S, l'azorubine, le rouge de cochenille A, le noir brillant BN (Moneret Vautrin et Aubert., 1977).

En décembre 2008, la législation en vigueur a été consolidée au sein de quatre règlements simplifiés couvrant toutes les substances dites « agents améliorants alimentaires » (c.à.d. les additifs alimentaires, les enzymes alimentaires et les arômes). Le règlement CE 1331/2008 introduit une procédure d'autorisation commune pour ces substances. Le règlement CE 1333/2008 sur les additifs alimentaires établit une liste UE des additifs alimentaires autorisés, qui est publiée dans son intégralité dans le règlement UE 1129/2011. L'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments, encourage l'utilisation des doses les plus basses possible pour chaque additif. La DJA fournit une grande marge de sécurité et stipule qu'à cette dose, un additif alimentaire peut être consommé quotidiennement toute la vie, sans aucun effet indésirable sur la santé (Aberamound, 2011; Sigurdson et al., 2017; Ntrallou et al., 2020).

Le règlement (UE) 1129/2011 modifiant l'annexe II du règlement (CE) n° 1333/2008 du Parlement européen et du Conseil en vue d'y inclure une liste de l'Union des additifs alimentaires. Le règlement (UE) n° 1130/2011 qui établit une liste de l'Union des additifs alimentaires autorisés dans les additifs alimentaires, les enzymes alimentaires, les arômes alimentaires et les nutriments. Le règlement (UE) n° 231/2012 de la Commission du 9 mars 2012 établissant les spécifications des additifs alimentaires (Resagro, 2014). Respectivement, aux États-Unis, les additifs colorants sont inclus dans le Title 21 CFR Part 70, listant les additifs alimentaires (exemptés de certification, y compris les spécifications et conditions d'utilisation) dans Title 21 CFR Part 73, et la certification des additifs donneurs dans Title 21 CFR partie 80 (Aberamound, 2011; Sigurdson et al., 2017; Ntrallou et al., 2020). Cependant, malgré l'existence de cadres réglementaires différents, l'approche globale suit des étapes similaires, qui reposent sur des procédures d'évaluation des risques bien établies (Lehto, 2017).



La **FDA** établit et veille à l'application des normes américaines ayant trait à la nature et la qualité des produits alimentaires, en vue de la protection de la santé et de la sécurité des consommateurs américains contre les risques sanitaires accidentels ou intentionnels (bioterrorisme) (Resagro, 2014).

La **FDA** règlemente toutes les denrées alimentaires d'origine végétale y compris les boissons (dont l'eau en bouteille) ainsi que les additifs, les agents conservateurs et les colorants à l'exception : des viandes, produits carnés et ovo-produits régis par la Food Safety and Inspection Service (Resagro, 2014).

Un colorant ne peut être autorisé que s'il satisfait aux conditions générales applicables à tous les additifs alimentaires ainsi qu'aux conditions spécifiques applicables à sa catégorie et qui sont détaillées ci-après : Pour être autorisé, un colorant doit répondre à un des objectifs suivants :

-Rétablir l'aspect initial des denrées alimentaires dont la couleur a été altérée par la transformation, le stockage, l'emballage et la distribution et dont l'attrait visuel se trouve ainsi diminué.

-Améliorer l'attractivité visuelle des denrées alimentaires.

-Colorer les denrées alimentaires normalement incolores.

En ce qui concerne l'étiquetage des colorants utilisés dans une denrée alimentaire, dans la liste d'ingrédients, le terme « colorant » doit précéder le nom ou le numéro E de chaque colorant utilisé (Jacquot et al., 2011).

La Commission du Codex Alimentarius rédige régulièrement de nouveaux critères généraux pour les Additifs alimentaires, dans le but d'établir une harmonisation des normes sur le plan international. Seuls les additifs évalués par le JECFA y sont inclus (EUFIC, 2006).

L'Union européenne a établi un programme de réévaluation des additifs alimentaires, y compris des colorants alimentaires, qui doit être réalisé par l'EFSA d'ici 2020, sur la base du règlement de l'UE 257/2010. Ce programme de réévaluation a été établi afin d'évaluer la sécurité de tous les additifs alimentaires autorisés dans l'Union européenne avant le 20 janvier 2009 (EFSA, 2018).

L'autorisation d'utilisation de colorants alimentaires dans la production de produits alimentaires est soumise à un certain nombre des tests de toxicité, l'un pour l'utilisation de colorants alimentaires dans la production de produits alimentaires est soumis à une cancérogénicité, mutagénicité, tératotoxicité, génotoxicité, toxicité pour la reproduction, accumulation dans l'organisme, effets bioénergétiques et immunotoxicité (Ni et al, 2009 ;



Carocho et al., 2014 ; Amchova et al., 2015 ; Martins et al., 2016 ; Oplatowska et Elliott., 2017).

### **I.7.2.2. Réglementation en Algérie**

Les colorants alimentaires ne sont pas régis par des lois propres à eux; la réglementation en vigueur traite tous les additifs regroupés. Cette réglementation est sous forme de décrets et d'articles publiés dans le journal officiel algérien.

La définition des additifs, les conditions de leurs emplois, leurs spécifications d'identités et de puretés ainsi que leurs étiquetages figurent dans le décret exécutif numéro 92-25 du 13 janvier 1992 relatif aux conditions et aux modalités d'utilisation des additifs dans les denrées alimentaires et le journal officiel numéro 30 du 16 mai 2012. Il existe un certain vide juridique en ce qui concerne la législation spécifique régissant les colorants alimentaires.

Selon l'article 4 du Décret exécutif n° 92-25 du 13 janvier 1992 relatif aux conditions et aux modalités d'utilisation des additifs dans les denrées alimentaires mis en annexe A.

Après comparaison des deux listes des colorants alimentaires autorisées en journal officiel des communautés européennes « directive 94/36/CE » (DPEC, 1994) et celui de la république algérienne n°30 et n°31 (Journal officiel Algérien) du 5 mai 2002 on observe :

Le nombre des colorants de la liste autorisé est différente, dans la liste CEE on compte 43 colorants par contre ceux d'Algérie c'est 40. Quelques colorants ont été autorisés en CEE (E128, E129, E154, E155, E150a, E150b, E150c, E150d) mais retiré de la liste algérienne. Dans la liste algérienne d'autres colorants ont été autorisés (E161c, E161d, E161e, E161f).

Concernant la liste exhaustive des colorants autorisés en Algérie (journal officiel Algérien numéro 30 du 16 mai 2012) et ceux autorisés en union européenne (journal officiel de l'union européenne mis en annexe F : Règlement (UE) N° 1129/2011) (JOUÉ, 2011); le nombre des colorants autorisé en Algérie est de 55, alors qu'en Union Européenne il est de 44 colorants.

Deux colorants sont autorisés en Algérie et interdits en UE : le rouge 2G (E128) et le vert solide (E143). Alors qu'il a été démontré que, dans le corps humain, le Rouge 2G se transforme en grande partie en une substance appelée aniline. Sur la base d'études conduites sur l'animal, le groupe scientifique EFSA a conclu que l'aniline devrait être considérée comme cancérigène. La commission européenne a adopté le 20 juillet 2007 en réunion du comité permanent section sécurité toxicologique, un règlement interdisant l'utilisation du rouge 2G. Néanmoins les produits contenant du rouge 2G qui sont actuellement sur le marché peuvent être commercialisés jusqu'à la fin de leur date limite de consommation (EUFIC, 2006). En ce qui concerne le vert solide, qui est aussi autorisé aux USA et au Canada ; il est

interdit en UE car il est soupçonné d'être cancérigène et mutagène .De manière récurrente on suspecte une provocation ou amplification d'hyperactivité chez l'enfant (FCF., 2012). Il y'a un certain nombre de colorants qui sont autorisés en Algérie mais qu'on ne retrouve pas dans la liste européenne comme tels ; ils sont présents dans les deux listes, la molécule mère est la même mais ils peuvent être différents au niveau des substitutions ou de leurs origine par exemple:

- E160a (i), E160a (ii) et E160 (iii) sont autorisés en Algérie, les trois sont des béta carotènes, ils sont juste différents au niveau de leurs origine le premier est synthétique, le deuxième est issu de légumes et le dernier est issu de *Blakeslea Trispora* ; alors qu'en union européenne ils autorisent le E160a qui est un caroténoïde sans précisé son origine ou les différences dans les substitutions

- E172 (i) oxyde de fer noir, E172 (ii) oxyde de fer rouge et E172 (iii) oxyde de fer jaune, sont autorisés en Algérie alors qu'en union européenne il autorise le E172 sous la dénomination d'oxyde et hydroxyde de fer (EUFIC, 2006).

### **I.8. Techniques analytiques des colorants alimentaires**

Une gamme de différentes techniques analytiques a été développée pour l'analyse des colorants alimentaires synthétiques afin de répondre aux exigences des spécifications de qualité et de sécurité. On peut citer la gravimétrie la spectrophotométrie (UV-VIS) l'infrarouge, chromatographies « d'adsorption, d'échange d'ions, CG, CL, HPLC.... etc». Certaines propriétés chimiques et caractéristiques des substances / colorants qui influencent leur séparation, telles que l'hydrophilie / hydrophobicité, l'existence de groupes acides ou alcalins, doivent être prises en compte.

#### **I.8.1. Procédures gravimétriques ou électrométriques**

Ces procédures, où le poids d'un constituant alimentaire est mesuré après des traitements appropriés, sont importantes dans l'estimation de l'humidité et des cendres et dans certaines méthodes d'estimation des fibres (JAMES., 1995). Une pesée du produit à analyser sans prise d'erreurs aléatoires aboutit à une justesse de la mesure ; ceci constitue le principe même de cette technique.

#### **I.8.2. Méthode spectrophotométriques**

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative, de substances absorbant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 200 et 800

nm selon le type d'appareil utilisé Visible ou UV-Visible. Les couleurs sont identifiées par leurs spectres UV-VIS et, leur concentration déterminée (généralement) à la longueur d'onde d'absorption maximale (Scotter, 2015) en référence à un coefficient d'extinction. Cette technique est parmi les plus utilisées en analyse alimentaire (Kamal et al., 2016 ; Rudwan1 et al., 2017).

### **I.8.3. Spectrométrie Infrarouge**

Une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes ; notamment les groupements fonctionnelles ou vibratoires de ces molécules. La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation vibrationnelle et l'identification des molécules organiques telle que les additifs alimentaires (Snehalatha et al., 2009). L'étude spectroscopique vibrationnelle à l'aide de calculs quantiques a récemment été utilisée comme un outil efficace dans l'analyse vibrationnelle des molécules de colorant, des composés biologiques, des molécules médicamenteuses (Abraham et al 2003 ; Peica et al., 2005).

### **I.8.4 Méthodes chromatographiques**

La chromatographie est la technique de séparation la plus utilisée pour les colorants alimentaires synthétiques et a été examinée par différents auteurs comme Kucharska et Grabka., 2010. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leurs adsorptions ou de leurs désorptions successives sur la phase stationnaire, soit de leurs solubilités différentes dans chaque phase (Denat., 2010 ; Rancé., 2013).

#### **I.8.4.1. Chromatographie d'adsorption**

Également connue sous le nom de Chromatographie Liquide-Solide (LSC), est l'un des principes de séparation les plus anciens et implique la rétention des composants séparés sur des sites actifs, tels que  $\text{OH}^-$ , sur les surfaces adsorbantes, y compris la silice et l'alumine. Les molécules d'éluant, généralement de nature non polaire avec des traces d'eau ou de méthanol, entrent alors en compétition avec les composants de ces sites entraînant leur séparation (JAMES, 1995).

#### **I.8.4.2. Chromatographie par échange d'ions (IEC)**

Une méthode de chromatographie en phase liquide qui diffère des autres méthodes par la phase stationnaire basée sur un matériau inerte, comme la matrice de silice ou de polystyrène, et contient des composants ioniques, tels que des groupes carboxyle ou sulfonyle dans les échangeurs de cations ou groupes ammonium dans les échangeurs anioniques. Les constituants ioniques d'un échantillon traversant la colonne peuvent alors échanger avec ces ions en phase stationnaire, permettant leur séparation des autres composants de l'échantillon (JAMES, 1995).

#### **I.8.4.3. Chromatographie Liquide**

La chromatographie en phase liquide (LC) joue un rôle important dans l'analyse des aliments, mais ses applications sont encore plus importantes, notamment l'analyse des sucres, des lipides, des vitamines, des conservateurs et des antioxydants (Khanavi, 2012).

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est reconnue comme la technique idéale pour la séparation, l'identification et la quantification des colorants alimentaires (ex. caroténoïdes) car elle possède une vitesse, une sensibilité, une résolution et une reproductibilité supérieures à celles des techniques susmentionnées. Bien qu'un certain nombre d'articles publiés sur l'analyse des caroténoïdes par HPLC en phase normale soient disponibles (Saag, 1982; Eder, 2000; Scotter, 2011a,b). Il est clair que la HPLC avec une certaine forme de détection spectrophotométrique est la technique analytique la plus largement utilisée pour la détermination des matières colorantes synthétiques dans les denrées alimentaires (ex. dans les produits carnés), où la grande majorité des systèmes utilisent la HPLC en phase inverse (RP) sur des colonnes de silice liées (Iammarino et al., 2019).

#### **I.8.4.4. Chromatographie en phase liquide et gaz à détecteur de masse**

##### **✚ chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS/MS)**

La chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS/MS) est une technique à trait d'union associant le pouvoir de séparation physico-chimique de la chromatographie en phase liquide HPLC et l'analyse de masse au pouvoir de détection de la spectrométrie de masse (Beckett et Stenlake., 2005). Au cours de l'analyse MS/MS, des modificateurs chimiques (c'est-à-dire  $\text{HCOONH}_4$  ou  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) sont ajoutés aux phases mobiles, afin d'améliorer et de faciliter la meilleure ionisation de chaque analyte cible. L'électrophorèse capillaire suit en fréquence d'utilisation les techniques HPLC DAD/UV-Vis ou MS/MS, appliquées pour la quantification des colorants alimentaires. Ces méthodes présentent une

bonne séparation des petites et grandes molécules, en utilisant des tensions élevées. La LC sépare les composants de l'échantillon, puis les introduit dans le spectromètre de masse (MS) et la MS crée et détecte des ions chargés. Les données LC-MS/MS peuvent être utilisées pour fournir des informations sur le poids moléculaire, la structure, l'identité et la quantité de composants spécifiques de l'échantillon (Saibabal et al., 2016). Elle est devenue une technique courante avec le développement de l'ionisation par électrospray (ESI) offrant une interface simple et robuste (Dettmer et al., 2007 ; Al Kadhi et al., 2017). Cependant, les colorants alimentaires sont souvent assez polaires, et ils sont mal retenus sur les colonnes RP, montrant des pics proches du volume de vide. Pour cette raison, des colonnes RP basées sur des fonctionnalités différentes sont souvent utilisées, par exemple les colorants E110 et E122 contenus dans un apéritif ont été séparés en utilisant une Synergi Fusion par Phenomenex, c'est-à-dire la colonne RP-C18, qui a la particularité d'être constituée de ligands polaires intégrés et hydrophiles, capables d'augmenter la rétention d'analytes hautement polaires (Gosetti et al., 2008 ; 2018).

Le principal avantage de la LC-MS/MS est sa très grande sensibilité et sélectivité. Généralement, elle est utilisée pour la détection et l'identification de produits chimiques en présence d'autres produits chimiques (dans un mélange complexe ou une matrice). (Maheswari et al., 2013), l'analyse des mélanges de colorants dans les aliments s'est principalement concentrée sur les liquides (boissons gazeuses) et les matrices solubles dans l'eau telles que la gelée de fruits, la confiture et la confiserie de sucre (Feng et al., 2011) mais ont été appliqués plus récemment aux aliments pour animaux et à la viande (Zou et al., 2013).

#### Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS/MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry ou GC-MS/MS) est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse/charge (Peters et al., 2003 ; Bonchev et al., 2017).

Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces (Thiam et al., 2015). Les applications de la GC-MS comprennent le dosage de médicaments, les colorants alimentaires, l'analyse environnementale, la médecine légale et l'identification de toutes substances inconnues même sous forme de traces. Il peut être cité en exemple : Extraction, identification et dosage des

colorants alimentaires dans un sirop de menthe (colorants recherchés : Tartrazine E102 et Bleu patente E131 (Sun et al., 2007).

### **I.9. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que les colorants alimentaires sont des composés utilisés dans des nombreux secteurs industriels. La contestation de l'utilité des ces colorants peut être admise. Cependant, ces additifs colorants trouvent leur justification dans les désirs et choix eux-mêmes des consommateurs, qui restent attachés à l'identification visuelle, même si celle-ci est très éloignée de la réalité objective du produit. La sécurité de tous les colorants alimentaires autorisés dans l'Union européenne (UE) fait l'objet d'une évaluation scientifique rigoureuse. C'est peut-être inquiétant si l'on veut bien considérer que l'emploi d'un additif colorant représente toujours un risque calculé. Toutes ces constatations sont suffisantes pour montrer que la science a encore quantité de choses à faire pour mettre au point des colorants qui soient technologiquement efficaces sans pour autant aggraver la santé et le bien être de la population. Les techniques analytiques décrites, représentent l'essentiel des techniques pratiquées pour l'analyse des colorants. Ils existent bien d'autres comme les méthodes immunochimiques, filtration sur gel etc.

**Références bibliographiques**

**Aberamound A. 2011.** A Review Article on Edible Pigments Properties and Sources as Natural Biocolorants in Foodstuff and Food Industry. *World Journal of Dairy & Food Sciences*. 6, p71–78.

**Abraham J.P., Joe I.H., George V., Nielsen O.F., Jayakumar V.S. 2003.** Vibrational spectroscopic studies on the natural product, columbianadin. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 59, p193-199.

**Adeinat L. 2018.** L'impact des colorants et des conservateurs de l'industrie alimentaire sur notre santé. Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie. Université de POITIERS. 223p.

**Agrawal D.K., Mishra P.K. 2010.** Curcumin and its analogues: potential anticancer agents. *Medicinal Research Reviews*. 30, p818-860.

**Al Kadhi O., Melchini A., Mithen R., Saha S. 2017.** Development of a LC-MS/MS Method for the Simultaneous Detection of Tricarboxylic Acid Cycle Intermediates in a Range of Biological Matrices. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017, p12.

**Amchova P., Kotolova H., Ruda-Kucerova J. 2015.** Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 73, p914–922.

**Arnold L.E., Lofthouse N., Hurt E. 2012.** Artificial food colors and attention-deficit/hyperactivity symptoms: conclusions to dye for. *Neurotherapeutics*. 9, p599-609.

**ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), 2011.** Rapport d'activité.

**Beckett A.H., Stenlake G.H. 2005.** Practical Pharmaceutical Chemistry, in part I. 4<sup>th</sup> Edition. *CBS Publishers and distributors Pvt. Ltd*, New Delhi. 250p.

**Bernabe´-Pineda M., Ramirez-Silva M.T., Romero-Romo M., Gonzalez-Vergara E., Rojas Hernandez A. 2004.** Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition. *Spectrochimica. Acta A*. 60, p1091-1097.

**Bomgardner M.M. 2014.** The new naturals. *Chemical & Engineering News*. 92, p10-13.

**Bonchev G., Zlateva S., Marinov P., Vazharov I. 2017.** an optimized gc-ms method for Amphetamines identification. *Journal of IMAB - Annual Proceeding (Scientific Papers)*. 23, p1603-1606.

**Cameron TP., Hughes T.J., Kirby P.E., Fung V.A., Dunkel V.C. 1987.** 'Mutagenic activity of 27 dyes and related chemicals in the salmonella/microsome and mouse lymphoma TK<sup>+/-</sup> assays'. *Mutation Research/Genetic Toxicology*. 189, p223-261.

**Capon M., Courilleau-Haverlant V., Valette C. 1993.** Chimie des couleurs et des odeurs. *Culture et technique, Nantes*. p255.

**Carocho M., Barreiro M.F., Morales P., Ferreira I.C. 2014.** Adding molecules to food, pros and cons: A review on synthetic and natural food additives. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 13, p377–399.

**Code of Federal Regulations, 2011.** 21 CFR Part 70: color additives, Part 71: color additive petitions, Part 73: color additives exempt from certification, Part 74: color additives subject to certification, Part 80: color additive certification, Part 81: general specifications and general restrictions for provisional color additives, Part 82: certified provisionally listed colors and specifications. U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC. <http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/default.htm> (accessed 25.04.14).

**COT (Committee On Toxicity), 2007.** Statement on research project (TO7040) investigating the mixtures of certain food colours and a preservative on behaviour in children. *Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment*. p1-14, variable à: <http://cot.food.gov.uk/cotstatements/>.

**Chen M., Blankenship R.E. 2011.** Expanding the solar spectrum used by photosynthesis. *Trends in Plant Science*. 16, p427-431.

**Chloé B. 2011.** Les colorants artificiels dans les denrées alimentaires destinées aux enfants. *La chimie au quotidien*. p 6.

**Clydesdale F.M. 1993.** Color as a factor in food choice. *Critical reviews in food science and nutrition*. 33, p83-101.

**CNESST (Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail), 1934.** prévention, répertoire toxicologique, fiche complète pour Tartrazine, variable à: <https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx>.

**Dawood S., Sen T.K. 2014.** Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*. 104, p1-11.

**Delgado-Vargas F., Jiménez A.R., Paredes-Lo'pez O. 2000.** Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains – characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 40, p173–289.



**Denat F. 2010.** Chromatographie. Cours. *ICMUB UMR-Dijon*, France. p54.

**Derache R. 1975.** Colorants alimentaires. *Médecine et Nutrition* XI. 2, p131-134.

**Dettmer K., Aronov P.A., Hammock B.D. 2007.** Mass spectrometry-based metabolomics. *Mass Spectrometry Reviews*. 26, p51-78.

**Dikshit R., Tallapragada P. 2018.** Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes. Chapter 3: Comparative Study of Natural and Artificial Flavoring Agents and Dyes. *Handbook of Food Bioengineering*, *ACADEMIC PRESS*. p83-111.

**Directive 2004/10/CE, 2004.** du Parlement européen et du Conseil du 11 février 2004 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à l'application des principes de bonne pratiques de laboratoire' *EUR-Lex*, [PDF], 11 février [consulté le 13.11.2017]. Disponible à l'adresse: [http://ansm.sante.fr/var/ansm\\_site/storage/original/application/565199037bec9ae1fca34d47f6411fd7.pdf](http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/565199037bec9ae1fca34d47f6411fd7.pdf).

**Downham A., Collins P. 2000.** Colouring our foods in the last and the next millennium. *International Journal of Food Science and Technology*. 35, p5-22.

**Duclos, 1989.** La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers. 1<sup>er</sup> Ed Découverte centre national des lettres «*Sciences et Sociétés* », Paris. 308p.

**D.P.E.C (Directive du Parlement Européen et du Conseil (94/34/CE)). 1994.** modifiant la directive (89/107/CEE), relative au rapprochement des législations des États membres concernant les additifs pouvant être employés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine. *Législation communautaire en vigueur- Actes modifiés: 389L0107, Journal officiel n° L 237, p0001-0002*.

**Eder R. 2000.** Pigments. In: Nollet, L.M.L. (Ed.), *Food Analysis by HPLC*, second ed. revised. Marcel Dekker, Inc. New York, p825-880.

**EFSA (European Food Safety Authority), 2008.** Assessment of the results of the study by McCann et al. (2007), on the effect of some colours and sodium benzoate on children's behaviour – Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). *EFSA Journal*. 660, p1-53.

**EFSA (European Food Safety Authority), 2010.** 'Scientific opinion on the re-evaluation of green S (E 142) as a food additive'. *EFSA Journal*. 8, p1851.

**EFSA ANS Panel, 2010.** 'Scientific Opinion on the re-evaluation of brilliant black BN (E 151) as a food additive'. *EFSA Journal*. 8, p1540.

**EFSA (European Food Safety Authority), 2012.** Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), Scientific Opinion on the reevaluation of vegetable carbon (E 153) as a food additive. *EFSA Journal*. 10, p2592.

**EFSA (European Food Safety Authority), 2018.** European Food Safety Authority. Available online: <http://www.efsa.europa.eu> (accessed on 15 September 2018).

**El-Allaoui A., Rhazi Filali F., Oumokhtar B., Ibijbijen J. 2011.** Evaluation de la toxicité aigue du colorant (RhodamineB) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc. *Science Lib, Editions Mersenne*. 3, p2111-4706.

**Esatbeyoglu T., Huebble P., Ernst I.M.A., Chin D., Wagner A.E., Rimbach G. 2012.** Curcumin– from molecule to biological function. *Angewandte Chemie International Edition*. 51, p 5308-5332.

**EUCC (European Commission and the Council, 2008.** Regulation (EC) No. 1333/2008 – regulation on food additives, annex I, point 2. Off. J. Eur. Union L354, 16.

**EUFIC (European Food Information Council), 2006.** Les additifs alimentaires ; les notions de bases.

**Feng F., Zhao Y., Yong W., Sun L., Jiang G., Chu X. 2011.** Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 879, p1813-1818.

**FCF, 2012.** Vert solide, variable à: [www.additifs-alimentaires.net/E143](http://www.additifs-alimentaires.net/E143).

**FDA, 2011.** 21CFR73.85 (caramel) in code of federal regulation title 21 – food and drugs revised as of April 1, 2011.

**Francis F.J. 1999.** Colorants. *Eagan Press*, St Paul, Minnesota. USA. 142p.

**Gallen C., Pla J. 2013.** Allergie et intolérance aux additifs alimentaires. *Revue française d'allergologie*. 53, p9-18.

**Ghoneim M.M., El-Desoky H.S., Abdel-Galeil M.M. 2011.** Voltammetry of naltrexone in commercial formulation and human body fluids: Quantification and pharmacokinetic studies. *Bioelectrochemistry*. 81, p65-73.

**Goel A., Kunnumakkara A.B., Aggarwal B.B. 2008.** Curcumin as “Curecumin”: from kitchen to clinic. *Biochemical pharmacology*. 75, p787-809.

**Gosetti F., Frascarolo P., Mazzucco E., Gianotti V., Bottaro M., Gennaro M.C. 2008.** Photodegradation of E110 and E122 dyes in a commercial aperitif. A high performance liquid

chromatography–diode array–tandem mass spectrometry study. *Journal of chromatography A*. 1202, p58-63.

**Gosetti F., Bolfi B., Mazzucco E., Manfredi M., Robotti E., Marengo E. 2018.** Chapitre 8: LC–MS/MS Approach for the Identification of Unknown Degradation Products of Dyes in Beverage, in Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes. Edition *Elsevier Ltd.* p229-260.

**Gouget C. 2011.** Additifs alimentaires: danger - le guide indispensable pour ne plus vous empoisonner. *Edition Chariot d'Or*, p31-95.

**Grosse Y., Baan R., Secretan-Lauby B., El Ghissassi F., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Islami F., Galichet L., Straif K. 2011.** Carcinogenicity of chemicals in industrial and consumer products, food contaminants and flavourings, and water chlorination byproducts. *Lancet Oncology*. 12, p328-329.

**Harborne J.B. 1988.** Introduction to Ecological Biochemistry, 3<sup>rd</sup> Ed. *Academic Press*, London. 356p.

**Heydarizadeh P., Poirier I., Loizeau D., Ulmann L., Mimouni V., Schoefs B., Bertrand M. 2013.** Plastids of marine phytoplankton produce bioactive pigments and lipids. *Marine Drugs*. 11, p3425-3471.

**Hodge J.F. 1953.** Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1, p928-943.

**Houben G.F., Penninks A.H. 1994.** Review article Immunotoxicity of the Colour III; A review on safety evaluation colour additive Caramel complicated issues in the of a food additive. *Toxicology*. 91, p289-302.

**<https://docplayer.fr/4773530-3-5-les-colorants-alimentaires.html>**

**Iammarino M., Mentanab A., Centonzeb D., Palermob C., Mangiacottia M., Eugenio Chiaravallea A. 2019.** Chromatographic determination of 12 dyes in meat products by HPLC-UV-DIODE array detection. *Methods X*. 6, p856-861.

**Issa N. 2009.** Etude de l'oxydation de différents composés phénoliques par la laccase de *Myceliophthora thermophila* : application à la fonctionnalisation du chitosane, Thèse en Doctorat, Procèdes Biotechnologiques et Alimentaires, université de lorraine. 312p.

**Jacquot M., Fagot P., Voilley A. 2011.** La couleur des aliments : de la théorie à la pratique, *Edition Lavoisier*. 512p.

**James C.S. 1995.** Analytical Chemistry of Foods. Springer Science + Business Media Dordrecht, Originally published by Chapman & Hall, First edition.

**J.O.U.E (Journal officiel de l'Union Européenne), 2011.** Règlement (UE) No 1129/2011 de la commission du 11 novembre 2011.

**Kamal A.H., El-Malla S.F., Hammad S.F. 2016.** A review on UV spectrophotometric methods for simultaneous multicomponent analysis, *European journal of pharmaceutical and medical research.* 3, p 348-360.

**Kartsova L.A., Alekseeva A.V., Khmel'nitskii I.K., Komissarchik S.M., Nyanikova G.G., Berezkin V.G. 2009.** Electromigration Methods in the Determination of Synthetic Food Dyes. *Journal of Analytical Chemistry.* 64, p 1264-1269.

**Khanavi M., Hajimahmoodi M., Ranjbar A.M., Oveisi M.R., Ardekani M.R.S., Mogaddam G. 2012.** Development of a Green Chromatographic Method for Simultaneous Determination of Food Colorants. *Food analytical methods.* 5, p408-415.

**Kobylewski S., Jacobson M. F. 2012.** Toxicology of food dyes. *International Journal of Occupational and Environmental Health.* 18, p220-246.

**Kucharska M., Grabka J. 2010.** A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta.* 80, p1045-1051.

**Lehto S., Buchweitz M., Klimm A., Straßburger R., Bechtold C., Ulberth F. 2017.** Comparison of food colour regulations in the EU and the US: A review of current provisions. *Food Additives and Contaminants A.* 34, p335–355.

**Le Jeune H., Joubert Y., Vilaume C., Fleurence J. 2003.** Propriétés et intérêt biotechnologique d'un pigment algal : la R-phycoérythrine. *Biofutur.* 236, p34-38.

**Lemoine A., Tounian P. 2018.** Mise au point Allergie aux colorants alimentaires : une pathologie à évoquer avec parcimonie. *Food-dye allergy: A pathology to be evoked sparingly. Revue française d'allergologie.* 58, p506-512.

**Maes M. 1999.** Les résidus industriels. Edition EMETED, Paris.

**Maheswari G., Shantha kumari K., Abdul Rahaman S., Revathi S., Neeharika M. 2013.** A review on lc-ms/ms in bioanalytical studies. *World journal of pharmaceutical research.* 2, p2754-2780.

**Mapari A.S., Thrane U., Meyer A.S. 2010.** Fungal polyketide azaphilone pigments as future natural food colorants? *Trends in Biotechnology.* 28, p300-307.

- Martins N., Roriz C.L., Morales P., Barros L., Ferreira I.C. 2016.** Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to en-sure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in Food Science and Technology*. 52, p1–15.
- Merken H.M., Beecher G.R. 2000.** Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, p577-599.
- McCann D., Barrett A., Cooper A., Crumpler D., Dalen L., Grimshaw K., Kitchin E., Lok K., Porteous L., Prince E., Sonuga-Barke E., Warner J.O., Stevenson J. 2007.** Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*. 370, p 1560-1567.
- Moneret Vautrin D.A, Aubert B. 1977.** Le risque de sensibilisation aux colorants alimentaires et pharmaceutiques, Editions Masson, p 8 à 13, 110 à 118.
- Moon J.K., Shibamoto T. 2011.** Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in Maillard reaction systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59, p615-618.
- Mortensen A. 2006.** Carotenoids and other pigments as natural colorants. *Pure Applied Chemistry*. 78, p 1477-1491.
- Ni Y., Wang Y., Kokot S. 2009.** Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics. *Talanta*. 78, p432–441.
- Ntrallou K., Gika H., Tsochatzis E. 2020.** Review Analytical and Sample Preparation Techniques for the Determination of Food Colorants in Food Matrices. *Foods*. 58, p1-24.
- Oliveira D.F.M., Batista P.S., Muller Jr P.S., Velani V., Franca M.D., de Souza D.R., Machado A.E.H. 2011.** Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye ponceau 4R. *Dyes Pigments*. 92, p563-572.
- Oplatowska-Stachowiak M., Elliott C.T. 2017.** Food colors: Existing and emerging food safety concerns. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 57, p524–548.
- Paramasivam M., Poi R., Banerjee H., Bandyopadhyay A. 2009.** High-performance thin layer chromatographic method for quantitative determination of curcuminoids in Curcuma longa germplasm. *Food chemistry*. 113, p640-644.
- Peica N., Pavel I., Cinta Pinzaru S., Rastogi V.K., Kiefer W. 2005.** Vibrational characterization of E102 food additive by Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy and theoretical studies. *Journal of Raman Spectroscopy*. 36, p657-666.

- Peters F.T., Samyn N., Wahl M., Kraemer T., De Boeck G., Maurer H.H. 2003.** Concentrations and ratios of amphetamine, methamphetamine, MDA, MDMA, and MDEA enantiomers determined in plasma samples from clinical toxicology and driving under the influence of drugs cases by GC-NICIMS. *Journal of Analytical Toxicology*. 27, p552-559.
- Poulsen H.E., Loft S., Wassermann K. 1993.** Cancer risk related to genetic polymorphisms in carcinogen metabolism and DNA repair. *Journal of Pharmacology and Toxicology*. 72, p93-103.
- Pfander H., Witter F. 1975.** Carotenoid glycosides. 2. Carotenoid content of safran. *Helvetica Chimica Acta*. 58, p1608-1620.
- Pfister S., Meyer P., Steck A., Pfander H. 1996.** Isolation and structure elucidation of carotenoid-glycosyl esters in gardenia fruits (*Gardenia jasminoides* Ellis) and saffron (*Crocus sativus* Linne). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44, p2612-2615.
- Pavokovic D., Krsnik-Rasol M. 2011.** Complex biochemistry and biotechnological production of betalains. *Food Technology and Biotechnology*. 49, p145-155.
- Rancé F. 2013.** Additifs, colorants, conservateurs. *Allergienet.com*. Variable in <https://www.allergienet.com/conservateurs-allergie/>.
- Resagro, 2014.** Les colorants alimentaires. 20203 casablanca. [www.resagro.com/directives](http://www.resagro.com/directives).
- Reynal B., Multon J.L. 2009.** Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires, 4<sup>ème</sup> édition Lavoisier, TEC et DOC, Paris. 736 p.
- Règlement CE N°1333/2008.** Du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). JOL 354. réf. 32. p1-16
- Rudwan1 E.H., Mohammed A.B.W.E., Saeed A.E.M. 2017.** UV Derivative Spectrophotometric Method for Determination of Bisoprolol Fumarate in Bulk and Tablet Formulation. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. 14, p1-7.
- Saag K. 1982.** Determination of food colourants. In: Macrae, R. (Ed.), HPLC in Food Analysis. Food Science and Technology Monographs. Academic Press, London, p264-267.
- Sabatino L., Scordino, M., Gargano, M., Lazzaro, F., Borzi, M.A., Traulo, P., Gagliano, G. 2012.** Aminocarminic acid in E120-labelled food additives and beverages. *Food Additives and Contaminants: Part B*. 5, p295-300.
- Saibaba1 S.V., Sathish Kumar M., Shanmuga Pandiyan P. 2016.** mini review on LC/MS techniques. *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*. 5, p 2381-2395.



- Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A. 2011.** Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. 280, p1-13.
- Sarada R., Manoj G.P., Ravishankar G.A. 1999.** Cyanin from *Spirulina* sp.: influence of processing of biomass on phycocyanin yield, analysis of efficacy of extraction methods and stability studies on phycocyanin. *Process. Biochemistry*. 34, p795-801.
- Scheer H. 1996.** Tetrapyrroles in photosynthesis. In: Schoefs, B., Franck, F., Aghion, J. (Eds.), *Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology of Photosynthesis. Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. 65, p310-321.
- Schoefs B. 2002.** Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. *Trends in Food Science and Technology*. 13, p361-371.
- Schoefs B. 2003.** Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Part II. A case by case. *Trends in Analytical Chemistry*. 22, p335-339.
- Schoefs B. 2005.** Plant pigments: properties, analysis, degradation. *Advances in food and nutrition research*. 49, p41-91.
- Schoefs B. 2012.** Chapter 30: Chlorophylls, chlorophyll-related molecules, and open-chain tetrapyrroles. In: Nollet, L.M.L., Toldra, F. (Eds.), *Handbook of Analysis of Active Compounds in Functional Foods. CRC Press, Boca Raton*. p665-685.
- Schoenthaler S.J., Bier I.D., Young K., Nichols D., Jansenns S. 2000.** The effect of vitamin-mineral supplementation on the intelligence of American schoolchildren: a randomized, double-blind placebo-controlled trial. *Journal of Alternative and Complementary Medicine*. 6, p19-29.
- Scotter M.J. 2011a.** Methods for the determination of EU-permitted added natural colours in foods: a review. *Food additives & contaminants. Part A*. 28, p527-596.
- Scotter M.J. 2011b.** Emerging and persistent issues with artificial colours: natural colour additives as alternatives to synthetic colours in food and drink. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*. 3, p28-39.
- Scotter M.J. 2015.** Chapter 6: Methods of analysis for food colour additive quality and safety assessment. The Food and Environment Research Agency, York, United Kingdom. In book: *Colour additives for foods and beverages 1<sup>er</sup> Edition: Elsevier*. p131-188
- Sengar G., Sharma H.K. 2014.** Food caramels: a review. *Journal of Food Science and Technology*. 51, p1686-1696.

**Sigurdson G.T., Tang P., Giusti M.M. 2017.** Natural colorants: food colorants from natural sources. *Annual Review of Food Science and Technology*. 8, p261–280.

**Simmonds M.S.J. 2003.** Flavonoid-insect interactions. Recent advances in our knowledge. *Phytochemistry*. 64, p21-30.

**Snehalatha M., Ravikumara C., Hubert Joea I., Sekarb N., Jayakumar V.S. 2009.** Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine. *Spectrochimica Acta Part A*.72, p654-662.

**Sobotka T.J. 2010.** Overview and Evaluation of Proposed Association Between Artificial Food Colors and Attention Deficit Hyperactivity Disorders (ADHD) and Problem Behaviors in Children. *USFDA Food Advisory Committee Meeting Materials - Interim Toxicology Review Memorandum*, Attachment 4 : Overview and Evaluation, p1-44.

**Solymosi K., Latruffe N., Morant-Manceau A., Schoefs B. 2015.** chapitre 1: Food colour additives of natural origin, In book: Colour additives for foods and beverages 1<sup>er</sup> Edition: Elsevier. Publisher: Woodhead Publishing. p3-34.

**Stintzing F.C., Schrieber A., Carle R. 2002.** Identification of betalains from yellow beet (*Beta vulgaris* L.) and cactus (*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.) by chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50, p2302-2307.

**Strac D., Vogt T., Schliemann W. 2003.** Recent advances in betalain research. *Phytochemistry*. 62, p247-269.

**Sun Y., Liao X., Wang Z., Hu X., Chen F. 2007.** Optimization of microwave-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanin of extracts using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *European Food Research and Technology*. 225, p511-523.

**Tap J. 2004.** Colorant rouge, [julientap.free.fr/travail\\_fichiers/colorants\\_rouges](http://julientap.free.fr/travail_fichiers/colorants_rouges), p27.

**Thiam A., Sirés I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E. 2015.** Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. *Separation and Purification Technology*. 140, p 43-52.

**Tonnesen H.H., Karlsen J. 1985.** Studies on curcumin and curcuminoids. VI. Kinetics of curcumin degradation in aqueous solution. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*. 180, p402-404.

**Wang H., Liu Y., Gao X., Carter C.L., Liu Z.R. 2007.** The recombinant b-subunit of C-phycocyanin inhibits cell proliferation and induces apoptosis. *Cancer Letters*. 247, p150-158.



[www.efsa.europa.eu /fr/ topics / topic /food-colours](http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/food-colours). Scientific topic: Colorants alimentaires | Autorité européenne de EFSA.

**Weghe P.V. 2012.** Les additifs alimentaires (Nutraceutique-L3). *UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes Equipe Produits Naturels, Synthèses et Chimie Médicinale*, p1-47.

**Wrolstad R.E., Culver C.A. 2012.** Alternatives to those artificial FDC food colorants. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 3, p59-77.

**Zou T., He P., Yasen A., Li Z. 2013.** Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass detectors. *Food chemistry.* 138, p1742-1748.

**CHAPITRE II :**  
***TRAITEMENT DES***  
***COLORANTS***

## II.1. Introduction

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques de dépollution des effluents chargés en colorants. Ces techniques peuvent être biologiques (aérobie et anaérobie) et/ou physico-chimiques tels que : la coagulation-floculation, les techniques membranaires, l'échange d'ions les procédés classiques d'oxydation par des oxydants chimiques tels que : NaOCl, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les procédés d'oxydation avancée (Fenton, Photo-fenton, photocatalyse etc.) ainsi que l'électrocoagulation et l'adsorption, objets de cette étude. Pour plus de compréhension, ces deux dernières techniques seront détaillées davantage.

## II.2. Bref aperçu sur les procédés de traitement des colorants

### II.2.1. Procédés Biologiques

Le traitement biologique est une méthode relativement économique par rapport à d'autres processus physiques et chimiques pour l'élimination de composés organiques comme les colorants de l'environnement notamment aquatique (Oller et al., 2011 ; Igerslev et al, 2001; Drillia et al, 2005). Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un ou plusieurs composés ayant une structure différente du produit initial. La pollution est souvent caractérisée par des mesures de la DBO et de la DCO. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: en aérobie en présence d'oxygène et en anaérobie où les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène (Zhenhu et al., 2010 ; Lemlikchi., 2012).

#### II.2.1.1. Traitement aérobie

C'est un traitement biologique usant de micro-organismes, en présence d'oxygène. Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés à cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. 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 (Sanir et Banerjee., 1999). De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants

acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants (Hitz et al., 1978 ; Lin et al., 2002) et la diminution de la coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant.

#### II.2.1.2. *Traitement anaérobie*

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone et la fermentation du méthane, processus au cours duquel des souches bactériennes correctement sélectionnées convertissent les déchets organiques contenus dans les eaux usées en biogaz (méthane et CO<sub>2</sub>) (Amani et al., 2010; Park et al., 2001 ; Zajda et Aleksander-Kwaterczak., 2019). Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée (Weber et Wolfe., 1987). Ce traitement en anérobiose est utilisé dans les stations d'épuration des eaux, il permet de produire des quantités importantes de méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. Par-contre la formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature (Meinck et al., 1977; Carliell et al., 1995 ; Bromley-Challenor et al., 2000 ; Chen et al., 2003).

#### II.2.2 *Procédés physico-chimiques*

Les procédés physico-chimiques de traitement des composés organiques y compris les colorants, sont nombreux, ils peuvent être chimiques, électrochimiques, utilisés seuls ou couplés. Ci- dessous il est donné un bref aperçu sur les techniques les plus usitées avec plus de détails sur les procédés d'électrocoagulation et d'adsorption étudiés.

##### II.2.2.1. *Procédés d'Oxydation Avancée (POA)*

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques (Ozcan et al., 2008). Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules organiques ou de colorants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O au moyen d'oxydants chimiques (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Persulfate etc.), en présence ou pas de lumière solaire ou UV, de catalyseurs (photocatalyse), mais aussi de procédés Fenton chimique, photochimique et électrochimique etc. (Josef, 2009).

- **Procédés chimiques d'oxydation**

Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

-**NaOCl**: représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées (Slokar et Le Marechal., 1998). Il attaque en particulier la fonction amine des colorants, enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme (Montiel, 1980).

-**O<sub>2</sub>**: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi (Hammami, 2008).

-**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: 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 (Hammami, 2008).

-**O<sub>3</sub>**: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Cependant l'ozonation est surtout adaptée pour la dégradation des colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites, tout en aboutissant à une réduction de la coloration de l'effluent (Slokar et Le Marechal., 1998). Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

- **Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton**

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes (Slokar et Le Marechal., 1998).

- **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Le traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques (Robinson et al., 2001).

- **Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles (Robinson et al., 2001 ; Josef, 2009). On peut citer la Peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ ); Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- $H_2O_2$ ) et Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ( $TiO_2/UV/H_2O_2$ ).

### II.2.2.2. *Coagulation/Floculation*

Ce traitement permet d'éliminer les matières en suspension et les particules colloïdales qui n'ont pas tendance à s'agglomérer naturellement à cause de la répulsion entre les particules portant la même charge (Zajda et Aleksander-Kwaterczak., 2019). Cette technique est basée sur la déstabilisation des particules colloïdales après l'ajout d'un ou plusieurs réactifs chimiques (coagulants). Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de réactifs chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires (Bhargava, 2016). Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique Aluminium ou Fer trivalent qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes (Kabdsali et al., 2000). Ces derniers s'adsorbent à la surface des colloïdes grâce à des interactions électrostatiques entraînant leur déstabilisation et leur agglomération sous forme de micro-floes. Le pontage de ces micro-floes, grâce à un adjuvant de floculation (polymères naturels, minéraux ou de synthèse), conduit à la formation de floes plus denses, volumineux et surtout facilement séparables par flottation ou décantation (Nazih et Shammas., 2005). Il est généralement recommandé de contrôler la concentration de floeculant dans la solution. Une surdose du floeculant ionique peut provoquer une inversion de charge et une restabilisation des particules colloïdales (Gregory, 1981). Cependant, cette technique utilisée seule ne suffit pas toujours à réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants (Abdelhalim et al., 2003).

### II.2.2.3. *Techniques membranaires*

Les techniques membranaires ont pour principe la séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur

solubilité, de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... (Cheremisinoff, 2002 ; Avlonitis et al., 2008). Les membranes sont des filtres extrêmement fins capables de filtrer l'eau et par conséquent d'éliminer les contaminants existants. Leur utilisation dans l'élimination des colorants permet d'obtenir des concentrations assez réduites de ces éléments. Les inconvénients de cette technique est qu'elle soit très onéreuse et emploie des moyens importants d'opération de maintenance, outre la nécessité de reminéralisation de l'eau après le traitement (Ciardelli et al., 2001). On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration.

-**La microfiltration** est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve (insoluble dans l'eau). Foorginezhad et Zerafat., 2017, ont étudié la microfiltration des colorants cationiques en utilisant des membranes de nano-argile.

-**L'ultrafiltration** est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode de coagulation/floculation (Kim et al., 2007). Les performances des systèmes à base de membranes céramiques dépendent des propriétés de séparation et de perméation de la membrane ainsi que de son intégrité mécanique. Cette technique a été proposée pour l'élimination des colorants anioniques, la transformation des aliments, le dessalement des eaux usées textiles et pour la récupération des colorants, et des minéraux (Mancinelli et Hallé., 2015 ; Ma et al., 2017).

- **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 grâce à une « membrane écran » (Hofstadler, 1994 ; Aouni et al., 2012).

-**L'osmose inverse** est la technique la plus répandue en relation avec son efficacité vis-à-vis de la rétention de matières colorantes (Marcucci et al., 2001).

**II.2.2.4. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Il est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques (Robinson et al., 2001; Chua et al., 2005). Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique (Kumar et Bandyopadhyay., 2006) ou par l'acide tartrique (Wong et al., 2003).

Les principaux avantages et inconvénients des procédés d'élimination des colorants cités précédemment sont répertoriés dans le **Tableau II.1**.



**Tableau II.1** : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants (USEPA, 1999 ; Mortula et al., 2011 ; Arifn eal., 2017).

Procédés	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Procédés biologiques</b>	Aérobie	-Approprié pour les colorants Insolubles, Décoloration partielle ou complète pour toutes les classes de colorants	-Spécifique à certains colorants, Décoloration variable, Grandes quantités de boues générées, Besoins énergétiques importants, Traitement coûteux
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction, Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Produits de dégradation inconnus, Beaucoup de produits toxiques non dégradés, Nécessite de grands réservoirs d'aération, phase d'acclimatation plus longue
<b>Oxydation Chimique</b>	Ozone	-Traitement de gros volumes, Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants azoïques, Appliqué à l'état gazeux: pas d'altération du volume	- Investissement et cout de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus
	Réactifs de Fenton	-Décoloration rapide et efficace, Opération simple, Efficace pour l'élimination des colorants résistant à la biodégradation	-Cout élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous-produits cancérigènes

<b>Coagulation/ Floculation</b>	Chaux, FeCl <sub>3</sub> , polyélectrolyte.	-Equipement simple, Décoloration relativement rapide, Réduction significative de la DCO	-Formation de boues, Adjonction de produits chimiques nécessaires, Fonctionnement onéreux, Coagulants non réutilisables, Réduction spécifique de la couleur, Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
<b>Techniques Membranaires</b>	Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration. Osmose inverse,	-Utilisation simple et rapide, Pas d'addition de produits chimiques, Faible consommation énergétique, Réduction de la couleur, Grands volumes traités	Investissement important, Sélectif, Encrassement rapide des membranes, Pré et post traitement Nécessaires
<b>Echange d'ions</b>		Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants, Régénération avec faible perte d'adsorbants	Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé, Application spécifique; pas efficace pour tous les colorants

### II.3. Bref aperçu sur les traitements étudiés

#### II.3.1. Procédé de traitement par électrocoagulation (EC)

##### II.3.1.1. Définition de l'EC

L'électrocoagulation (EC) est un processus de production in situ de coagulants en appliquant un courant électrique à travers des électrodes métalliques pour éliminer les polluants en suspension comme les métaux lourds, les molécules de colorant, la réduction de la DCO et pour le traitement des effluents de l'industrie de la galvanoplastie, des papeteries et des eaux usées en général etc... (Aswathy et al., 2016; Shaw et al., 2017; Barrera-Diaz et al., 2018). Cette méthode comprend trois étapes principales: génération d'agents coagulants (agents destabilisants qui provoquent la neutralisation de la charge en vue de la réduction des polluants), destabilisation des polluants et formation de floes (Heffron, 2015 ; Zailani et Zin., 2018). Initialement, les agents destabilisants (tels que les sels d'Al et de Fe) sont générés électrochimiquement à partir des électrodes sacrificielles (Barrera-Diaz et al., 2018; Zajda et Aleksander-Kwaterczak., 2019), et ces agents destabilisent le système colloïdal dans lequel des particules solides sont initialement présentes et forment des floes de particules qui peuvent être facilement séparables par flottation (Emamjomeh, 2006 ; Zailani et Zin., 2018). La flottation est améliorée par la formation de bulles de gaz durant l'électrolyse du solvant (eau) (Szpyrkowicz, 2005). Par conséquent, on peut dire que la méthode d'EC utilise les avantages de trois méthodes de traitement traditionnelles: la coagulation chimique traditionnelle, la flottation et l'électrochimie (Ville, 2016).

##### II.3.1.2. Principe du procédé d'EC

Le procédé d'EC est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (Fe ou Al) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) susceptibles de produire un coagulant en solution (Chaturvedi, 2013 ; Hashim et al., 2017b) et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées (Essadki et al., 2009; Mechelhoff et al., 2013). Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes (Thakur et Chauhan., 2018) qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). La **Fig II.1** présente le principe du procédé d'EC. Les anodes et les

cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement (Holt et al., 2005).

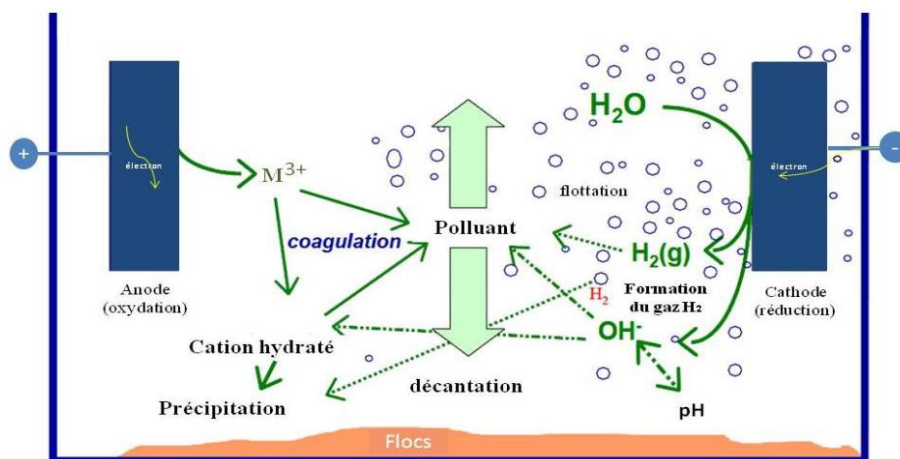


Figure II.1 Schéma du principe de l'EC (Zodi, 2012)

### II.3.1.3. Applications du procédé

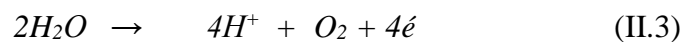
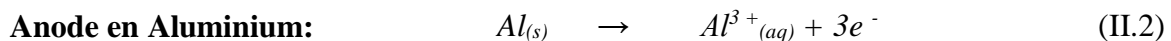
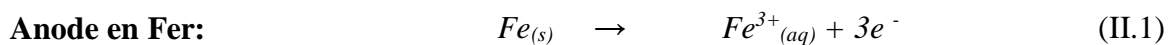
L'EC a largement été appliquée avec succès par différents auteurs pour le traitement d'effluents de natures diverses potables ou résiduaires. Ci-dessous quelques exemples d'applications anciens et récents de cette technique qui ont fait preuve d'efficacité dans le domaine de traitement des eaux. Ainsi, (Mameri et al., 1998) ont étudié l'élimination des ions fluorures dans les eaux du Sud Algérien par EC bipolaire en utilisant des électrodes en aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de 6,0 mg/L à moins de 0,8 mg/L enregistrant ainsi un taux d'abattement de l'ordre de 90 %. L'EC a été utilisée aussi pour l'élimination des nitrates (Savaş Koparal et Öğütveren, 2002) et des phosphates (Irdemez et al., 2006) retrouvés dans les eaux de surface et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation des eaux de surface. En eaux résiduaires de l'industrie de raffinage mécanique et chimique, il a été traité une DCO supérieure à 500 mg/L et une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/L. Avec l'emploi des électrodes en Fe et en Al, des taux de réduction de la pollution de l'ordre de 99% pour le cuivre et 75% pour la DCO, ont été réalisés (Lai et Lin., 2003). Des valeurs de DCO beaucoup plus importantes ont été éliminées en industries pharmaceutique (Zaied et al., 2020) des eaux de processus (Jing et al., 2020) etc.

En eaux résiduaires de l'industrie laitière, [Chezeau et al., 2019](#) ont confirmé que la combinaison des électrodes en Al et Fe a des avantages remarquables. Pour le traitement des margines ; l'élimination de la couleur noirâtre a été abordée avec succès par [Khoufi et al., 2007](#) ; [Hanafi et al., 2009](#) ont réussi à dégrader ces margines à des taux entre 96 et 99%. En fin le traitement par EC, a touché aussi aux eaux colorées et textiles. Par exemple [Balla et al., 2010](#) ont appliqué le procédé d'EC/flottation pour le traitement de colorants réactifs, dispersés et mélangés dans un réacteur externe à lit fluidisé alors que [Golder et al., 2005](#), ont utilisé l'EC seule pour éliminer le bleu de méthylène et le jaune éosine. Pour les eaux résiduaires du textile, beaucoup de travaux se rapportant à la technique de traitement par EC, ont été rapportés que ce soit en eaux simulées ([Zongo, et al., 2011](#)) ou réelles ([Aoudj et al., 2010](#)).

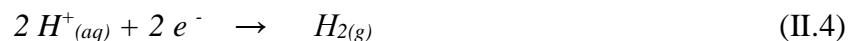
#### II.3.1.4. Différents types d'électrodes et réactions mises en jeu

Les électrodes les plus couramment utilisées en EC, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes qui présentent une valence élevée. Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en métal soumises à un courant continu ([Kim et al., 2002](#)) sont les suivantes:

A l'anode se produit l'oxydation et le passage du métal de l'état solide à l'état ionique selon la réaction (II.1) et (II.2). [Catonné, 1995](#) ; [Ghosh et al., 2008](#) précisent que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau à  $E^\circ = 1,23V$  selon la réaction (II.3):



A la cathode, l'électrolyse de l'eau se produit. Dans le cas d'un milieu acide, on a les réactions suivantes (II.4) et (II.5).

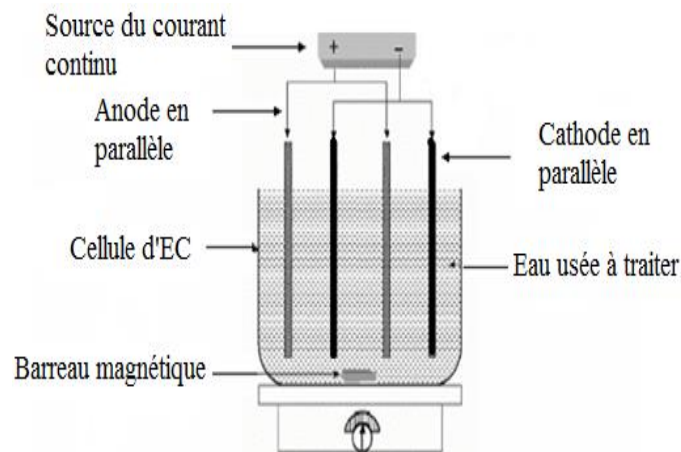


L'ensemble des ions  $Al^{3+}$  ou bien  $Fe^{3+}$  générés en solution s'hydratent puis réagissent avec l'eau pour former principalement les équations (II.6) et (II.7) ([Doggaz et al., 2018](#)).



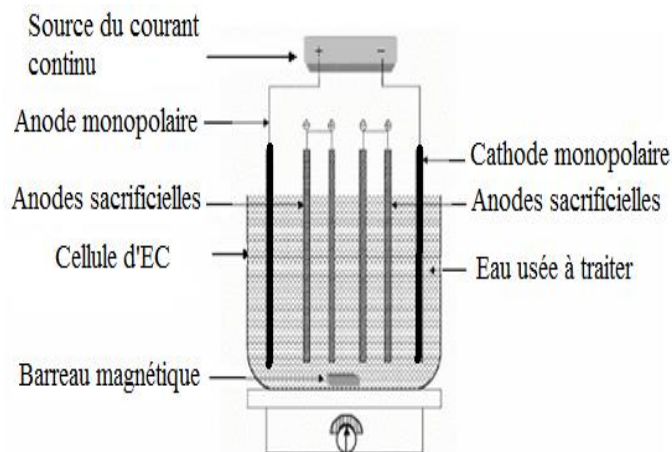
### II.3.1.5. Différents types de connexions

Différentes connexions entre électrodes peuvent être utilisées : mono-polaires en parallèle ou en série. La **Fig II.2**, donne un exemple de connexion en parallèle; le courant électrique est dans ce cas divisé entre toutes les électrodes en relation à la résistance d'une cellule individuelle.



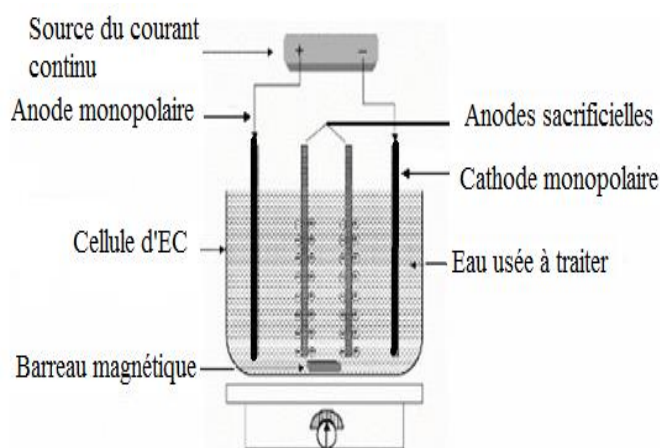
**Figure II.2.** Réacteur d'EC avec des électrodes monopolaires en connexion parallèle (Mollah et al., 2004)

Le dispositif d'EC mono-polaire en série (**Fig II.3**) montre que chaque paire d'électrodes sacrificielles est connectée intérieurement avec l'autre paire et il n'y a pas d'interconnexions avec les électrodes extérieures. Ce dispositif d'électrodes mono-polaires avec cellules en séries est similaire électriquement qu'à une simple cellule avec plusieurs électrodes et interconnexions. Dans le dispositif de cellules en série, une différence de potentiel élevée est nécessaire pour donner du courant au flux, car les cellules connectées en séries ont une grande résistance. Le même courant peut cependant passer à travers toutes les cellules.



**Figure II.3.** Réacteur d'EC avec des électrodes mono-polaires avec connexion en série  
(Mollah et al., 2004)

Quelques auteurs ont, cependant utilisés les électrodes bipolaires avec des cellules en parallèle. Dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre deux électrodes parallèles sans connexion électrique à l'extérieur (**Fig II.4**). Seulement deux électrodes monopolaires sont connectées à la source électrique sans interconnexions entre les électrodes sacrificielles. Ce dispositif de cellules procure un simple montage, qui facilite une maintenance aisée durant l'utilisation. Quand le courant électrique est passé à travers les deux électrodes, le côté neutre de la plaque conductrice peut être transformé au côté chargé, qui est en opposition de charge comparé au côté parallèle d'à côté. Dans ce cas les électrodes sacrificielles sont aussi montrées comme électrodes bipolaires.



**Figure II.4.** Réacteur d'EC avec des électrodes bipolaires en connexion parallèle  
(Mollah et al., 2004)

### II.3.1.6. Différents modes de circulation

En EC, plusieurs modes de circulation de l'effluent à traiter sont possibles à adopter. On peut citer :

- **Le système Batch** : consiste en un réacteur fonctionnant en système discontinu c'est-à-dire dans lequel l'effluent traité est évacué à la fin de l'opération. Il est utilisé dans les unités industrielles, dans lesquelles le volume à traiter est faible et à charge polluante élevée. L'inconvénient rencontré dans ce cas est d'après Catonne (Catonné, 1995), la passivation des électrodes induite par précipitation des hydroxydes sur les anodes si la convection est mal assurée.
- **Le système continu** : ou l'effluent traité circule dans le réacteur sous un débit assuré grâce à des pompes péristaltiques ou autres ; cette circulation peut être fixée ou variable.
- **Le système continu avec recirculation** : ou l'effluent traité est réintroduit dans le réacteur. Ayant été déjà flocculé, il favorise la bonne formation des floccs dans le réacteur. Ce mode est utilisé lorsque les volumes à traiter sont importants.

### II.3.1.7. Principales lois d'électrolyse

#### ➤ Loi de Faraday

Sous un courant et un temps d'électrolyse bien déterminés, l'anode sacrificielle est dissoute dans l'effluent à traiter. La perte de masse du métal sous forme ionique peut être évaluée selon la seconde. Loi de Faraday ou la conommation d'électrode (Koby et al., 2014 ; Vidal et al., 2016) qui est présentée dans l'équation (II.8).

$$m_{\text{théo}} = C_{\text{Métal}} = \frac{I \times \tau_{\text{react}} \times M}{Z \times F} \quad (\text{II.8})$$

**Avec m** : la masse du métal dissoute (g/L)

**$\tau_{\text{react}}$**  : temps d'électrolyse (s) pour un courant considéré

**I** : courant appliqué (A),

**M** : poids moléculaire de l'espèce considérée M (g/mol) (26,98 pour Al),

**F** : constante de Faraday (96485 C/mol),

**Z** : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée (3 pour Al).

L'équation (II.8) implique que la quantité de métal dissoute peut être directement ajustée simplement en modifiant le courant appliqué. Cela facilite l'automatisation de l'EC (Mollah et al., 2001 ; Sillanpää 2014). Cette relation suppose que les électrons échangés ont servi



uniquement à la réaction considérée. Une partie du courant imposé peut cependant être utilisée par des réactions secondaires, d'où la notion de rendement faradique. Toutefois, lorsqu'il s'agit d'utiliser des électrodes d'Al, la quantité d'aluminium mise en solution par électro-dissolution semble supérieure à celle estimée à l'aide de la loi de Faraday (Mameri et al., 1998 ; Cataldo Hernandez et al., 2012). Ces rendements sont de 10 à 20 % supérieurs aux calculs théoriques (Jiang et al., 2002 ; Vepsäläinen et al., 2012).

➤ **Rendement faradique et rendement énergétique**

A partir de la loi de Faraday, il est donc possible d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique :

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{masse expérimentale dissoute (g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} * 100\% \quad (\text{II.9})$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday, de même le rendement cathodique peut être exprimé par :

$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{masse expérimentale formée (g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} * 100\% \quad (\text{II.10})$$

Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour p électrodes, le système sous tension est constitué de (p-1) anodes (Jiang et al., 2002) et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

$$m = \left( \frac{I \times t \times M}{z \times F} \right) (p - 1) \quad (\text{II.11})$$

Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement Faradique ( $R_F$ ) anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égale à l'unité (Labanowski, 2004).

- Ce rendement  $R_F$  s'exprime simplement comme :

$$R_F = \frac{\text{quantité d'électricité nécessaire pour produire } nP \text{ moles de produit P}}{\text{quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

$$R_F = \frac{I_{\text{théorique}} \times t}{I_{\text{consommée}} \times t} \quad (\text{II.12})$$

Le rendement faradique très supérieur à l'unité peut s'expliquer par l'oxydation chimique de l'Al par les ions  $\text{OH}^-$  produits (Khemis et al., 2006 ; Picard et al., 2000) ou bien par la passivation de l'électrode d'aluminium en présence de  $\text{Cl}^-$  (Picard et al., 2000).

- Le rendement peut s'exprimer également en termes d'énergie comme suit :

$$R_F = \frac{\text{énergie minimale nécessaire pour produire } nP \text{ moles de produit P}}{\text{énergie réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

$$R_F = \frac{I_{\text{théorique}} \times E_{\text{eq}}}{I_{\text{consommée}} \times E_{\text{App}}} \quad (\text{II.13})$$

$E_{\text{eq}}$  : potentiel d'équilibre ( $E_{\text{eq}} = E_{\text{O}_{\text{anode}}} - E_{\text{O}_{\text{cathode}}}$ )

$E_{\text{O}}$ : les potentiels d'abandon des électrodes ( $i=0$ ).

$E_{\text{App}}$  : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport ( $E_{\text{Eq}}/E_{\text{App}}$ ) représentant le rendement des tensions (RT) (Bennajah, 2007). Le rendement énergétique peut être formulé aussi par :

$$R_E = R_F \times R_T \quad (\text{II.14})$$

Pour un rendement faradique donné, le rendement énergétique dépendra exclusivement de la chute du potentiel et plus particulièrement de la chute ohmique.

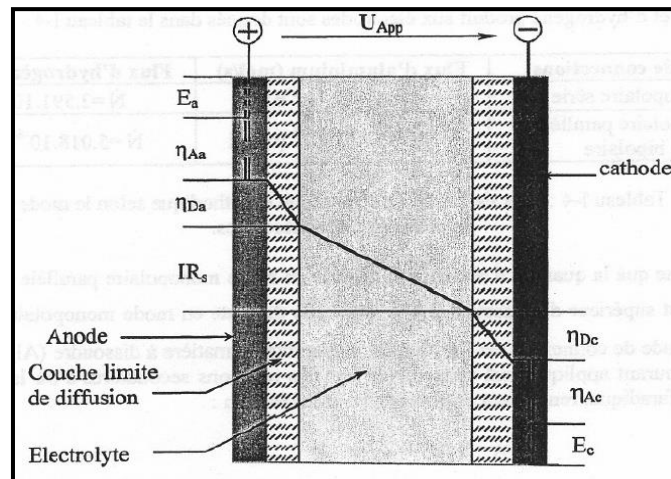
#### ➤ Tension à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse

La tension  $E_{\text{App}}$  de la cellule se décompose en différentes contributions: (Chen et al., 2002; Mouedhen et al., 2008).

1. Le potentiel d'équilibre réversible de l'anode,  $E_{\text{oa}}$ .
2. La surtension d'activation à l'anode  $\eta_{\text{Aa}}$ , qui est fonction de la densité de courant.

3. La surtension de diffusion à l'anode  $\eta_{Da}$ , est le résultat de la différence de concentration entre la surface de l'anode et l'électrolyte, due à la lenteur relative des phénomènes de diffusion - convection.
4. La chute ohmique dans la masse de la solution, qui transforme une partie de l'énergie électrique fournie en chaleur, par effet joule.
5. La surtension de diffusion à la cathode  $\eta_{Dc}$ , générée par le gradient de concentration au voisinage de la cathode.
6. La surtension d'activation  $\eta_{Ac}$ , de la réaction électrochimique se produisant à la cathode.
7. Le potentiel d'équilibre réversible de la cathode,  $E_{oc}$ .

La **Fig II.5** illustre la décomposition de la tension de la cellule électrochimique.



**Figure II.5 :** Décomposition de la tension de la cellule électrochimique (Khemis, 2005 ; Bennajah, 2007)

La tension appliquée aux bornes des électrodes est donnée par l'équation (II.15).

$$E_{App} = E_a - E_c + \eta_{Aa} + \eta_{Da} + |\eta_{Dc}| + |\eta_{Ac}| + R_s \cdot I \quad (\text{II.15})$$

Reproduite par (Chen et al., 2002) comme suit :

$$E_{App} = E_{eq} + \Sigma \eta + IR \quad (\text{II.16})$$

Avec

$E_{App}$  : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur (V),

$E_{eq}$  : potentiel d'équilibre (V),

$\Sigma\eta$  : Somme des surtensions anodiques et cathodiques (V),

$IR$  : chute ohmique (V).

Le terme  $E_{\text{équilibre}}$  représente le potentiel de réduction des demi-réactions à l'équilibre et le terme  $\eta$  représente la surtension en (V), il exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Ce potentiel peut être évalué à partir de l'équation de Nernst qui emploie les potentiels de réduction standard  $E^\circ$  de chacune des demi-réactions, la température de la solution et les concentrations des espèces chimiques présentes dans le système (Holt et al., 2002; Akbal et Camci, 2012).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_o}{C_R}\right) \quad (\text{II.17})$$

Avec

$E$  : potentiel de réduction à l'équilibre (volt),

$E^\circ$  : potentiel standard (volt),

$R$  : constante des gaz parfait (8,31 J/K.mol),

$T$  : température en Kelvin,

$F$  : constante de Faraday (96485 C/mol),

$n$  : nombre d'électrons transférés par les demi-réactions,

$C_o$  et  $C_R$  concentrations (mol/L) des formes oxydées et réduites du couple redox.

Le potentiel de réduction standard de chacune des demi-réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation est présenté dans le **Tableau II.2**. Lorsque les ions métalliques sont libérés à l'anode, les ions hydroxyde et l'hydrogène gazeux sont créés par hydrolyse à la cathode (Cataldo Hernández et al., 2012; Fernandes et al., 2014). L'évolution des ions hydroxyde à la cathode permet d'augmenter le pH global de la solution traitée (Mello Ferreira et al., 2013). Avec une tension appliquée plus élevée, des réactions secondaires ont également été observées, notamment l'hydrolyse à l'anode pour former de l'oxygène gazeux (Arroyo et al., 2009; Liu et al., 2010).

**Tableau II.2:** Potentiel de réduction standard des demi-réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation.

Réaction d'oxydo-réductions		$E_0$ (V)	
$\text{Al}_{(s)}$	$\rightarrow \text{Al}^{+3}_{(aq)} + 3e^-$	1,66	(II.18)
$4 \text{OH}^-_{(aq)}$	$\rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.4	(II.19)
$2\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 4 \text{H}^+_{(aq)} + \text{O}_2 + 4e^-$	-1.23	(II.20)
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\rightarrow 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	-0.83	(II.21)
$2 \text{H}^+_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0	(II.22)

La chute ohmique  $\mathbf{IR}$ , quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. Elle peut s'exprimer comme suit :

$$\mathbf{IR} = \frac{\mathbf{Id}}{\mathbf{Ak}} \quad (\text{II.23})$$

Avec

$\mathbf{I}$  : intensité imposée (A),

$\mathbf{d}$  : distance entre les électrodes (cm),

$\mathbf{A}$  : surface active de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),

$\mathbf{k}$  : conductivité de la solution (S/cm).

On peut réduire la chute ohmique soit en utilisant une surface plus importante des électrodes, soit on les rapprochant, ou bien en augmentant la conductivité de la solution (Daneshvar et al., 2007).

### II.3.1.8. Calculs de cout opérationnel : Consommations en métal et en énergie

#### ➤ Consommations énergétiques

La consommation d'énergie est l'un des paramètres les plus importants dans le traitement de l'eau et le calcul de coût opérationnel (Hanafi et al., 2009 ; Ozyonar et Karagozoglu., 2011). La consommation d'énergie des unités d'EC, dépend des quantités de courant électrique ainsi que de la tension appliquée à la cellule électrochimique (Emamjomeh, 2006 ; Un et al., 2013 ; Aljaberi et Mohammed., 2018). L'énergie consommée (CE en  $\text{kWh/m}^3$ ) est donnée par l'équation suivante (Eq II.24).

$$\mathbf{CE} = \frac{\mathbf{U} \times \mathbf{I} \times \mathbf{\tau}_{\text{react}}}{\mathbf{V}} \quad (\text{II.24})$$

Où :

$U$  est la tension (V),

$I$  est le courant électrique (A),

$\tau_{\text{react}}$  est le temps d'électrolyse (h),

$V$  est le volume de colorant à traiter (L),

#### ➤ Consommations d'électrode

La consommation d'électrode en métal ( $C_{\text{Métal}}$  en kg Métal/m<sup>3</sup>) pour éliminer les polluants organiques par EC, il a été calculé selon l'Eq II.8.

### II.3.1.9. Mécanismes d'EC

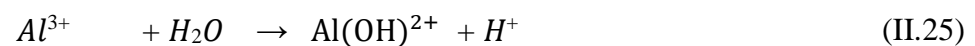
Il est présumé que les mécanismes d'EC sont similaires à ceux observés en coagulation/floculation chimique où il est question d'ajouter des sels métalliques contrairement à l'EC (Irdemez et al., 2006a).

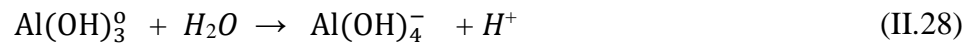
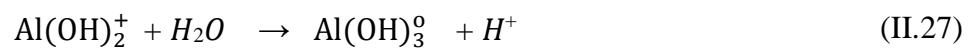
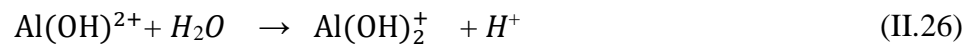
#### II.3.1.9.1. Coagulation par des cations métalliques et espèces chimiques

Les cations issus de l'anode réagissent systématiquement avec l'eau pour donner des complexes hydroxylés polymérisés solubles suivant le pH du milieu. Ces espèces jouent le rôle de coagulant permettant tout d'abord la déstabilisation des particules colloïdales à éliminer par compression de la double couche électrochimique, puis la floculation ou l'agrégation de celles-ci en floes (Essadki et al., 2008 ; Heffron., 2015).

#### ➤ Cas de l'aluminium étudié

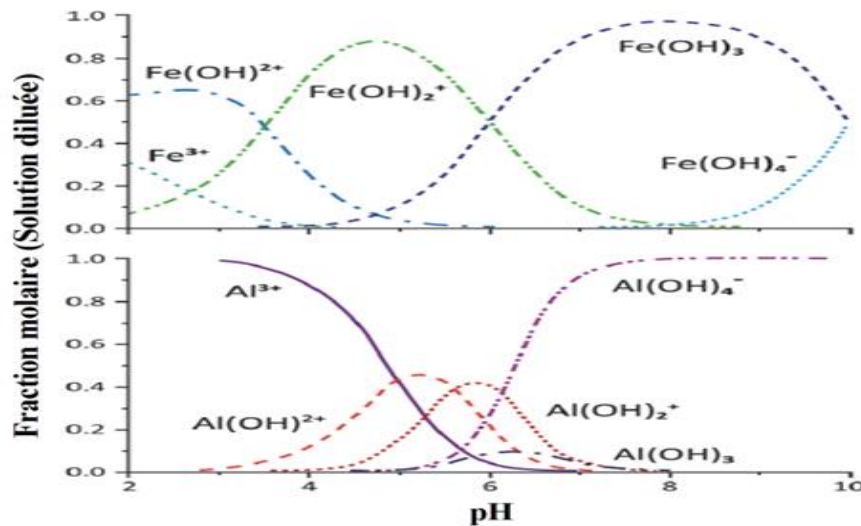
L'aluminium est utilisé le plus souvent sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent globalement des éléments ajoutés. L'aluminium en solution peut prendre plusieurs formes issues de la dissolution de l'anode qui sont en équilibre entre elles. Ainsi la spéciation des cations d'aluminium est essentielle à la compréhension de processus d'EC. Les ions hydroxyles proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En ne considérant que les espèces mononucléaires (Das et Nandi., 2019), les réactions d' $Al^{3+}$  sont résumées comme suit :





Le diagramme de distribution (**Fig II.6**) montre l'ampleur de l'hydrolyse, qui dépend de la concentration totale en métal et le pH. D'après la **Fig II.6**, on peut remarquer que :

- A  $\text{pH} < 3$ , Al est principalement sous la forme trivalente  $\text{Al}^{3+}$ , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ( $\text{pH} > 6$ ). La forme ionique  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$  apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% d'Al présent) vers un  $\text{pH} = 5$ .
- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est  $\text{Al(OH)}_3$  vers  $\text{pH} = 6,5$  (Vepsäläinen et al., 2012). La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8, cependant sa réaction avec les  $\text{OH}^-$  en solution, permet la formation de composés solubles tels que les cations  $[\text{Al(OH)}_2]^+$  et  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$ . L'ion  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  commence à se former vers un  $\text{pH} = 6$  et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d' $\text{Al(OH)}_3$  et de  $[\text{Al(OH)}_5]^{2-}$ .
- En milieu alcalin ( $\text{pH} > 11$ ), on trouve deux complexes anioniques  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  et  $[\text{Al(OH)}_5]^{2-}$  qui deviennent majoritaires à  $\text{pH} > 12$  (Gomes et al., 2007).



**Figure II.6.** Fractions molaires de produits d'hydrolyse dissous en équilibre avec des hydroxydes amorphes pour Fe (III) et Al (III) (Kuokkanen, 2016)

Par ailleurs, de nombreuses espèces se trouvent à des pH intermédiaires comme par exemples :

- Monomériques tels que:  $Al(OH)^{2+}$ ,  $[Al(OH)_2]^+$ ,  $[Al(OH)_4]^-$  (Yilmaz et al. 2005 ; Hashim et al., 2017).
- Polymériques tels que:  $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ ,  $[Al_2(OH)_2]^+$ ,  $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ ,  $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$ ,  $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ ,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ ,  $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$  (Ghosh et al., 2008; Das et Nandi., 2019).
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que  $Al(OH)_3$ ,  $Al_2O_3$  (Yilmaz et al. 2005 ; Hashim et al., 2017).
- Les polymères  $n Al(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n}$  (Can et al. 2006).

Tel que mentionné précédemment, les actions ou mécanismes de la coagulation, provoqués par la présence d'hydroxydes de métal en solution, s'articulent autour de la déstabilisation des substances polluantes (solubles, colloïdales et particulières) et de leur extirpation subséquente des eaux usées (Labanowski, 2004). Deux principaux mécanismes sont souvent cités mais pas les seuls:

- Neutralisation des charges et adsorption.
- Précipitation/emprisonnement.



- **Neutralisation des charges et adsorption**

Au contact des agents coagulants produits lors de l'oxydation électrochimique des anodes, il y a compression de la double couche électrique de chaque espèce polluante. Cette double couche diffuse, qui assure la stabilité de la particule en constituant une barrière à son agglomération, est grandement amenuisée. Il s'ensuit alors la neutralisation des charges des espèces polluantes par les contre-ions (hydroxydes d'aluminium) introduits dans le milieu aqueux. Ces contre-ions réduisent considérablement les forces de répulsion électrostatique entre deux particules de même charge à tel point que les forces d'attraction intermoléculaire de Van der Waals prévalent, provoquant de ce fait l'agglomération des particules solubles par adsorption directe sur des sites spécifiques ou interactions diverses. L'agglomération des particules et colloïdes polluants les uns aux autres, entraîne la formation d'agrégats qui peuvent être facilement retirés des eaux usées (Aguilar et al., 2002). L'EC se distingue ici du procédé classique de coagulation/floculation par l'induction d'un champ électrique qui amplifie le mouvement des particules de plus petites tailles, ce qui accroît davantage leurs chances d'être coagulées (Daneshvar et al., 2007).

- **Précipitation/Emprisonnement des particules**

Lorsqu'une certaine quantité d'aluminium est introduite en solution et que le maximum de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et de fer est alors atteint, il y a formation de précipités insolubles (Mello Ferreira et al., 2013 ; Van-Genuchten et al., 2014). Ces particules interagissent avec les polluants par adsorption. De plus, la formation non négligeable de précipités d'hydroxydes d'aluminium entraîne la formation de gros floccs, communément appelés "Sweep Floccs" (Fig II.7) créent un voile de boue qui emprisonne les particules polluantes particulières et colloïdales dans les floccs de précipités à l'image d'un filet de pêche qui capture des poissons (Yang, 2007 ; Arroyo et al., 2009).

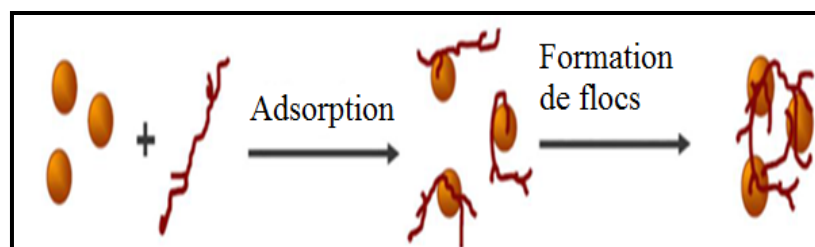
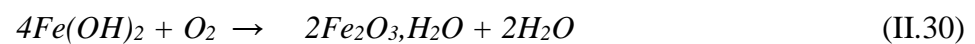
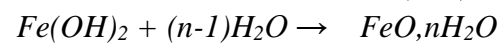
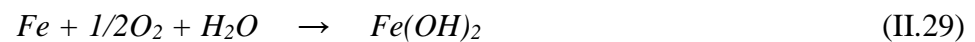


Figure II.7. Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Yang, 2007)

Les colloïdes, particules et ions chargés sont transportés par le champ entre les électrodes. Le mouvement électrophorétique des charges négatives à l'anode et des charges positives à la cathode aide à concentrer les espèces contaminantes et coagulantes pour un meilleur contact (Parga et al., 2005).

### ➤ Cas du Fer

La plupart des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par coulage et éventuellement trempe, ce qui leur confèrent une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone. Selon les différents stades d'oxydation, le Fe présente des couleurs différentes (Casillas et al., 2007a, 2007b ; Zodi, 2012):

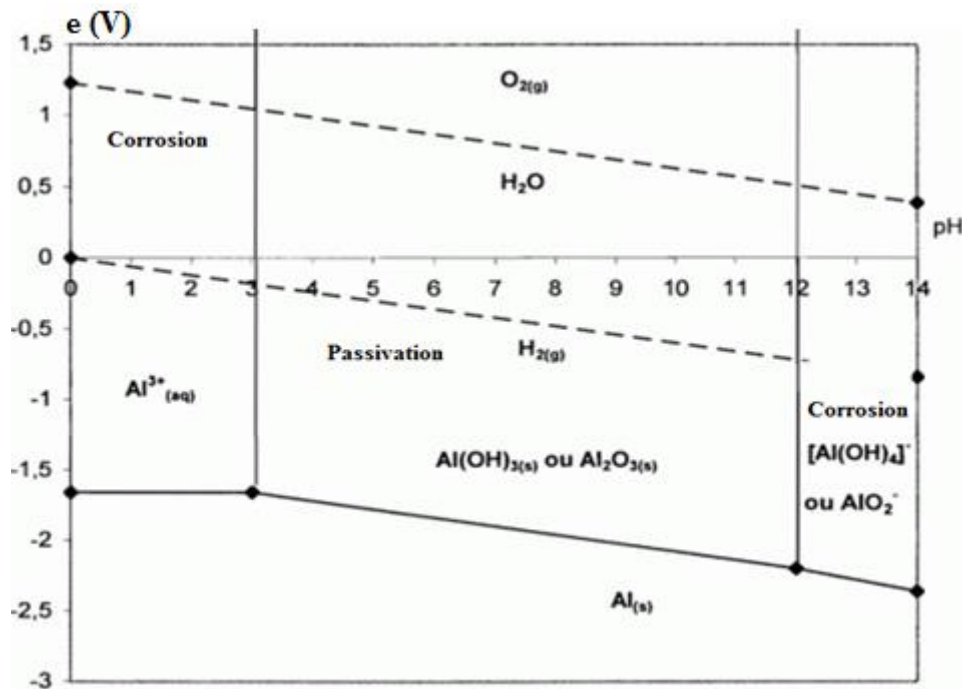


Nous avons ainsi les trois phases d'autoprotection du fer face à la corrosion. Certaines de ces réactions se déroulent pendant l'EC. La conversion du fer en ses différents oxydes dépend du pH (**Fig II.6**), de la composition de la solution en présence de l'oxydant, du taux d'oxydation et du degré d'hydratation. Une transformation analogue se produit avec les ions ferriques, par laquelle  $Fe^{3+}$  subit une hydrolyse pour former  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $[Fe(OH)_2]^+$ ,  $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$  (Gomes et al., 2007 ; Zongo 2009). Les espèces solubles dominantes dans la gamme de pH des eaux naturelles sont  $Fe(OH)^{2+}$  en dessous d'environ pH=8,  $Fe(OH)_3$  et  $Fe(OH)_4$  aqueux au dessus de pH= 8. En comparaison, les ions ferreux sont beaucoup plus solubles (Tanneru et Chellam, 2012; Dubrawski et Mohseni, 2013a). Les hydroxydes ferriques précipitent entre pH 6 et 9 (Mello Ferreira et al., 2013). L'hydroxyde de fer (III) est peu soluble près de pH=8 (Vepsäläinen et al., 2012). De même que pour l'aluminium, le fer possède plusieurs espèces intermédiaires dépendant du pH, on peut citer :  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $[Fe(OH)_2]^+$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $[Fe(OH)_4]^-$ ,  $[Fe(H_2O)]_6^{3+}$ ,  $FeO(OH)$ ,  $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$  et  $[Fe_2(OH)_4]^{2+}$  (Gomes et al., 2007 ; Solak et al., 2009).

### II.3.1.9.2. Diagramme E-pH de Pourbaix

- **Diagramme E-pH pour l'aluminium**

A un degré d'oxydation zéro de l'aluminium et en l'absence d'espèces chimiques pouvant former des complexes solubles ou de sels insolubles avec l'aluminium, le diagramme potentiel-pH de Pourbaix (**Fig II.8**), présente les domaines de stabilité des espèces : solides Al, hydraté  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine), anhydre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ; les espèces ioniques mettent en jeu  $\text{Al}^{3+}$  (cation aluminium) et  $\text{AlO}_2^-$  (ion aluminate).



**Figure II.8.** Diagramme de Pourbaix pour l'aluminium (Pourbaix, 1963)

La solubilité de l'alumine, oxyde amphotère, est minimale pour un pH entre 6 et 8. Elle est plus importante en milieu acide et en milieu basique. A des pH compris entre 3 et 9, on note l'existence du phénomène de passivation; l'alumine forme une couche protégeant les électrodes contre l'oxydation. Les domaines  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{AlO}_2^-$  correspondent à l'oxydation du métal sous forme d'espèces solubles. Le domaine Al correspond à l'immunité du métal. Porter l'aluminium à un potentiel compris dans ce domaine empêche son oxydation.

- **Diagramme E-pH du fer**

La **Fig II.9** montre un exemple de diagramme de Pourbaix pour le fer en milieu aqueux dans les conditions de température et de pression standard ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ). La cristallisation

du fer en solution varie considérablement avec les paramètres du réacteur et la matrice d'eau (Akbal et Camci., 2012; Van-Genuchten et al., 2014). Les espèces considérées ici sont : l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de  $10^{-6}$  mol/L. Ce diagramme met en évidence plusieurs domaines :

- Corrosion du métal: zones où le fer est soluble sous forme d'ions ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ )
- Immunité du métal: zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe) ;
- Passivation du métal: zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : région délimitée par les droites parallèles, en traits pointillés, (a) et (b).

Ce diagramme d'équilibre du système Fe/ $\text{H}_2\text{O}$  montre la formation d'oxydes stables à la surface du fer dans des solutions à pH fortement basique et permet de prédire les réactions de corrosion lorsque le pH est abaissé. Cependant, il faut bien noter qu'en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir des considérations cinétiques (Chakri, 2015).

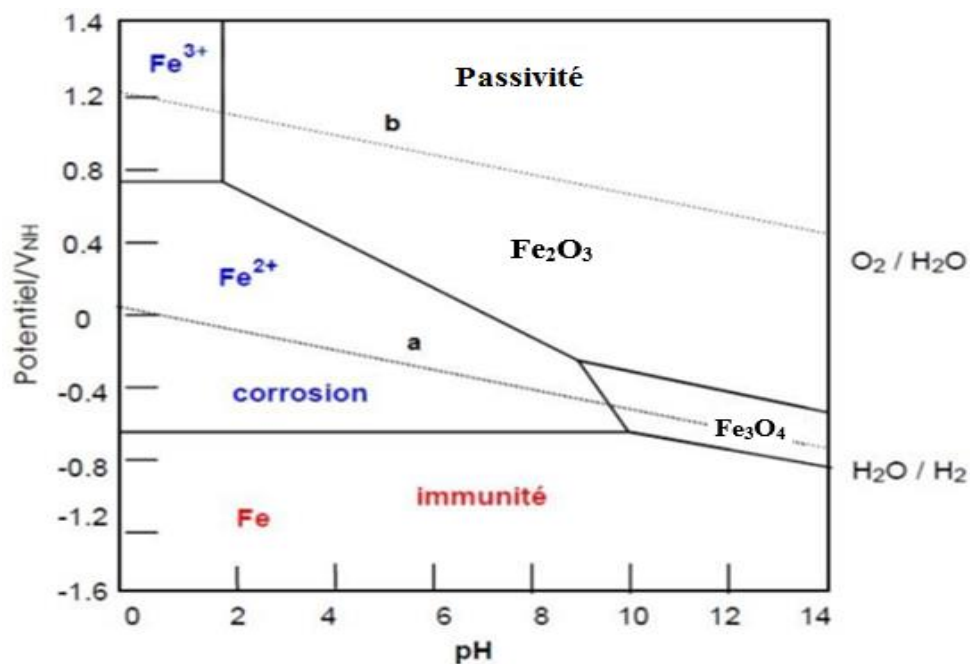


Figure II.9. Diagramme de Pourbaix du Fer à 25°C (Chakri, 2015)

**II.3.1.10. Avantages et inconvénients du procédé d'EC**

Selon certains auteurs (Mollah et al 2001., Bennajah, 2007) la technique d'EC possède bien des avantages mais également des inconvénients que l'on va citer brièvement.

**➤ Avantages**

- \* L'EC ne nécessite qu'un équipement simple avec un mode opératoire très maniable.
- \* L'EC évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval.
- \* Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend leur séparation (décantation, flottation ou filtration) plus aisée et permet de réduire le temps et les coûts de traitement de ces boues.
- \* L'efficacité des procédés d'EC à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés chimiques qui nécessitent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- \* Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.
- \* L'EC offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuses pollutions et composés dissous tels que la DCO, MES, les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- \* L'utilisation d'EC permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.
- \* La technique d'EC peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.

**➤ Inconvénients**

- \* Les électrodes "sacrificielles" sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.

\* Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'EC.

\* La technique d'EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée.

\* L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voir difficile dans certaines régions.

## II.3.2. Procédé de traitement par Adsorption

### II.3.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption, strictement définie, est l'augmentation de la densité d'un adsorbat fluide (liquide, gaz) à une limite de phase ou surface d'un adsorbant (le plus souvent solide). Elle reste distinguée de l'absorption par sa limitation à la surface ou à l'interface de l'adsorbant; l'adsorbat pénètre totalement au sein de l'adsorbant, les phénomènes surfaciques sont réduits (Swenson et Stadie., 2019). Dans une adsorption solide/liquide, il s'agit d'une opération de transfert de masse grâce à laquelle un matériau solide peut éliminer sélectivement les composants dissous d'une solution aqueuse en attirant le soluté dissous à sa surface. Cela permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais pas d'identifier les phénomènes mis en jeu.

### II.3.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

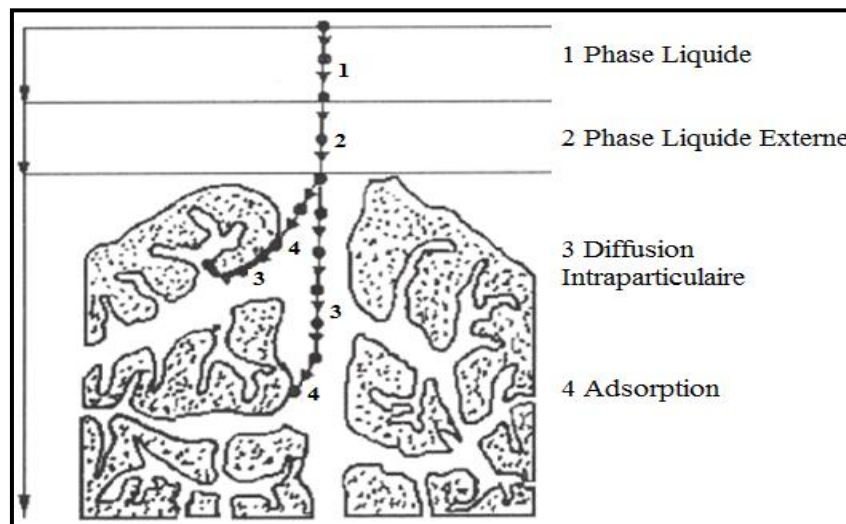
Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide (Masson, 2015) tels que :

- **Les forces de van der Waals** : une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de faible intensité. Ce type d'attraction a une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques (Popoff, 2007).

- **Les forces coulombiennes** : forces électrostatiques qui se produisent entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution isomorphe ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organiques ionisées.

- **Les liaisons hydrogène** : il s'agit de liaison intermoléculaire qui se produit entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, S, Cl).

- **Les interactions hydrophobes** : ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une simple partition. Les composés apolaires ont tendance à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobes de la surface des adsorbants (Dzombak et Luthy., 1984; Bentahar, 2016). Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **Fig II.10**, fait intervenir les étapes suivantes:



**Figure II.10.** Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide (Weber et Smith., 1987)

**1<sup>ère</sup> étape** « Diffusion externe » : correspond au transfert des molécules de soluté (par exemple un colorant) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

**2<sup>ème</sup> étape** « Diffusion interne » : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Cette diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.

**3<sup>ème</sup> étape** : Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

**4<sup>ème</sup> étape :** Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### II.3.2.3. Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption:

- **Chimisorption:** elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. C'est une véritable réaction chimique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation (Barka, 2008 ; Sahu et Singh., 2019). L'existence d'une telle réaction impose des conditions de localisation de l'adsorption à l'endroit où la formation de la liaison est la plus favorable (Scacchi, 2011). Dans la chimisorption, l'énergie de liaison est plus forte et se caractérise par une forte enthalpie d'adsorption. Le processus est moins réversible et parfois même irréversible et très spécifique, (Hlavackova, 2005 ; Bansal et Goyal., 2005).
- **Physisorption:** se produit lorsque l'adsorbat est retenu à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals ou de forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation ayant lieu lorsque l'adsorbant possède une structure ionique (Barka., 2008 ; Sahu et Singh., 2019). Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles (Weber et al., 1991 ; Ferro-Garcia et al., 1998). L'adsorption physique est rapide. Elle peut s'effectuer en monocouche ou multicouches et généralement limitée par les phénomènes de diffusion (Lynch., 2001). Elle est réversible et peu spécifique (Sun et Meunier., 2003). La physisorption se produit avec la formation d'une ou plusieurs couches d'adsorbat à la surface de l'adsorbant et se caractérise par une faible énergie d'activation (enthalpie) d'adsorption (Somorjai et Li, 2010; Lowell et Shields, 2013).

Le mécanisme d'adsorption avec accumulation de physisorption et de chimisorption est illustré à la (Fig II.11) alors que le diagramme de Lennard-Jones représente les différents domaines d'énergie correspondants à l'adsorption physique et à l'adsorption chimique (Fig II.12).



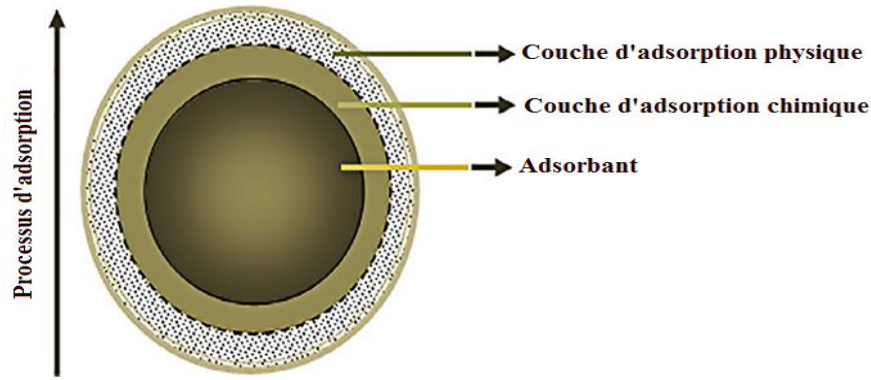


Figure II.11. Mécanismes d'adsorption (Sahu et Singh., 2019)

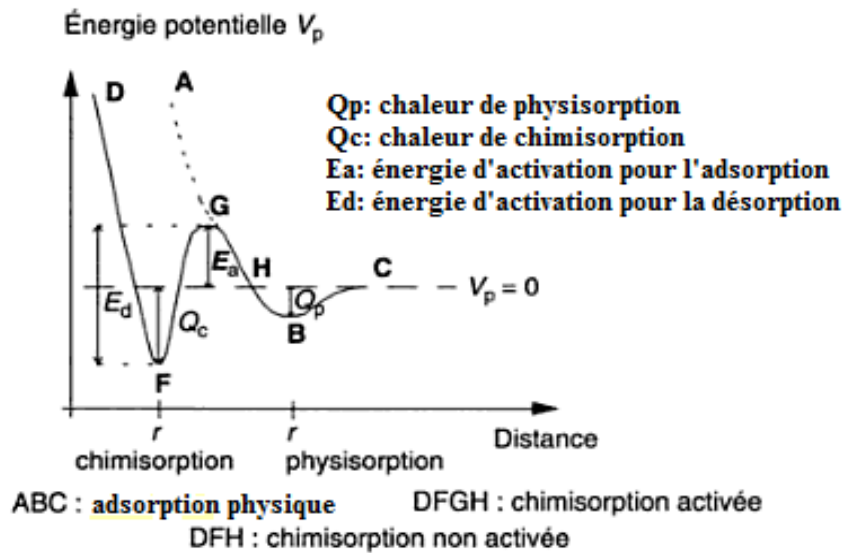


Figure II.12. Diagramme énergétique de Lennard-Jones du phénomène d'adsorption (Lynch, 2001)

#### II.3.2.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Nous pouvons citer :

- **Structure des adsorbants** : L'adsorbant possède une nature poreuse, une plus grande surface spécifique et des sites actifs qui contribuent à l'augmentation de l'adsorption (Luo et al., 2015; Girish, 2018). Il joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande; ce qui va augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

- **La taille des molécules de l'adsorbat :** elle peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions (Daniel., 1951).

- **Le pH :** est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Par exemple dans le cas des colorants et dans la plupart des cas, le pH acide favorise l'adsorption des colorants anioniques (Foroughi-Dahr et al., 2015) alors que le milieu alcalin favorise celle des colorants cationiques (Hameed et al., 2009). La connaissance du point isoélectrique de l'adsorbant, est importante dans ce cas.

- **La température :** est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle définit la nature de l'adsorption, elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise le processus de chimisorption (Kumar et al., 2010) alors que son abaissement favorise le processus de physisorption (Vimonses et al., 2009).

### II.3.2.5. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales de l'adsorbant. Selon leurs formes, les isothermes d'adsorption ont été classées en cinq types (Fig II.13) (Brunauer et al., 1940).

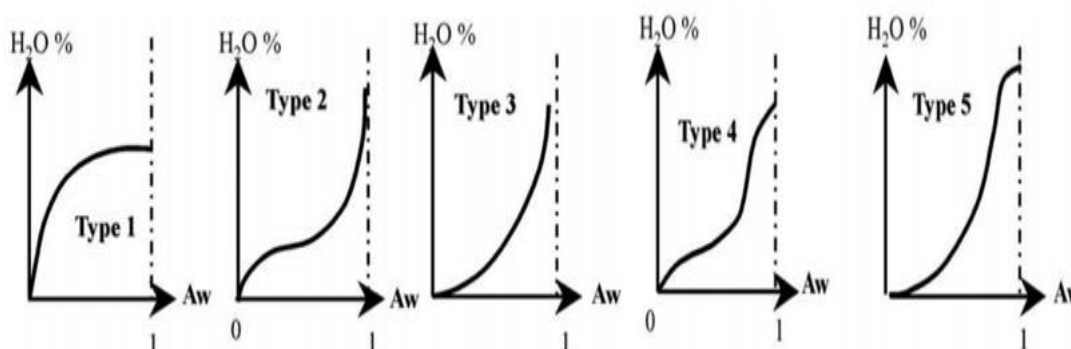


Figure II.13. Classification des isothermes d'adsorption (Karimi et al., 2019)

**Type I:** Présence d'un plateau horizontal jusqu'à la saturation  $P/P_0=1$ . Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage des micropores à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu, éventuellement la chimisorption. C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire (Mebarki, 2017).

**Type II:** Isotherme en S appelé sigmoïde. Selon Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) (Brunauer et al., 1938), c'est le type le plus fréquent ; il représente le cas de l'adsorption monocouche aux faibles pressions relatives, suivi de la formation de multicouche et ensuite d'une condensation capillaire pour des pressions partielles avoisinant la pression de saturation (Mebarki, 2017).

**Type III:** Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques des interactions faibles adsorbant/adsorbant. L'adsorption est plus facile en monocouche (Mebarki, 2017).

**Type IV et V:** Ces types caractérisent bien la présence des micropores et des macropores dans l'adsorbant. Les parties correspondantes à des pressions relatives faibles sont analogues à celles des isothermes de types II et III; ceci pour les mêmes raisons. Cependant les parties des isothermes correspondantes à des pressions relatives supérieures, pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires se terminant à une pression inférieure à la pression de saturation grâce aux forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires provoquant ainsi une condensation rapide de l'adsorbant (Mebarki, 2017).

#### II.3.2.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un modèle qui définit une relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée de l'adsorbant par l'adsorbant et l'adsorbant restant en solution (Karri et al., 2017, 2018 ; Lingamdinne et al., 2018). Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, l'isotherme d'adsorption permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. Généralement, les données requises pour identifier l'isotherme d'adsorption peuvent être obtenues en effectuant une adsorption statique réalisée en mode discontinu (Karimi et al., 2019). En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.... etc. Plusieurs modèles d'isothermes existent déjà ; on peut citer ceux de

Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin etc. Cependant les modèles de Langmuir et Freundlich sont le plus souvent appliqués ; c'est pourquoi, ils sont détaillés dans ce qui suit :

- **Isotherme de Freundlich**

Ce modèle d'isotherme, a été transporté aux équilibres liquide solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée (Limousin et al., 2007). L'équation (II.32) de Freundlich (Freundlich., 1906) est, en fait, l'expression isotherme la plus ancienne et la plus couramment utilisée. Elle est simple à exprimer et peut couvrir une large gamme de valeurs de concentration. Elle a été obtenue empiriquement, bien qu'elle ait une certaine signification théorique (Zeldowitsch, 1935; Allen et al., 2004; Tien, 2019b).

La forme non linéaire est la suivante:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{II.32})$$

Cette équation (II.32) peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire en prenant des logarithmes:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (\text{II.33})$$

Où

$q_e$  est la quantité de soluté adsorbé par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  est la concentration de la solution d'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

$K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F} \text{g}^{-1}$ ) et  $n_F$  sont les constantes isothermes d'adsorption de Freundlich, elles indiquent l'étendue de l'adsorption et le degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption, respectivement.

Les valeurs  $K_F$  et  $1/n_F$  peuvent être obtenues à partir de l'interception et la pente de la courbe linéaire entre  $\log C_e$  et  $\log q_e$ .

- **Isotherme de Langmuir**

Le modèle isotherme de Langmuir équation (II.34) a été initialement développé pour décrire et quantifier la sorption sur un ensemble de sites d'adsorption localisés distincts et a été utilisé pour décrire l'adsorption physique et chimique (Sahu et Singh., 2019). Ce modèle est basé sur les principales hypothèses suivantes (Langmuir, 1916 ; Tien, 2019b):

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène »
- Chaque site actif interagit avec une seule molécule d'adsorbat d'une même couche
- Les molécules d'adsorbat sont adsorbées sur des sites localisés bien définis et la couverture de saturation correspond à l'occupation complète de ces sites;
- il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.34})$$

L'équation (II.35) peut être linéarisée selon l'équation suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad (\text{II.35})$$

Où :

$q_{\max}$ : quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g),

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L),

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

$K_L$ : constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Les constantes de Langmuir  $K_L$  et  $q_{\max}$  peuvent être déterminées à partir de la courbe linéaire de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . Ce modèle d'adsorption est le plus largement appliqué et a produit un bon accord avec une variété de données expérimentales (Foo et Hameed, 2010).

### II.3.2.7. Modèles cinétiques d'adsorption

Les processus d'adsorption sont caractérisés par leur comportement cinétique et d'équilibre. Le transport de l'adsorbat à l'interface solide-solution (adsorbant) et la fixation de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant (c'est-à-dire le taux d'interaction physiochimique à la surface) déterminent le taux d'absorption de l'adsorbat et donc la cinétique du processus (Kavitha et Namasivayam., 2007 ; Sahu et Singh., 2019). En général, la cinétique d'un processus d'adsorption particulier peut être déterminée dans un système discontinu dans lequel la variation des concentrations en fonction du temps est étudiée systématiquement (Karimi et al., 2019). L'équation de pseudo-premier ordre et l'équation de pseudo-deuxième ordre sont les

modèles largement utilisés pour la cinétique d'adsorption des composés organiques et bien d'autres (Salman et Hameed., 2010).

### II.3.2.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou l'équation de cinétique de Lagergren (Lagergren, 1898) est largement utilisée pour l'adsorption d'un adsorbant à partir d'une solution aqueuse. Cette cinétique est basée sur l'hypothèse que le taux de changement de l'adsorption des solutés avec le temps est directement proportionnel à la différence de saturation de concentration et à la quantité d'adsorption du solide avec le temps. Le modèle pseudo-premier ordre s'exprime comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.36})$$

Lorsque  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'intégration de l'équation (II.36) donne la forme linéaire suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (\text{II.37})$$

Où

$q_e$  est la quantité de soluté adsorbé par unité d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,

$q_t$  est la quantité de soluté adsorbé par unité d'adsorbant (mg/g) à l'instant  $t$ ,

$k_1$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),

$t$  est le temps de contact (min).

La constante de vitesse d'adsorption ( $k_1$ ) a été calculée à partir de la courbe de  $\log (q_e - q_t)$  par rapport à  $t$ .

### II.3.2.7.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Dans le modèle du pseudo-deuxième ordre, le taux d'occupation des sites d'adsorption est proportionnel au carré du nombre de sites inoccupés, comparé à ceux occupés, et proportionnel à la fraction du soluté adsorbé. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide.

Ho et McKay., 1999, présentent la cinétique du pseudo-deuxième ordre comme:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.38})$$

L'intégration de l'équation (II.38) à  $q_t = 0$  et  $t = 0$ , donne la forme linéarisée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.39})$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

Le taux d'adsorption initial,  $h$  (mg/g.min) à  $t \rightarrow 0$  est défini comme:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{II.40})$$

Les  $h$ ,  $q_e$  et  $k_2$  peuvent être obtenus par tracé linéaire de  $t/q_t$  par rapport à  $t$ .

### II.3.2.8. Etude thermodynamique

#### II.3.2.8.1. Caractérisation thermique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$ . Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H^0$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface d'adsorbant, et un terme entropique ( $\Delta S^0$ ) qui désigne la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par  $\Delta G^0$ , qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que  $\Delta G^0$  soit négatif. La variation de l'énergie de Gibbs est exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{II.41})$$

$\Delta G^0$ : la variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^0$ : la variation d'enthalpie standard (kJ/mol)

$\Delta S^0$ : la variation d'entropie standard (kJ/mol.K)

En générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ) (Mechaeles, 1952). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H^0$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, cependant, la chimisorption est supérieure à 80 kJ/mol. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (II.41). L'énergie libre d'adsorption de Gibbs  $\Delta G^0$  en utilisant la constante d'équilibre ( $K_c$ ) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{II.42})$$

L'enthalpie standard,  $\Delta H^0$ , et l'entropie standard,  $\Delta S^0$ , d'adsorption peuvent être estimées à partir de l'équation de Van't Hoff (II.43):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II.43})$$

La valeur  $K_c$  est calculée à partir de l'équation (II.44):

$$K_c = \frac{C_{\text{Ads}}}{C_{\text{Res}}} \quad (\text{II.44})$$

Où

$K_c$  est la constante d'équilibre d'adsorption,

$C_{\text{Ads}}$  est la concentration à l'équilibre des ions du substrat sur l'adsorbant (mg/L) et

$C_{\text{Res}}$  est la concentration résiduelle à l'équilibre des ions du substrat dans la solution (mg/L).

$T$  est la température de la solution (K)

$R$  est la constante de gaz (8,314 J/mol. K).

La valeur de  $\Delta H^0$  ou  $\Delta S^0$  a été calculée à partir de la pente et de l'intersection de la courbe de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ . La variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) est une mesure de désordre.

### II.3.2.8.2. L'énergie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius:

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{II.45})$$



Où

$r$  est le taux initial d'élimination du substrat (mg/L.min),

$A$  est un facteur de fréquence (mg/L.min),

$E_a$  est l'énergie d'activation (kJ/mol),

$R$  est la constante de gaz (0,008314 kJ/mol.K) et  $T$  est la température absolue (K).

$E_a$  est obtenu à partir de la courbe de  $\ln r$  en fonction de  $1/RT$ .

### II.3.2.9. Différents types d'adsorbants et applications

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité autrement dit de leurs structures (géométrie essentiellement) et textures (surface spécifique, porosité, polarité, densité etc). Généralement, ils permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey et Keller, 2001). Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière (Petit., 2007). Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup>/g (Krou, 2010). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) (Sun et Meunier, 2003). Le **Tableau II.3** représente les principales propriétés physiques de quelques adsorbants employés en traitement des eaux. Ces adsorbants ont différentes origines : végétale, animale, industrielle et autre. Ils sont utilisés en adsorption pour l'élimination de micropolluants divers dans les milieux aqueux, gazeux, plus globalement l'environnement (Tien., 2019 ; Adeyemo et al., 2017 ; Abd El-Latif et al., 2010; Menkiti et Onukwuli., 2011). Les adsorbants les plus utilisés sont:

**Tableau II.3** Principales caractéristiques physiques de quelques adsorbants (Trifi, 2012).

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne (cm <sup>3</sup> /g)	Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Charbons actifs</b>	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
<b>Tamis moléculaires carbonés</b>	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
<b>Zéolithes</b>	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
<b>Gels de silice</b>	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
<b>Alumines activées</b>	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
<b>Adsorbants à base de polymère</b>	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

#### ➤ **Charbon actif**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir de la carbonisation des matériaux (bois, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis d'activation dûment contrôlés (Ahmad et Kumar., 2010; Hameed et al., 2007). Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface (Sun et Meunier., 2003). Les charbons ont été utilisés avec succès pour éliminer les espèces organiques colorées et sont les adsorbants les plus utilisés en raison de leurs grande capacité d'adsorption des matières organiques (Joan et al. 1997; Chen et al., 2001) et de leurs efficacités et polyvalence (Chen et al. 2011; Purkait et al. 2007). Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc (Tien, 2019a). Du fait de leur distribution assez large des tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes. Pour augmenter les sélectivités, il est possible de préparer des charbons actifs avec une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques, en utilisant par exemple un post-traitement des charbons actifs par le craquage ou la polymérisation de certaines espèces comme le benzène ou l'acétylène sur la surface (Sun et Meunier., 2003).

➤ **Alumines activées**

L'alumine activée est une forme d'oxyde d'aluminium, très poreuse avec une surface spécifique élevée et très hydrophile (Sun et Meunier., 2003). Elle est obtenue par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Elle est capable d'adsorber préférentiellement les substances polaires contaminant les liquides ou les gaz (Tien, 2019a). La surface de l'oxyde d'aluminium est chimiquement hétérogène: elle contient des sites actifs acides et basiques de Brønsted, ainsi que des sites actifs acides de Lewis, ce qui permet l'interaction de la surface de l'oxyde d'aluminium avec divers composés par différents mécanismes (Linsen, 1970). Les oxydes d'aluminium ont été utilisés pour l'adsorption des colorants anioniques alimentaires à partir de solutions faiblement acides (Komissarchik et Nyanikova., 2014 ; Tikhomirova et al., 2017) de mélange d'eau – méthanol – acétonitrile (Jaworska et al., 2005) et bien d'autres substances comme les composés inorganiques de l'eau, l'élimination de As (V), Se (VI), F<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub> et B des eaux (Bouguerra et al., 2007) D'autres composés inorganiques comme le baryum, le cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, les nitrates, l'argent et le radium peuvent être adsorbés sur l'alumine (Kasprzyk-Hordern, 2004). L'élimination des substances organiques naturelles des eaux naturelles a été étudiée par Lambert et Graham (Lambert et al, 1995 a; Lambert et al, 1995 b). Les autres usages possibles de l'alumine activée en tant que catalyseur sont les procédés d'ozonation catalytique et d'oxydation par air humide (Kasprzyk-Hordern, 2004).

➤ **Silices activées**

Les gels de silice (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm (Sun et Meunier., 2003). La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. La silice chimiquement modifiée avec des groupes octadécyle est utilisée à diverses fins:

1- pour l'isolement de colorants à partir de matrices complexes sous la forme d'associations ioniques avec des amines ou des sels d'ammonium quaternaire (Tuzimski, 2011 ; Tikhomirova et al., 2017).

2- pour la séparation des colorants sulfonés (hydrophiles) et non sulfatés (hydrophobes) (Capitan et al., 1996 ; Capitan-Vallvey et al., 2002).

3- pour la pré-concentration et le déversement des composants de la matrice (Sun et al., 2013 ; Li et al., 2014). Comme les colorants alimentaires sont des composés organiques polaires, ils sont souvent convertis en associés ioniques hydrophobes par l'ajout d'un réactif de paire d'ions approprié. Par exemple, l'adsorption de colorants à partir de boissons et de solutions médicinales sur CMS-C18 est réalisée avec l'ajout de diéthylamine à pH 5,8 (Tuzimski, 2011 ; Tikhomirova et al., 2017).

### ➤ Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer. La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille (Sun et Meunier., 2003). Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium. Chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption (Meshko et al., 2001; Sayal et al., 2012). En règle générale, les zéolites peuvent adsorber les molécules facilement, lentement ou pas du tout, ainsi ils sont appelés tamis moléculaires et adsorbent les molécules de certaines tailles tout en rejetant les plus grosses. Ils ont une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis que des zéolites pauvres en aluminium sont plutôt hydrophobes (Sun et Meunier., 2003 ; Evans et al., 2015).

### ➤ Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques (Coulson et al., 1979). Ce sont généralement des matériaux mésoporeux (Sun et Meunier., 2003). D'une manière générale, les adsorbants polymères sont plus chers que les autres

adsorbants et leur utilisation est donc plus sélective (Tien, 2019a). Pour séparer les colorants différentes matrices, d'adsorbants organo-polymères sont également utilisés, principalement appelés « hydrophiles-lipophiles », Amberlite XAD-1180 et Amberlite XAD-16. Ils ont été utilisés comme adsorbants pour isoler et pré-concentrer des colorants tel que le Sunset Yellow à partir de produits alimentaires (jus, poudres de fruits) et de médicaments (capsules de gélatine) (Bişgin et al., 2015). L'adsorbant a été utilisé pour isoler 11 colorants monoazoïques contenant un ou plusieurs groupes sulfoniques de boissons à base de cerise (Liu et al., 2011 ; Tikhomirova et al., 2017). Cet adsorbant a été utilisé aussi pour isoler 11 colorants monoazoïques contenant un ou plusieurs groupes sulfoniques de boissons à base de cerise (Liu et al., 2011 ; Tikhomirova et al., 2017). Selon ces auteurs, l'adsorption peut survenir par les interactions hydrophobes de la matrice adsorbante et de l'adsorbat et par un mécanisme d'échange d'anions.

#### ➤ Adsorbants à base de nanoparticules

Le développement rapide de la nanotechnologie a conduit à l'émergence de nouveaux adsorbants à base de nanoparticules pour l'extraction de colorants anioniques, dont les nanoparticules métalliques magnétiques. Des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer enrobées de bromure de cétyltriméthyl-ammonium, possédant des propriétés d'échange d'anions, ont été utilisés comme adsorbant pour extraire l'amarante de solutions aqueuses (Zargar et al., 2009). Les propriétés magnétiques d'un tel adsorbant assurent la facilité de sa séparation en imposant un champ magnétique externe.

Le même réactif de pair d'ions a été utilisé pour préparer un adsorbant à base de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (Tavakoli et al., 2014) afin d'extraire trois colorants: la tartrazine, le jaune de quinoléine et le jaune du coucher du soleil.

Un nanoadsorbant (taille de particule 110 nm) à base d'oxyde de silicium fonctionnalisé avec des fragments de diamine a été utilisé pour la microextraction en phase solide de quatre colorants (Tartrazine, Sunset Yellow, Carmine et Brilliant Blue) (Liu et al., 2015).

Des nanoparticules d'oxyde d'aluminium (granulométrie 10-15 nm) déposées par filtration de la suspension de nanoparticules sur un filtre à membrane en nylon ont été utilisées pour isoler la tartrazine et le Sunset Yellow des extraits aqueux et eau-méthanol (1:1) de sucreries et de biscuits (Zhang et al., 2015).

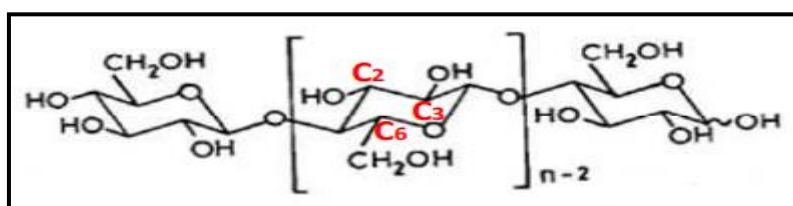
### ➤ Matériaux adsorbants ligno-cellulosiques

Les matériaux ligno-cellulosiques sont des matériaux d'origine végétale, comprenant des déchets forestiers, agricoles et agro-industriels qui sont des sources d'énergie abondantes, renouvelables et peu coûteuses. Ils représentent la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient (40-60%) de cellulose, (20-40%) d'hémicellulose et (10-25%) de lignine (Bledzki et Gassan., 1999). On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes (Rinaudo et Joseleau., 2008). D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles (Rowell et al., 1995).

#### - Cellulose

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux (Bikales et Segal., 1971). C'est un polymère régulier du glucose, de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, dues aux nombreux groupements hydroxyles de la chaîne, favorisent l'arrangement de celle-ci en domaines cristallins, avec des zones amorphes à intervalle d'environ 30 nm (CBP., 2007).

La cellulose est cependant déjà utilisée depuis des milliers d'années pour la fabrication de papier et de textile (coton). L'utilisation de la cellulose en tant que produit chimique ou matériau a démarré en 1870 avec la fabrication du premier polymère thermoplastique, le celluloïd (nitrate de cellulose + camphre). La **Fig II.14** montre la structure moléculaire de cellulose.

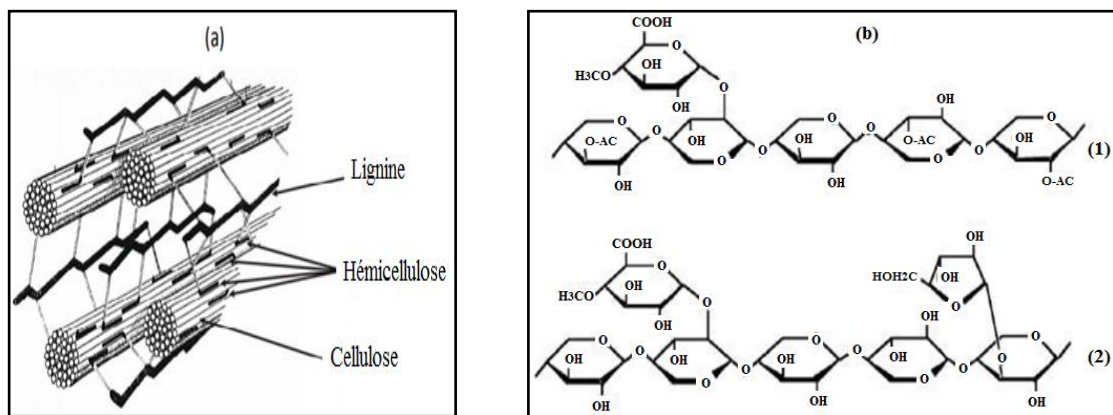


**Figure II.14.** Structure moléculaire de la cellulose (Cosgrove., 2005)

#### - Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose par leurs liaisons  $\beta$ -(1,4). Ce sont des hétéro-polysaccharides (Dglucose, D-mannose, D-galactose, D-xylopyranose). Les hémicelluloses interviennent comme agents de couplage (ou compatibilisant) entre les fibrilles de cellulose et la matrice de lignine (**Fig II.15a**). Elles diffèrent de la cellulose par

des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes (50 à 300 unités) et par leurs ramifications (**Fig II.15b**). En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe, leur teneur et leur composition varient en fonction des essences. On distingue différents types d'hémicelluloses : les xylènes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines. Les hémicelluloses sont associées aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogène. Ce sont des molécules facilement hydrolysables, qu'il est assez facile de séparer de la cellulose lors des traitements papetiers (Scheller et Ulvskov., 2010 ; Privas., 2013).



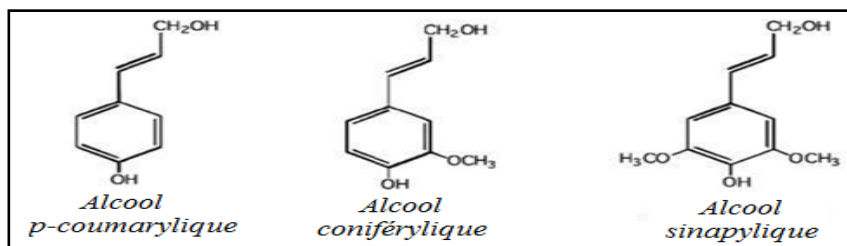
**Figure II.15. a)** Représentation schématique de l'organisation de la matière autour des microfibrilles de cellulose (Privas., 2013); **b)** Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (1) O-acétyl-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (2) Arabino-4-O méthyl glucuronoxylane de résineux (Gandini et Belgacem., 2002).

### - Lignine

Après la cellulose, la lignine est la substance organique la plus abondante dans les plantes. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel, amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la paroi cellulaire.

La lignine est bio-synthétisée à partir de trois alcools phénoliques : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (**Fig II.16**). La polymérisation de ces trois alcools conduit respectivement à trois types d'unités dans la lignine : H pour parahydroxyphényle, G pour gäiäcol, S pour syringyle. Les lignines des résineux et des feuillus se différencient alors par leur teneur en unités G, S et H (essentiellement G chez les résineux, G-S chez les feuillus). La variabilité de la composition est plus grande chez les feuillus, la teneur en unités G-S varie entre 20 et 60 %. La **Fig II.16** présente la structure schématisée d'une lignine de résineux.





**Figure II.16.** Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Thielemans et Wool., 2005)

Les matériaux lignocellulosiques ont été employés fréquemment en traitement d'adsorption de colorants (Hachani et al., 2019), de métaux lourds (Khelaifia et al., 2016) et bien d'autres substances (Ballesteros et al., 2018 ; Kumar., 2020).

#### II.4. Conclusion

Cette partie bibliographique a mis en relief les techniques de traitement des eaux les plus usitées. L'ensemble des traitements ont été répartis en deux groupes : biologiques en aérobiose et anaérobiose ainsi que le groupe des traitements physico-chimiques utilisés seuls ou combinés (coagulation/floculation, traitement membranaires, résines échangeuses d'ions etc). L'emploi de tel ou autre traitement prend en considération un ensemble de critères comme la composition de l'eau à traiter, le type de polluant, le coût de traitement etc. Les traitements physico-chimiques d'électrocoagulation et d'adsorption ont été détaillés davantage que les autres traitements en raison de leurs applications dans cette étude. Ces deux traitements répondent bien aux exigences d'efficacité, de faible coût et de développement durable.



**Références bibliographique**

**Abdelhalim S.H., Shehata A.M.A., El-Shahat M.F. 2003.** Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research*. 37, p1678-1683.

**Abd El-Latif M.M., El-Kady M.F., Ibrahim A.M., Ossman M.E. 2010.** Alginate/polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor. *Journal of American Scienc.* 6, p280–292.

**Adeogun A.I., Balakrishnan R.B. 2016.** Electrocoagulation removal of anthraquinone dye Alizarin Red S from aqueous solution using aluminum electrodes: kinetics, isothermal and thermodynamics studies. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 6, p199–213.

**Adeyemo A.A., Adeoye I.O., Bello O.S. 2017.** Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*. 7, p543–568.

**Aguilar M.I., Saez J., Llorens M., Solar A., Ortuno J.F. 2002.** Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research*. 36, p2910-2919.

**Ahmad R., Kumar R. 2010.** Adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution using baell shell carbon. *Applied Surface Science*. 257, p1628–1633.

**Akbal F., Camcı S. 2012.** Treatment of Metal Plating Wastewater by Electrocoagulation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 31, p340–350.

**Albarins T.A., Hela T.M., Sakellarides T.M., Danis T.G. 2000.** Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixture of fly ash soil in batch and column techniques. *Global Nest International Journal*. 2, p237-244.

**Aljaberi F.Y., Mohammed W.T. 2018.** Analyzing the removal of lead from synthesis wastewater by electrocoagulation technique using experimental design, *Desalination and Water Treatment*. 111, p286–296.

**Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F. 2004.** Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280, p322–333.

**Amani T., Nosrati M., Sreekrishnan T.R. 2010.** Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects – a review. *Environmental Reviews*, 18, p255–278.

**Andrade F.I., Guedes, M.I.F., Vieira, Í.G.P., Mendes, F.N.P., Rodrigues, P.A.S., Ávila, M.M.M., Maia, C.S.C., and de Matos Ribeiro, L. 2014.** Determination of Synthetic Food Dyes in Commercial Soft Drinks by TLC and Ion-Pair HPLC. *Food Chemistry*. 157, p193-198.

**Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N., Hecini M., Hamitouche H. 2010.** Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 49, p1176–1182.

**Aouni A., Fersi C., Cuartas-Uribe B., Bes-Pía A., Alcaina-Miranda M.I., Dhahbi M. 2012.** Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination* 297, p87–96.

**Arifn N., Abdullah M.M.A.B., Zainol M.R.R.M.A., Murshed M.F., Zain H., Faris M.A., Ridho B. 2017.** Review on adsorption of heavymetal in wastewater by using geopolymer. *MATECWeb of Conferences*. 97, p1-8.

**Arroyo M.G., Pérez-Herranz V., Montañés M.T., García-Antón J., Guiñón J.L. 2009.** Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 169, p1127–33.

**Ashkenazi P., Yarnitzky C., Cais M. 1991.** Determinatio of synthetic food colors by means of a novel sample preparation system. *Analytica Chimica Acta*. 248, p289-299.

**Aswathy P., Gandhimathi R., Ramesh S.T., Nidheesh P.V. 2016.** Removalof organics from bilge water by batch electrocoagulation process. *Separation and Purification Technology*. 159, p108–115.

**Avlonitis S.A., Poullos I., Sotiriou D., Pappas M., Moutesidis K. 2008.** Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*. 221, p259-267.

**Bagga A., Chellam S., Clifford D. 2008.** Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. *Journal of Membrane Science*. 309, p82-93.

**Balla W., Essadki A.H., Gouricha B., Dassaa A., Chenik H., Azzi M. 2010.** Electrocoagulation/Electroflotation of Reactive, Disperse and Mixture Dyes in an External-Loop Airlift Reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 184, p710-716.

**Ballesteros L.F., Michelin M., Vicente A.A., Teixeira J.A., Cerqueira M.Â. 2018.** Chapter 2:Lignocellulosic Materials: Sources and Processing Technologies. p13-33. In Lignocellulosic Materials and Their Use in Bio-based Packaging. *Springer International Publishing*. 97p.

**Bansal R.C., Goyal M. 2005.** Chapter 2: Adsorption Energetics, Models, and Isotherm Equations. p67-141. In Activated Carbon Adsorption. *CRC Pres.* 1st Ed. New York, USA. 520p.

**Bard A.J., Faulkner L.R. 1983.** Électrochimie - Principes, méthodes et applications. Masson Ed. Paris. 78595, p2-225.

**Barclay S., Buckley C. 2000.** Waste minimization guide for the textile industry, A step towards cleaner production (volume 1), by The Pollution Research Group, University of Natal Durban South Africa. *The South African Water Research Commission*. 92 p.

**Barka N. 2008.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Doctorat. Université Ibn zohr Agadir, Maroc, n°65, p40-65.

**Barrera-Díaz C.E., Balderas- Hernández P., Bilyeu B., 2018.** Chapter 3 : Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. p61-76.

**Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M. 2004.** Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*. 37, p117–125.

**Bennajah M. 2007.** Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/électroflottation en réacteur air lift. Thèse d'Etat. Institut national polytechnique de Toulouse. 204p.

**Bentahar Y. 2016.** Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis. France. 171p.

**Bhargava A. 2016.** Physico-chemical wastewater treatment technologies: an overview. *International Journal of Scientific Research and Education*. 4, p2321-7545.

**Bhatnagar R., Joshi H., Mall I.D., Srivastava, V.C. 2014.** Electrochemical treatment of acrylic dye-bearing textile wastewater: optimization of operating parameters. *Desalination and Water Treatment*. 52, p111-122.

**Bikales N.M., Segal L. 1971.** Cellulose and Cellulose Derivatives. Wiley Interscience, Part V, Vol. 5, 2<sup>nd</sup> Ed. New York, USA. 546p.

**Bişgin A.T., Narin İ., Uçan M. 2015a.** Determination of sunset yellow (E110) in foodstuffs and pharmaceuticals after separation and preconcentration via solid-phase extraction method. *International Journal of Food Science & Technology*. 50, p919–925.

**Bledzki A.K., Gassan J. 1999.** Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*, 24, p221-274.

**Bouguerra W., Ben Sik Ali M., Hamrouni B., Dhahbi M. 2007.** Equilibrium and kinetic studies of adsorption of silica onto activated alumina. *Desalination*. 206, p141 – 146.

**Bromley-Challenor K.C.A., Knapp J.S., Zhang Z., Gray N.C.C., Hetheridge M.J., Evans M.R. 2000.** Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Water Research*. 34, p4410-4418.

**Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60, p309–319.

**Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. 1940.** On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 62, p1723–1732.

**Can O.T., Koby M., Demiebas E., Bayramoglu M. 2006.** Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*. 62, p181-187.

**Capitán F., Capitán vallvey L.F., Fernandez M.D., de Orbe I., Avidad R. 1996.** Determination of colorant matters mixtures in foods by solid-phase spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*. 331, p141-148.

**Capitan- Vallvey L.F., Valencia M.C., Nicolás E.A. 2002.** Flow injection analysis with on-line solid phase extraction for spectrophotometric determination of ponceau 4R and its subsidiary unsulfonated dye in sweets and cosmetic products. *Mikrochimica Acta*. 138, p69-76.

**Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Mulholland D.A., Senior E. 1995.** Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water South Africa*. 21, p61–69.

**Casillas H.M.A., Coke D.L. Gomes J.A., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., 2007a.** Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*. 56, p204-211.

**Casillas H.M.A., Coke D.L. ; Gomes J.A., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Garcia C. 2007b.** Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes. *ECS Transactions*. 6, p1-15.

**Cataldo Hernández M., Barletta L., Dogliotti M.B., Russo N., Fino D., Spinelli P. 2012.** Heavy metal removal by means of electrocoagulation using aluminum electrodes for drinking water purification. *Journal of Applied Electrochemistry*. 42, p809–817.

**Catonné J.C. 1995.** Traitement de surface par voie humide : principes électrochimiques. *Techniques de l'ingénieur*. M 1428 (v1), p1-16.

**CBP (Club Bio-Plastiques), 2007.** Les bio-plastiques d'origine végétale : des produits renouvelables et biodégradables. Note du Club Bio plastiques. 38p.

**Chakri S. 2015.** Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, France. 250p.

**Chaturvedi S.I. 2013.** Electrocoagulation: a novel wastewater treatment method. *International Journal of Modern Engineering Research*. 3, p93–100.

**Chen B., Hui C.W., McKay G. 2001.** Pore surface diffusion modelling for dyes from effluent on pith. *Langmuir*. 17, p740–748.

**Chen K.C., Wu J.Y., Huang C.C., Liang Y.M., Hwang S.C.J. 2003.** Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *Journal of Biotechnology*. 101, p241–252.

**Chen X., Chen G., Yue P.L. 2002.** Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chemical Engineering Science*. 57, p2449 - 2455.

**Chen Y.M., Tsao T.M., Wang M.K. 2011.** Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano-clays. In: International conference on environment science and engineering. *International Conference on Environment Science and Engineering, Singapore*. 8, p252–254.

**Cheremisinoff N.P. 2002.** Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, 1<sup>st</sup> Ed. Boston, 576p.

**Chezeau B., Boudriche L., Vial C., Boudjemaa A. 2019.** Treatment of dairy wastewater by electrocoagulation process: Advantages of combined iron/aluminum electrodes. *Separation Science and Technology*. 55, p1-18.

**Chiou C.T., Peters L.J., Freed V.H., 1979.** A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compound. *Science*. 206, p831-832.

**Chua T. G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y. 2005.** Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*. 175, p305-316.

**Ciardelli G., Corsi L., Marcucci M. 2001.** Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling*. 31, p189–197.

**Cosgrove D.J. 2005.** Growth of the plant cell wall. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. 6, p850-861.

**Coulson J.M, Richardson J.F. 1979.** *Chemical Engineering* vol 3. In Chemical reactor design, biochemical reaction engineering including computational techniques and control. 2<sup>nd</sup> Ed. Pergamon Pres. Oxford, New York.

**Crini G., Badot P.M., Morin-Crini N., Torri G. 2007.** Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées. Presses universitaires de Franche-Comté, Paris, p15–62.

**Daneschvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A. 2003.** Decolourization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and purification Technology*. 31, p153-162.

**Daneshvar N., Khataee A.R., Amani Ghadim A.R., Rasoulifard M.H. 2007.** Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solutions by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*. 148, p566-572.

**Daniel S.G. 1951.** The adsorption on metal surfaces of long chain polar compounds from hydrocarbon solutions. *Transactions of the Faraday Society*. 47, p13-45.

**Das D., Nandi B.K. 2019.** Removal of Fe (II) ions from drinking water using Electrocoagulation (EC) process: Parametric optimization and kinetic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, p103116.

**Doggaz A., Attour M.L.P., Mostefa M., Tlili F. 2018.** Lapique, Iron removal from waters by electrocoagulation: investigations of the various physicochemical phenomena involved, *Separation and Purification Technology*. 203, p217–225.

**Drillia P., Dokianakis S.N., Fountoulakis M.S., Kornaros M., Stamatelatou K., Lyberatos G. 2005.** On the Occasional Biodegradation of Pharmaceuticals in the Activated Sludge Process: The Example of the Antibiotic Sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*. 122, p259-265.

**Dubrawski K.L., Mohseni M. 2013a.** In-situ identification of iron electrocoagulation speciation and application for natural organic matter (NOM) removal. *Water Research*. 47, p5371–5380.

**Dzombak D.A., Luthy R.G. 1984.** Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science*. 137, p292-308.

**Evans J.D., Sumbly C.J., Doonan C.J. 2015.** Synthesis and applications of porous organic cages. *Chemistry Letters*. 44, p582–588.

**Emamjomeh M.M. 2006.** Electrocoagulation technology as a process for defluoridation in water treatment. Ph.D. thesis, University of Wollongong. 407p.

**Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial Ch., Azzi M., Delmas H. 2008.** Electrocoagulation/Electroflotation in an External-loop airlift reactor-application to the



decolorization of textile dye wastewater: a case study, *Chemical Engineering and Processing*. 47, p1211-1223.

**Essadki A.H., Gourich B., Vial C., Delmas H., Bennajah M. 2009.** Defluoridation of Drinking Water by Electrocoagulation/Electroflotation in a Stirred Tank Reactor with a Comparative Performance to an External-Loop Airlift Reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 168, p1325-1333.

**Fernandes A., Spranger P., Fonseca A., Pacheco M., Ciríaco L., Lopes A. 2014.** Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, p514-520.

**Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Baitista-Toledo I., Moreno-Castilla C. 1998.** Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions. *Langmuir*. 14, p1880-1886.

**Foorginezhad S., Zerafat M.M. 2017.** Microfiltration of cationic dyes using nano-clay membranes. *Ceramics International*. 43, p15146-15159.

**Foroughi-Dahr M., Abolghasemi H., Esmaili M., Shojamoradi A., Fatoorehchi H. 2015.** Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto Tea Waste. *Chemical Engineering Communications*. 202, p181-193.

**Foo Y.K., Hameed B.H. 2010.** Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, p2-10.

**Freundlich H. 1906.** On adsorption in solutions, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 57, p385-471.

**Gandini A., Belgacem M.N. 2002.** Recent contributions to the preparation of polymer derived from renewable resources. *Journal of Polymers and the Environment*. 10, p105-114.

**Gaogui J., Shuai R., Yuesheng G., Wei S., Zhiyong G. 2020.** Electrocoagulation: A Promising Method to Treat and Reuse Mineral Processing Wastewater with High COD. *Water*. 12, p595.

**Ghosh D., Solanki H., Purkait M.K. 2008.** Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 155, p135-143.

**Girish C.R 2018.** Multicomponent adsorption and the interaction between the adsorbent and the adsorbate: a review. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*. 9, p177-188.

**Göbel A., Mc Ardell C.S., Joss A., Siegrist H., Giger W., 2007.** Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*. 372, p361-371.

**Golder A.K., Haridaya. H., Samanta A.N., Ray S. 2005.** Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 127, p134-140.

**Gomes J.A.G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Cocke D.L. 2007.** Arsenic Removal by Electrocoagulation Using Combined Al-Fe Electrode System and Characterization of Products. *Journal of Hazardous Materials*. 139, p220-231.

**Gost, 2008.** R 52825-2007: Food Products. Method for Determination of the Presence of Artificial Colors in Spices. Moscow: Standartinform (russian). 13p.

**Gregory J. 1981.** Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment. In J. Bratby (Ed), Uplands Press, London. 376p.

**Guivarch Z.E. 2004.** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée, France. 232p.

**Hachani R., Hazourli S., Nouacer S., Khelaifia F.Z., Nait Merzoug N. 2017.** Performance Study of a Low-cost Adsorbent—Raw Date Pits—for Removal of Azo Dye in Aqueous Solution. *Water Environment Research*. 89, p827-839.

**Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. 2007.** Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigment*. 75, p143-149.

**Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A. 2009.** A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 162, p305-311.

**Hammami S. 2008.** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat, l'Université Paris-Est et El Manar Tunis. 208p.

**Hanafi F., Sadif N., Assobhei O., Mountadar M. 2009.** Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*. 22, p. 473-485.

**Hashim K.S., Shaw A., Al Khaddar R., Pedrola M.O. 2017.** Iron Removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor, *Journal of Environmental Management*. 189, p98-108.

**Hashim K.S., Shaw A., Al Khaddar R., Pedrola M.O., Phipps D. 2017b.** Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water-ex-



perimental, statistical, and economic approach. *Journal of Environmental Management*. 196, p224-233.

**Hashim K.S., Shaw A., Al Khaddar R., Pedrola M.O., Phipps D. 2017c.** Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *Journal of Environmental Management*. 189, p98-108.

**Hashim K.S., AlKhaddar R., Shaw A., Kot P., Al-Jumeily D., Alwash R., Aljefery M.H. 2020.** Electrocoagulation as an eco-friendly river water treatment method. *Advances in Water Resources Engineering and Management*. 39, p219-235.

**Hecini L., Achour S. 2014.** Coagulation-floculation au sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et effet de sels de calcium et de magnésium. *Revue des Sciences de l'Eau*. 27, p271-280.

**Heffron J. 2015.** Removal of trace heavy metals from drinking water by electrocoagulation. M.Sc. Thesis, Marquette University. 104p.

**Hitz H.R., Huber W., Reed R.H. 1978.** The absorption of dyes on activated sludges. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 94, p71-76.

**Hlavackova P. 2005.** Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat, Lyon, France. 207p.

**Hofstadler K., Bauer R., Novalic S., Heisler G. 1994.** New reactor design for Photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science & Technology*. 28, p670-674.

**Holt P.K., Barton G.W., Wark M., Mitchell C.A. 2002.** A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 211, p233-248.

**Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A. 2005.** The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere*. 59, p355-367

**Ho Y.S., McKay G. 1998.** The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 76, p822-827.

**Hosny A.Y. 1996.** Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Separations Technology*. 6, p9-17.

**Humphrey J.L., Keller G.E. 2001.** Procédés de séparation, Chapitre 4. *Technique et Ingénierie*. Dunod, Paris, 374 p.

- Igerslev F., Toräng L., Loke M.L., Halling-Sørensen B., Nyholm N. 2001.** Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*. 44, p 865-872.
- Irdemez S., Demircioglu N., Yildiz Y.S. 2006.** The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 137, p1231-1235.
- Irdemez S., Yildiz Y.S., Tosunoglu V. 2006a.** Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Separation and Purification Technology*. 52, p394-401.
- Jardine P., Fendorf S., Mayes M., Larsen I., Brooks S., Bailey W. 1999.** Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environmental Science and Technology*. 33, p2939-2944.
- Jaworska M., Szulińska Z., Wilk M., Anuszevska E. 2005.** Separation of synthetic food colourants in the mixed micellar system: Application to pharmaceutical analysis. *Journal Chromatography A*. 1081, p42-47.
- Jiang J.Q., Graham N., André C., Kelsall J.H., Brandon N. 2002.** Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*. 36, p4064-4078.
- Joan R.S., Wu F.C., Tseng R.L. 1997.** The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environmental Technology*. 18, p525-531.
- Joseph O. 2009.** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon. 206p.
- Jumpatong K., Phutdhawong W., Buddhasukh D. 2006.** Dechlorophyllation by Electrocoagulation. *Molecules*. 11, p156-162.
- Kabdsali I., Gurel M., Tunay O. 2000.** Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*. 21, p1147-1155.
- Karimi S., Yarakib M.T., Karris R.R. 2019.** A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 107, p535-553.
- Karri R.R., Sahu J.N., Jayakumar N.S. 2017.** Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 80, p472-87.
- Karri R.R., Sahu J.N. 2018.** Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. *Journal of Environmental Management*. 206, p178-91.

**Kasprzyk-Hordern B. 2004.** Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in colloid and interface science*. 110, p19-48.

**Kavitha D., Namasivayam C. 2007.** Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 98, p14–21.

**Khelaifia F.Z., Hazourli S., Nouacer S., Hachani R., Ziati M. 2016.** Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *International Biodeterioration& Biodegradation*. *International Biodeterioration& Biodegradation*. 114, p76-86.

**Khemis M. 2005.** Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales. Thèse de doctorat INPL, Nancy, France. 225p.

**Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lopicque F. 2006.** Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. *Chemical Engineering Science*. 61, p3602–3609.

**Khoufi S., Feki F., Sayadi S. 2007.** Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 142, p58-67.

**Kim T.H., Park C., Shin E.B., Kim S. 2002.** Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*. 150, p165-175.

**Kim H.G., Park C., Yang J., Lee B., Kim S.S., Kim S. 2007.** Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions. *Desalination*. 202, p150–155.

**Kirschbaum J., Krause C., Brückner H. 2006.** Quantification par chromatographie liquide des colorants synthétiques dans les oeufs de poisson et le caviar. *European Food Research and Technology*. 222, p572-579.

**Kobyas M., Hiz H., Senturk E., Aydinler C., Demirbas E. 2006.** Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*. 190, p201-211.

**Kobyas M., Akyol A., Demirbas E., Oncel M.S. 2014.** Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid Al-Fe plate electrodes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 33, p131-140.

**Komissarchik S., Nyanikova G. 2014.** Test systems and a method for express detection of synthetic food dyes in drinks. *LWT–Food Science and Technology*. 58, p315-320.

- Krou N.J. 2010.** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 208p.
- Kumar P.S., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S. 2010.** Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. 261, p52-60.
- Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B. 2020.** Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 123, p109763.
- Kumar U., Bandyopadhyay M. 2006.** Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource. Technology*. 97, p104-109.
- Kuokkanen V. 2016.** Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery: Techno-economic studies. Ph.D. thesis, University of Oulu Graduate School. 114p.
- Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., 2002.** The study of the effect of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye, part II, *Dyes and Pigments*. 54, p67-78.
- Labanowski J. 2004.** Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse d'Etat. Université de Limoge, France. p199.
- Lagergren S. 1898.** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 24, p1-39.
- Lai C.L., Lin S.H. 2003.** Electrocoagulation of chemical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chemical Engineering Journal*. 95, p205-211.
- Lambert S. D., Graham N.J.D. 1995a.** Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies—I. Adsorption. *Water Research*. 29, p2421-2426.
- Lambert. S. D., Graham. N. J. D. 1995b.** Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies—II. Ozonation and adsorption. *Water Research*. 29, p2427-2433.
- Langmuir I. 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 38, p2221-2295.

**Lemlikchi W. 2012.** Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co précipitation, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou. 177p.

**Li H., Sun N., Zhang J., Liang S., Sun H. 2014.** Development of a matrix solid phase dispersion-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method for multiresidue analysis of 25 synthetic colorants in meat products. *Analytical Methods*. 6, p537-547.

**Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M. 2007.** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement (Review). *Applied Geochemistry*. 22, p249-275.

**Lin H.F., Ravikrishna R., Valsaraj K.T. 2002.** Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1, 2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams. *Separation and Purification Technology*. 28, p87-102.

**Lingamdinne L.P., Koduru J.R., Chang Y.Y., Karri R.R. 2018.** Process optimization and adsorption modeling of Pb(II) on nickel ferrite-reduced graphene oxide nano composite. *Journal of Molecular Liquids*. 250, p202-211.

**Linsen G. 1970.** Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Ed., New York. Academic, 650p.

**Liu F.J., Liu C.T., Li W., Tang A.N. 2015.** Dispersive solid-phase microextraction and capillary electrophoresis separation of food colorants in beverages using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as both extractant and pseudostationary phase. *Talanta*, vol. 132, p366-372.

**Liu H., Zhao X., Qu J. 2010.** Electrocoagulation in water treatment. In C. Comninellis, & C. Guohua (Eds.) *Electrochemistry for the Environment*, New York. p245-262.

**Liu X., Yang J.L., Li J.H., Li X.L., Li J., Lu X.Y., Shen J.Z., Wang Y.W., Zhang Z.H. 2011.** Analysis of Water-Soluble Azo Dyes in Soft Drinks by High Resolution UPLC-MS. *Food Additives & Contaminants, Part A*. 28, p1315-1323.

**Lowell S., Shields J.E. 2013.** Powder Surface Area and Porosity. *Springer Science & Business Media*, vol. 2. The Netherlands. 252p.

**Luo X., Zhang Z., Zhou P., Liu Y., Ma G., Lei Z. 2015.** Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ) onto activated carbon and its mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 27, p164-174.

- Lynch J. 2001.** Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, *Editions Technip*, France. 313p
- Ma X., Chen P., Zhou M., Zhong Z., Zhang F., Xing W. 2017.** Tight Ultrafiltration Ceramic Membrane for Separation of Dyes and Mixed Salts (both NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Textile Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 56, p7070-7079.
- Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J. 2011.** Ceramic membrane behaviour in anionic dye removal by ultrafiltration. *Desalination and Water Treatment*. 34, p367-373.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhobine D., Grib H., Bariou B. 1998.** Defluoridation of septentrional saharawater of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*, p 1604-1612.
- Mancinelli D., Hallé C. 2015.** Nano-Filtration and Ultra-Filtration Ceramic Membranes for Food Processing: A Mini Review. *Membrane Science & Technology*. 5, p1-13.
- Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G. 2001.** Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*. 138, p75-82.
- Markovska L., Meshko V., Noveski V., Marinovski M. 2001.** Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 66, p463-475.
- Martinez-Huitle C.A., Brillas E. 2009.** Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87, p105-145.
- Masson S. 2015.** Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse Doctorat. Grenoble Alpes. 186p.
- Mebarki B. 2017.** Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire. Thèse Doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine1. 120p.
- Mechaels A.S. 1952.** Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange, engineering and process development. *Industrial & Engineering Chemistry*. 44, p1922-1930.
- Mechelhoff M., Kelsall G.H., Graham N.J.D. 2013.** Electrochemical behaviour of aluminium in electrocoagulation processes. *Chemical Engineering Science*. 95, p301-312.



**Mello Ferreira A., Marchesiello M., Thivel P.X. 2013.** Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing  $\text{Ca}^{2+}$  and ions by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*. 107, p109-117.

**Medellin-Castillo N.A., Padilla-Ortega E., Regules-Martínez M.C., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., Carranza-Alvarez C. 2017.** Single and competitive adsorption of Cd (II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annum*) waste. *Sustainable Environment Research*. 27, p61-69.

**Meinck F., Stooff H., Kohlschütte H. 1977.** *Les eaux résiduaires industrielles*. 2<sup>e</sup> Ed. Masson, Paris, France. 863p.

**Menkiti M.C., Onukwuli O.D. 2011.** Studies on dye removal from aqueous media using activated coal and clay: an adsorption approach. *New York Science Journal*. 4, p91-95.

**Meshko V., Markovska L., Mincheva M., Rodrigues A.E. 2001.** Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*. 35, p3357-3366.

**Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. 2004.** Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 114, p199-210.

**Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L. 2001.** Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*. 84, p29-41.

**Moneil A.J. 1980.** Les halométhanes dans l'eau : formation et élimination, Edition CIFEC. Paris. 123p.

**Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. 2017.** Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 202, p217-261.

**Mortula M., Shabani S., Rumaithi K.A., Nawaz W., Kashwani G. 2011.** Removal of phosphorus and BOD from secondary effluent using coagulation. *International Conference on Energy, Water and Environment*. Sharjah, UAE. 4p.

**Mouedhen G., Feki M., De Petris Wery M., Ayedi H. 2008.** Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. 150, p124-135.

**Nazih K., Shammam. 2005.** Coagulation and Flocculation, chapter 4, *Physicochemical Treatment Processes*. From Handbook of Environmental Engineering vol 3, The Humana Press Inc., Totowa, NJ. p103-139.

**Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. 2011.** Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Science of The Total Environment*. 409, p4141-4166.

**Ozcan A., Şahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A. 2008.** Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. 153, p718-727.

**Ozyonar F., Karagozolu B. 2011.** Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Polish Journal of Environmental Studies*. 20, p173-179.

**Pallier V., Feuilleade-Cathalifaud G., Serpaud B. 2011.** Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. *Chemosphere*. 83, p21-28.

**Parga J.R., Cocke D.L., Valenzuela J. L., Gomes J. a., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M. 2005.** Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 124, p247-254.

**Park E., Enander R., Barnett S.M., Lee C. 2001.** Pollution prevention and biochemical oxygen demand reduction in a squid processing facility. *Journal of Hazardous Materials*. 9, p341-349.

**Petit N. 2007.** Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV pour l'élimination de composés organiques volatils. Thèse doctorat, Université de Rennes 1, France, 246p.

**Popoff A. 2007.** Importance des interactions faibles dans l'adsorption de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces atomiquement planes : approche expérimentale et théorique. These De Doctorat, Université Paris 6. 165p.

**Pourbaix M. 1963.** Atlas d'équilibres électrochimiques. *Materials and Corrosion*. 14, 645 p.

**Picard T., Cathalifaud-Feuilleade G., Mazet M., Vandesteendam C. 2000.** Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Journal of Environment Monitoring*. 2, p77-80.

**Pigman W. 1970.** The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press. New York, USA, 452p.

**Privas E. 2013.** Matériaux ligno-cellulosiques: Élaboration et caractérisation. Thèse doctorat. L'École nationale supérieure des mines de Paris. 168p.



**Purkait M.K., Maiti A., Gupta S.D., De S., 2007.** Removal of Congored using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*. 45, p287-295.

**Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swain G.M. 1994.** Reviews: Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*. 24, p1077-1091.

**Robert L. 1989.** Opérations unitaires- Absorption. *Traité Génie et procédés chimiques Technique de l'ingénieur*. p2730-2731.

**Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. 2001.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, p247-255.

**Rodríguez-Chueca J., Ormad M.P., Mosteo R., Sarasa J., Ovelleiro J.L. 2015.** Conventional and Advanced Oxidation Processes Used in Disinfection of Treated Urban Wastewater. *Water Environment Research*. 87, p281-288.

**Rowell R.M., Jacobson R., O'dell J.L. 1995.** Proceeding of 3rd, Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding. *International Conference on Wood fiber-plastic Composites*. Madison, Wisconsin, USA, p137-140.

**Rinaudo M., et Joseleau J.P. 2008.** La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole?. Cermav-CNRS. 32p.

**Sahu O., Singh N. 2019.** Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. Chapter 13. In book: *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* .p367-416.

**Salman, J.M., Hameed, B.H. 2010.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*. 256, p129-135.

**Sanir K., Banerjee U.C. 1999.** Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Technology*. 24, p433-437.

**Saravia F., Frimmel F.H. 2008.** Role of NOM in the performance of adsorption membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*. 224, p168-171.

**Savaş Koparal A., Ögütveren U.B. 2002.** Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 83, p83-94.

**Sayal A., Bulasara V.K., Barman S. 2012.** A Study on Synthesis of Zeolite and Removal of Amido Black dye by adsorption with Zeolite. *Chemical and Process Engineering Research*. 2, p54-64.

- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., Fournet R. 2011.** Cinétique et catalyse. Editions TEC & DOC, Lavoisier, France, 2<sup>ème</sup> Ed.713p.
- Scheller H.V., Ulvskov P., 2010.** Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*. 61, p263-289.
- Senesi N., Chen Y. 1989.** Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. Toxic Organic Chemical in Porous Media. Ed, Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin V., Yarno B., eds., Ecological Studies, Vol 73, Springer-Verlag, Berlin, Germany. p37-90.
- Shaw A., Hashim K.S., Alkhaddar R., Pedrola M.O., Phipps D. 2017.** Influence of electrodes spacing on internal temperature of electrocoagulation (EC) cells during the removal (Fe II) from drinking water. In: The 3rd BUiD annual doctoral research conference, The British University, Dubai. p1-7.
- Sillanpää M. 2014.** Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. 1<sup>st</sup> Ed. Oxford, Butterworth-Heinemann. 382p.
- Slokar Y.M., LE Marechal A.M. 1998.** Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, p335-356.
- Solak M., Kihç M., Yazici H., Sencan A. 2009.** Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials*. 172, p345-352.
- Somorjai G.A., Li Y. 2010.** Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. 2<sup>nd</sup> Ed. *Surface & Colloid Chemistry*, Wiley & Sons, New Jersey, USA. 800p.
- Subinoy J., Jagabandhu R., Barun M., Pradhan S.S., Tripathy T. 2018.** pH responsive adsorption/desorption studies of organic dyes from their aqueous solutions by katira gum-*cl-poly* (acrylic acid-co-*N*-vinyl imidazole) hydrogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 553, p472-486.
- Sun H., Sun N., Li H., Zhang J., Yang Y. 2013.** Development of Multiresidue Analysis for 21 Synthetic Colorants in Meat by Microwave-Assisted Extraction–Solid-Phase Extraction–Reversed-Phase Ultrahigh Performance Liquid Chromatography. *Food Analytical Methods*. 6, p1291-1299.
- Sun L.M., Meunier F. 2003.** Adsorption- Aspects théoriques, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines. *Techniques de l'ingénieur*, 2730p.
- Swelam A.A., El-Nawawy M.A., Salem A.M.A, Ayman A.A. 2015.** Adsorption characteristics of Co(II) onto ion exchange resins 1500H, 1300H and IRC 86: isotherms and kinetics. *International Journal of Science and Research*. 4, p871-875.
- Swenson H., Stadie N.P. 2019.** Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir*. 35, p5409–5426.

- Szpyrkowicz L. 2005.** Hydrodynamic effects on the performance of electrocoagulation/ electro flotation for the removal of dyes from textile wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 44, p7844-7853.
- Tanneru C., Chellam S. 2012.** Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation-microfiltration of surface water. *Water Research*. 46, p2111-2120.
- Tavakoli M., Shemirani F., Hajimahmoodi M. 2014.** Trace level monitoring of pesticides in water samples using fatty acid coated magnetic nanoparticles prior to GC-MS. *Food Analytical Methods*. 7, p1-9.
- Thakur S., Chauhan M.S. 2018.** Treatment of Dye Wastewater from Textile Industry by Electrocoagulation and Fenton Oxidation: A Review. *Water Quality Management*. 79, p117-129.
- Thielemans W., Wool R.P. 2005.** Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber reinforced composites. *Polymer Composites*. 26, p695-705.
- Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Maran J.P. 2013.** Optimization of electrocoagulation process to treat biologically pretreated bagasse effluent. *Journal of Serbian Chemical Society*. 5, p78613-78626.
- Thompson C.O., Trenerry V.C. 1995.** Determination of synthetic colours in confectionery and cordials by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Journal of Chromatography A*. 704, p195-201.
- Tien C. 2019.** Chapter 1 : Introduction, p1 et 6. In *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*. 1st Ed, Elsevier Science. 429p.
- Tien C. 2019a.** Chapter 2 : Adsorbents, p8-9. In *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*. 1st Ed, Elsevier Science. 429p.
- Tien C. 2019b.** Chapter 3, Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions, p30 et 41. In *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*. 1st Ed, Elsevier Science. 429p.
- Tikhomirova T. I., Ramazanov G. R., Apyari V.V. 2017.** Adsorption Preconcentration of Synthetic Anionic Food Dyes (Reviews). *Journal of analytical chemistry*. 72, p917-934.
- Trifi I.M. 2012.** Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France. 170p.
- Tuzimski T. 2011.** Determination of Sulfonated Water-Soluble Azo Dyes in Foods by SPE Coupled with HPTLC-DAD. *Journal of Planar Chromatography-Modern TLC*. 24, p281-289.

**Ugurlu M., Gurses A., Dogar C., Yalcin M. 2008.** The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*. 87, p420-428.

**Un U.T., Koparal A.S., Bakir Ogutveren U. 2013.** Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. 223, p110-115.

**USEPA, 1999.** Wastewater Technology Fact Sheet-Ozone Disinfection (EPA 832-F-99-063). Washington, D.C, United States Environmental Protection Agency. Office of Water. 6p.

**Van Genuchten C.M., Peña J., Amrose S., Gadgil A.J. 2014.** Structure of Fe(III) precipitates generated by the electrolytic dissolution of Fe(0) in the presence of groundwater ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 127, p285-304.

**Vepsäläinen M., Pulliainen M., Sillanpää M. 2012.** Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC). *Separation and Purification Technology*. 99, p20-27.

**Vidal J., Villegas L., Peralta-Hernandez J.M., Salazar Gonzalez R. 2016.** Removal of acid black 194 dye from water by electrocoagulation with aluminum anode. *Journal of Environmental Science and health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering*. 51, p289-296.

**Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K. 2009.** Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science*. 43, p465-472.

**Weber E.J., Wolfe L.N. 1987.** Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6, p911-919.

**Weber W.J., McGinley P.M., Katz L.E. 1991.** Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*. 25, p 499-528.

**Weber W.J., Smith E.H. 1987.** Simulation and Design Models for Adsorption Processes. *Environmental Science and Technology*. 21, p1040-1050.

**Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. 2003.** Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*. 50, p23-28.

**Yahiaoui O., Lounici H., Abdi N., Drouiche N., Ghaffour N., Pauss A., Mameri N. 2011.** Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes. *Chemical Engineering and Processing*. 50, p37-41.

**Yang C.L. 2007.** Process for the traitement of alcohol distillery wastewater, *separation and purification technology*. 53, p135-140.

**Yilmaz A.E., Boncuokuoglu R., Kokakerim M.M. 2007.** A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution. *Journal of Hazardous Materials*. 149, p475-481.

**Zaied B.K., Rashid M., Nasrullah M., Zularisam A.W., Pant D., Singh L. 2020.** A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment*, 726 p1-23.

**Zhang Z., Wang L., Liu X., Zhang D., Zhang L., Li Q. 2015.** Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based micro solid-phase filter membrane extraction for simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food. *RSC Advances*. 5, p86445-86452.

**Zailani L.W.N., Zin N.S.M. 2018.** Application of Electrocoagulation In Various Wastewater And Leachate Treatment-A Review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 140, p1-9.

**Zajda M., Aleksander-Kwaterczak U. 2019.** Wastewater Treatment Methods for Efuents from the Confectionery Industry – an Overview. *Journal of Ecological Engineering*. 20, p 293–304.

**Zargar B., Parham H., Hatamie A. 2009.** Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles. *Chemosphere*. 76, p554-557.

**Zeldowitsch J. 1935.** On the theory of the Freundlich adsorption isotherm. *Acta Physiochimica. USSR*. 1, p961-974.

**Zhenhu H., Hui C., Feng J., Shoujun Y. 2010.** Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, *Journal of Hazardous Materials*, 173, p292–297.

**Zodi S. 2012.** Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière. Thèse doctorat. Université de Lorraine, France. 197p.

**Zongo I. 2009.** Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat, Université de Nancy. 227p.

**Zongo I., Wéthé J., Merzouk B., Hama Maïga A. 2011.** Traitement De Deux Effluents Textiles et D'un Effluent Simulé De Tannerie par Électrocoagulation : Etude Énergétique et

Effet Des Paramètres Opératoires sur le Traitement Des Polluants ; *European Journal of Scientific Research*. 62, p216-235.

**ETUDE  
EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE III :**

***MATERIELS  
ET METHODES  
D'ANALYSES***



### **III.1. Introduction**

Ce chapitre présente la préparation, la mesure de concentration de deux colorants alimentaires en solution aqueuse à savoir l'acid Red 14 (AR.14) ou Azorubine et l'acid Red 27 (AR.27) ou Amarante, avant et après un traitement d'électrocoagulation et d'adsorption sur noyaux de dattes brutes et greffées au sel de diazonium. Tous les produits, les préparations des deux colorants et matériaux d'adsorption, ainsi que les techniques de traitement et procédures d'analyse choisies dans cette étude, seront évoquées.

### **III.2. Bref aperçu sur les colorants étudiés**

Notre choix s'est porté sur des colorants alimentaires synthétiques commerciaux qui sont l'Azorubine et l'Amarante. Ils appartiennent à la famille des azoïques. Les colorants azoïques constituent le groupe le plus important des colorants synthétiques utilisés au monde. Le terme azoïque implique une ou plusieurs doubles liaisons réunissant deux atomes d'azote qui sont liés à un nombre fluctuant de noyaux aromatiques plus ou moins substitués. Ces substitutions sont fondamentales notamment dans le domaine de la toxicité: elles conditionnent l'hydro ou la lipo-solubilité.

#### **❖ Azorubine**

L'Azorubine est un colorant alimentaire synthétique anionique de poudre rouge à marron, il se présente généralement sous forme de sel disodique. Les principaux groupes alimentaires contribuant à l'apport alimentaire en azorubine sont les produits à base de chocolat, les confiseries, les sauces émulsionnées, les boissons gazeuses, des bonbons sucrés, des gâteaux au fromage, en particulier lorsque les aliments sont traités thermiquement après la fermentation (Basu et Gopinatha., 2016 ; Doganlar et al., 2016). Il est également présent dans les bains de bouche à l'oraldène. Ce colorant peut être réduit dans l'organisme en une amine aromatique hautement sensibilisante (Amin et al., 2010). Plus inquiétant encore, ce colorant est couramment utilisé dans la plupart des sirops pharmaceutiques et l'enrobage des pilules et des gélules, en particulier dans les médicaments pour enfants (Salama et al., 2016). Une dose journalière acceptable (DJA) de 4 mg/kg pc/jour a été maintenue par le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA, FAO/WHO, 2012). Il a été signalé qu'une dose excessive d'azorubine endommage le foie et diminue également la fonction de certaines principales enzymes métaboliques (Shukla et al., 2012). Cependant, diverses études ont rapporté que ces limites sont fréquemment dépassées, c'est pourquoi la quantification de ce colorant alimentaire est nécessaire (Sawaya et al., 2008; Sierra-Rosalesa et al., 2017). Les

colorants exercent des effets histopathologiques sur les tissus hépatiques et rénaux des rats, indiqués par vacuolisation, gonflement, nécrose et pycnose de leurs cellules. En tout état de cause, ce colorant ne semble pas posséder de pouvoir cancérigène (Mekkawy et al., 1998). Des études histopathologiques ont montré un dépôt de pigment brun dans les voies portales et les cellules de Van Kuppfer du foie et des reins principalement induit par ce colorant (Aboel-Zahab et al., 1997; Amin et al., 2010). Salama et al., 2016 dans leur enquête, ont abordé le potentiel de l'azorubine à induire la mutagénicité et la cancérigénicité hépatique chez les souris mâles via des profils d'expression protéique en électrophorèse native et SDS, et en analysant sept isozymes, en plus des paramètres moléculaires. Khan et al., 2020 ont prouvé que l'azorubine utilisée comme colorant alimentaire a un impact cytotoxique et génotoxique sur les cellules méristématiques d'*Allium cepa*. A une concentration supérieure à 0,25 %, il a été constaté que les effets négatifs sur les cellules d'*Allium cepa* étaient atteints. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser ces colorants à doses limitées. Les effets indésirables possibles peuvent inclure des éruptions cutanées et des allergies respiratoires, même à la dose recommandée, chez les personnes sensibles. La capacité de liaison sur l'albumine sérique humaine et bovine a également été documentée dans des études récentes (Amchova et al., 2015 ; Ramesh et Muthuraman., 2018). Certaines recherches ont indiqué que des effets possibles sur la santé humaine sont produits après la consommation de ce colorant tel que des réactions allergiques chez les personnes qui sont intolérantes aux salicylates (aspirine, baies), des éruptions cutanées et un gonflement de la peau (Himri et al., 2011 ; Elekima et Ollor., 2016). Des études sur la reproduction par multigénération et sur la tératogénicité n'ont révélé aucun effet sur la fonction de reproduction et aucun potentiel tératogénique. Les études à long terme n'ont pas, elles aussi, apporté de preuve d'activité cancérigène (Reynal et Multon., 2009).

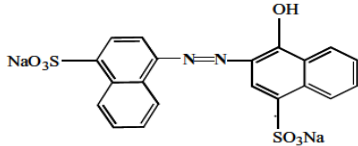
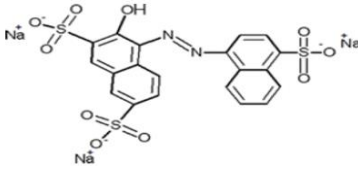
#### ❖ Amarante

L'amarante est un colorant alimentaire anionique de couleur rouge foncé à violet et est largement utilisé comme additif dans les industries alimentaires et cosmétiques (papier, des textiles, des aliments et des boissons). Ce colorant était traditionnellement extrait de la plante *Amaranthus* (Morajkar et al., 2019). En effet, le nom Amarante est dérivé de la plante *Amaranthus* ou « blé des Incas », est une herbacée de la famille des chénopodées, du genre amaranthacées. On l'appelle aussi « queue de renard » en raison de la forme de ses fleurs. Son nom provient du Grec « *amaranthos* », qui signifie « ne se flétrit pas, ne se fane pas », et lui aurait été attribué en raison de ses fleurs qui se fanent très lentement. C'est une plante

originaire d'Amérique centrale qui aurait été découverte il y a plus de 6000 ans dans la région de Veracruz. Ces dernières années, ce colorant est synthétisé artificiellement à l'échelle industrielle, sous forme de sel trisodique, avec une solubilité dans l'eau et une efficacité de teinture améliorées pour les tissus, le cuir, le papier, etc. (Morajkar et al., 2019). Des études récentes ont montré que l'amarante qui fait partie des colorants azoïques, peut avoir des effets néfastes sur la santé animale et humaine (Filali et al., 2004; Lau et al., 2006). En 1971, le premier rapport sur les effets cancérigènes possibles de l'amarante est apparu en Union soviétique (Omaye, 2004). Depuis, plusieurs groupes de recherche ont évalué l'impact toxique des colorants azoïques, et de l'amarante en particulier. D'autre part, le clivage réducteur des liaisons azoïques dans le colorant amarante produit des amines dont on sait qu'elles sont cancérigènes (Drake., 1975). En 1976-1977, l'amarante est interdite en France (sauf pour le caviar et ses succédâtes) à la suite d'une campagne de presse nationale. Tsuda et al., 2001 ont mené des études de génotoxicité sur un groupe de quatre souris gravides avec une dose quotidienne de 2000 mg/kg/jour, le test s'est avéré positif après l'administration d'Amarante. Il a été noté que l'ADN dans le côlon chez la souris était endommagé lors de l'injection d'un colorant amarante à 10 mg/kg/jour. Des études d'interaction avec l'ADN et d'évaluation cytogénique in vitro utilisant un colorant à l'amarante (0,02-8 mM) ont été menées par Mpountoukas et al. 2010 dans les cellules sanguines périphériques humaines et ils ont trouvé un potentiel toxique élevé du colorant pour les lymphocytes humains. Une étude mutagène et génotoxique de l'amarante a également été menée par Das et al., 2004 en utilisant le test de mutagénicité d'Ames et la moelle osseuse de la souris (in vivo). Ils ont conclu que les doses d'amarante de 50 à 200 mg/kg de poids corporel ne montrent aucun effet mutagène ou génotoxique. Dans un autre sujet, plusieurs auteurs ont publié au sujet de l'allergie au pollen de l'amarante (Singh et Kumar., 2003 ; Tehrani et al., 2010). En revanche, un seul cas d'anaphylaxie alimentaire à la graine d'amarante a été publié en 2013 par Kasera et al., 2013, chez une femme de 60 ans, 5 min après ingestion de farine d'amarante (appelée « rajgira » en Inde). Les auteurs décrivent chez leur patiente une réaction anaphylactique avec symptômes cutanés, oculaires, pharyngés et digestifs. Elle avait présenté auparavant deux réactions plus modérées à l'ingestion de graines d'amarante grillées. D'autres effets indirects tels que des problèmes allergiques et asthmatiques de l'amarante lorsqu'il est administré en association avec un médicament à l'aspirine chez certains patients ont également été rapportés (Nevado et al., 1995 ; Zhang et Ma., 2013). Le Comité européen mixte des additifs alimentaires ou Joint Expert Committee for Food Additives (JECFA), en collaboration avec la FAO/OMS, a évalué les effets toxicologiques de l'amarante en 1972, 1975, 1978 et 1984. Le Comité scientifique

de l'alimentation humaine de l'UE a réalisé des études indépendantes en 1976, 1979 et 1983 et, en collaboration avec le JECFA, est convenu d'une dose journalière acceptable (DJA) de 0,50 à 0,8 mg/kg pc/jour, compte tenu d'une étude de cancérogénicité à long terme chez le rat (Mpountoukas et al., 2010 ; EFSA, 2010). L'Autorité européenne de sécurité des aliments a révisé en 2010 la DJA à 0,15 mg/kg pc/jour en considérant un facteur d'incertitude de 100. Bien qu'il y ait des désaccords dans plusieurs études sur les effets cancérogènes et génotoxiques du colorant amarante, tous ces groupes d'experts s'accordent sur le fait que la réduction du groupe azoïque de l'amarante dans le tractus gastro-intestinal produit des amines aromatiques sulfonées libres, connues pour être toxiques, cancérogènes, et mutagène et peut pénétrer dans le système de circulation systémique et provoquer des effets indésirables (King-Thom, 2000 ; Mpountoukas et al., 2010). Ces derniers temps, l'utilisation de l'amarante comme additif alimentaire a été complètement interdite aux États-Unis en tant que cancérogène présumé (Omaye, 2004), elle est autorisée dans de nombreux autres pays, y compris le Canada, car la structure chimique est assez similaire à d'autres colorants considérés comme non cancérogènes. Le **Tableau III.1** suivant donne quelques caractéristiques physico-chimiques de ces colorants étudiés tirées de différents ouvrages :

**Tableau III.1** Principales caractéristiques physico-chimiques des colorants étudiés

Colorants	Azorubine (AR.14)	Amarante (AR.27)
<b>IUPAC</b>	Disodium 4-hydroxy-2-((E)-(4-sulfonato-1 naphthyl) diazenyl) naphthalene-1-sulfonate	Trisodium (4E)-3-oxo-4-[(4 sulfonato-1- naphthyl) hydrazono] naphthalene- 2,7-disulfonate
<b>Synonyme</b>	Acid Red 14, Carmoisine, brilliant carmoisine O, Food Red 3, (C.I.14720)	Acid Red 27, Food Red 9, (C.I. 16185)
<b>Code E</b>	E122	E123
<b>Couleur</b>	Rouge	Rouge
<b>Famille</b>	Azoïque	Azoïque
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	502,44	607,497
<b>Solubilité dans l'eau (g/L) (20°C)</b>	120	60
<b>Point de fusion/congélation</b>	>300°C	120°C
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	506	523
<b>Structure</b>		

### III.3. Bref aperçu sur le greffant « Sel de Diazonium »

#### ❖ Propriétés

Les sels de diazoniums ont été découverts en 1858 par le chimiste Allemand Johann Peter Griess (Callonec et al., 2011). Leur découverte avait alors révolutionné la chimie des colorants. Leur structure se présente sous la forme  $R-N_2^+X^-$  où R représente un groupement aryle ou alkyle et  $X^-$  un anion organique ou inorganique faiblement nucléophile. Bien qu'il soit possible en théorie de faire une grande variété de combinaisons pour le couple  $R/X^-$  la nature des deux groupements influence fortement la stabilité finale du sel, le rendant dans certains cas instable, voir explosif. Ceci est dû au fait que le diazote est un très bon nucléofuge, la fonction diazonium est par conséquent très réactive et doit être stabilisée. Par conséquent, l'exploitation de ces composés est difficile en synthèse. Les alkyles diazoniums sont par exemple majoritairement non isolables et donc rarement utilisés. En revanche, les aryles diazoniums sont beaucoup plus stables en raison de la conjugaison existant entre le cycle aromatique et le groupe diazoté. Lorsqu'ils sont associés avec un contre-ion stabilisant, ces sels peuvent être isolés sous forme cristalline. Certains tétrafluoroborates de diazoniums sont même commerciaux (Callonec, 2014).

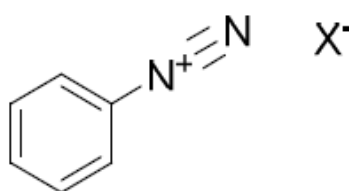


Figure III.1. Structure d'un sel d'aryle diazonium (Callonec, 2014)

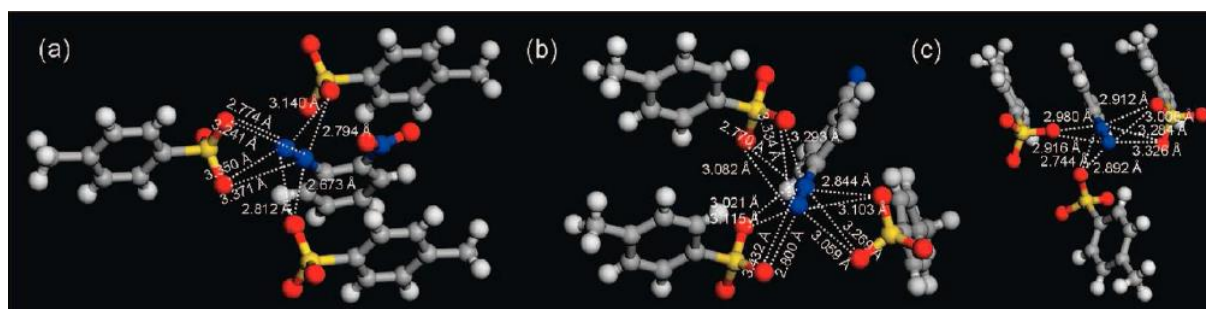
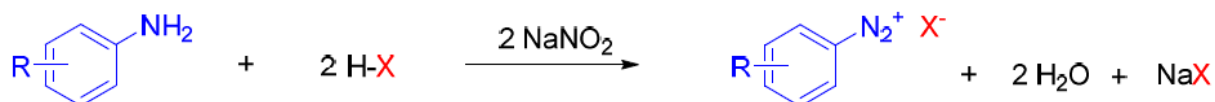


Figure III.2. Image RX de trois composés diazonium sous forme cristalline (Filimonov et al., 2008)

La distance entre les atomes d'azote du cation et les atomes d'oxygène de l'anion (**Fig III.2**) sous forme cristalline peut expliquer la bonne stabilité de ces sels. En effet, plus la distance est faible, meilleure est la stabilité. On peut observer sur les images RX que chaque cation est entouré par trois anions tosylates et que la distance azote-oxygène est relativement faible (en moyenne de 2,7 Å). En comparaison, les structures RX de chlorures de diazoniums beaucoup plus instables montrent une distance interatomique N-Cl entre 3,22 et 3,56 Å ([Romming, 1963](#)). Le choix du contre-ion pour de tels composés est donc primordial lorsqu'on veut les utiliser en synthèse organique.

### ❖ Préparation et utilisation

Les sels de diazonium peuvent être préparés de différentes manières. La manière la plus communément utilisée est également la plus ancienne. Elle consiste à diazoter une aniline en utilisant du nitrite de sodium en milieu aqueux, le tout en présence d'un acide de Bronsted ([Callonec, 2014](#)).



**Figure III.3.** Synthèse classique des sels de diazoniums

Le choix de l'acide régit alors la nature du contre-ion ( $X^-$ ), ceci est crucial car détermine la stabilité et la réactivité du sel de diazonium. De nombreuses variantes de cette méthode ont été appliquées en variant l'acide utilisé. Elle donne de manière générale de bons rendements quand le sel de diazonium généré est insoluble dans l'eau. La purification et l'isolation de sels purs peuvent par contre s'avérer difficile compte tenu de l'instabilité imprévisible de tels composés. D'autres méthodes existent pour générer des sels de diazoniums, on peut utiliser d'autres agents de diazotation pour remplacer le  $\text{NaNO}_2$  par exemple des nitrites d'alkyle,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NOHSO}_4$ ,  $\text{NOBF}_4$ , ou encore  $\text{NOOCOCF}_3$  ([Doyle et Bryker., 1979](#)). Toutefois ces composés se révèlent extrêmement instables et demandent donc de prendre des conditions de sécurité particulières.

Les diazoniums sont utilisés en raison de leur grande réactivité qui leur permet de réaliser plusieurs types de transformations ([Mahouche-Chergui et al., 2011](#)). Leurs applications peuvent être résumées en trois grandes familles de réactions. Les réactions d'addition sur la fonction chimique diazonium (A), les substitutions du diazote (B) et les réductions du sel (C) (**Fig III.4**). Les additions de nucléophiles comme les anilines tertiaires,

les phénols et les aryles zinciques donnent lieu à la formation de fonctions azo. Cette réaction est notamment très utilisée pour la synthèse de colorants (Callonrec, 2014).

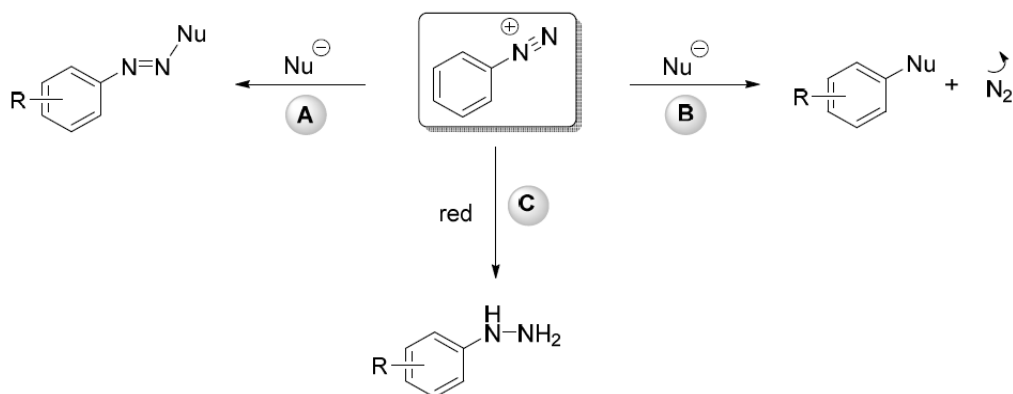


Figure III.4. Réactivité générale des diazoniums (Callonrec, 2014).

### III.4. Réactifs utilisés

Les différents réactifs employés au cours de cette étude (Tableau III.2) sont de grade analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau III.2. Quelques caractéristiques des principaux réactifs chimiques utilisés

Réactifs	Formule chimique	Marque	Pureté
Azorubine (AR14)	$C_{20}H_{14}N_2Na_2O_7S_2$	CIBA	90%
Amarante (AR27)	$C_{20}H_{14}N_2Na_3O_{10}S_3$	CIBA	90%
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem	37%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck	99%
Chlorure de sodium	NaCl	Sigma-Aldrich	99%
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Merck	95-97%
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Sigma-Aldrich	99.9%
Sulfate de mercure	$HgSO_4$	Merck	99-100%
Sulfate d'argent	$Ag_2SO_4$	Merck	98,5%
Bi-phthalate de potassium	$C_8H_5KO_4$	Merck	99%
Sel de Diazonium	$R-N \equiv N^+$	Synthétisé	/



### III.5. Préparation des solutions et des matériaux à l'adsorption

#### III.5.1. Préparation des solutions

La solution mère de chaque colorant étudié, a été préparée dans une fiole jaugé de 1 L par dissolution d'une quantité considérée du produit (essais fréquents à 0,05g/L) dans l'eau bi-distillée produite par un bi-distillateur (**Aquatron**), à l'abri de la lumière, sous agitation et à température ambiante jusqu'à dissolution complète du colorant. Tous les autres produits utilisés dans le **Tableau III.2**, ont été préparés en solution aqueuse dans la même eau bi-distillée.

#### III.5.2. Préparation des matériaux à l'adsorption

##### III.5.2.1 Préparation des noyaux de dattes brutes

Les noyaux de dattes (ND) (**Fig. III.5**) ont été collectés sur les vastes champs agricoles locaux d'Oued-souf en Algérie; ils ont été lavés plusieurs fois avec l'eau bidistillée pour enlever toute la poussière. Après cela, le matériau a été séché à 105 °C dans l'étuve pendant 24 h pour évaporer l'humidité. Les ND secs ont été broyés avec un broyeur de marque (**Janke and Kunkel IKA labortechnik**) afin d'améliorer sa surface spécifique. Enfin, la poudre obtenue a été utilisée pour les essais d'adsorption à granulométrie de 1 mm de diamètre.



**Figure III.5.** Aspect des noyaux de dattes avant et après broyage

##### III.5.2.2 Préparation des noyaux de dattes greffées

Les noyaux de dattes brutes en poudre ont été greffées par un sel de diazonium (SD) ou Sel de 4-aminobenzènediazonium au laboratoire de Chimie Organique Bioorganique, Réactivité et Analyse (UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen, France). La synthèse du composite choisi a nécessité d'abord l'incubage de le SD dans une solution acide (HCl 0,5 M) contenant de l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ) (10: 1 v/v (HCl /  $H_3PO_2$ )) et 2,5 g de ND, puis agité pendant 5 min à 200 tr/min. Le produit obtenu appelé (ND<sub>SD</sub>) a été récupéré par



simple filtration et nettoyé plusieurs fois avec l'eau bidistillée. Le produit final a été séché à l'étuve à 50 °C pendant 24 h.

### III.6. Techniques d'analyse

Plusieurs techniques d'identification ou de mesure des colorants étudiés ont été sollicitées que ce soit en milieu aqueux ou dans la boue formée notamment après le traitement d'EC. Les matériaux d'adsorption utilisés ( $ND_{\text{Brute}}$  et  $ND_{\text{SD}}$ ) ont été caractérisés aussi; ceci pour en déduire l'efficacité de chaque procédé choisi.

#### III.6.1. Techniques et paramètres analysés pour les colorants en solution aqueuse

##### III.6.1.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'absorption des rayonnements électromagnétiques dans le domaine UV-Visible par les composés chimiques. Cette technique est basée sur la loi de Beer-Lambert qui montre, pour des solutions diluées, une relation de proportionnalité entre l'absorbance du composé et sa concentration selon l'Eq III.1 :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III.1})$$

**A** : l'absorbance

$\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante en solution.

$l$  (cm) : l'épaisseur de la cuve.

**C** (mol/L) : la concentration de l'espèce absorbante

Pour les besoins du contrôle en continu des concentrations en colorants en amont et aval de chaque traitement étudié, l'étalonnage est une nécessité. A cet effet, une solution mère de chacun des colorants a été préparée à 50 mg/L, par dissolution dans l'eau bi-distillée. Les solutions filles devant servir à l'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées (10 à 40 mg/L). Afin de déterminer, la longueur d'onde maximale de chaque colorant alimentaire, il a été nécessaire de faire un balayage de spectre entre 400 et 800 nm à partir des solutions filles préparées déjà. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible (**JENWAY 7315**). La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en verre avec un trajet optique de 1 cm. Les **Fig III.6** et **Fig III.7**, présentent les spectres d'absorption et les courbes d'étalonnages d'AR.14 et d'AR.27 pour chacune des concentrations testées. Il est constaté que la longueur d'onde maximale d'absorption trouvée

est de 506 nm pour l'AR.14 et de 523 nm pour l'AR.27. Il est observé aussi une bonne linéarité dans le domaine de concentration considéré. En effet le coefficient de corrélation est proche de l'unité pour chacun des colorants.

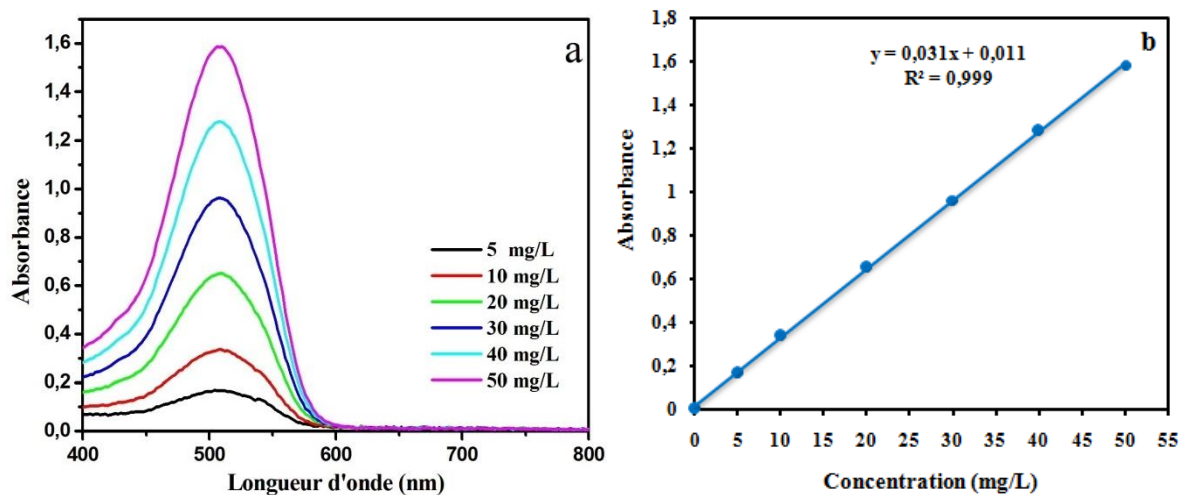


Figure III.6. (a) Spectres d'absorbance des différentes concentrations utilisées ; (b) Courbe d'étalonnage d'AR.14

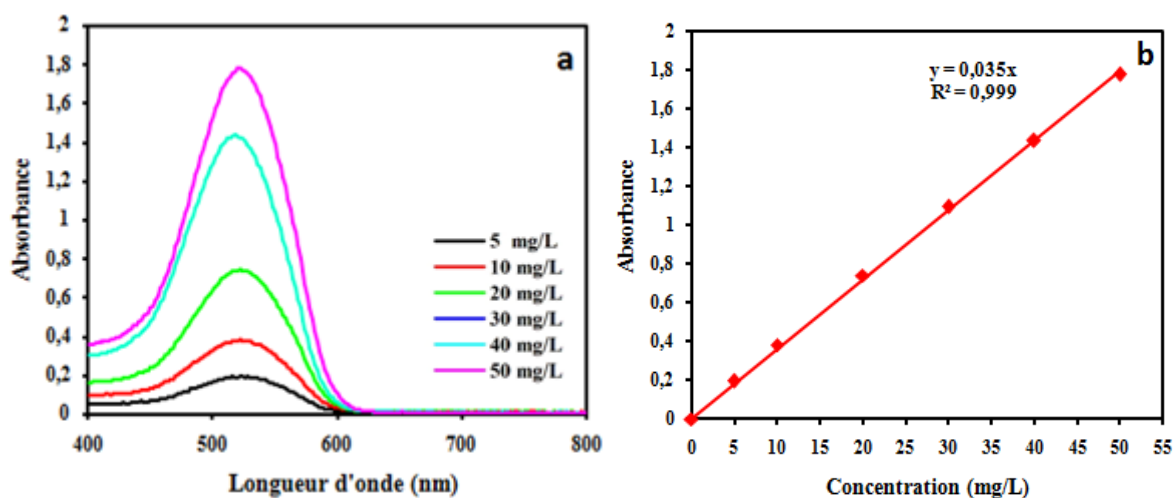


Figure III.7. (a) Spectres d'absorbance des différentes concentrations utilisées ; (b) Courbe d'étalonnage d'AR.27

### III.6.1.2. Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS/MS)

La LC-MS/MS est une technique analytique qui combine le pouvoir séparateur de la HPLC sur les matériaux de masse moléculaire élevée aux capacités du spectromètre de masse (MS) à détecter et à confirmer de façon sélective l'identité des molécules. Le principe est basé sur les

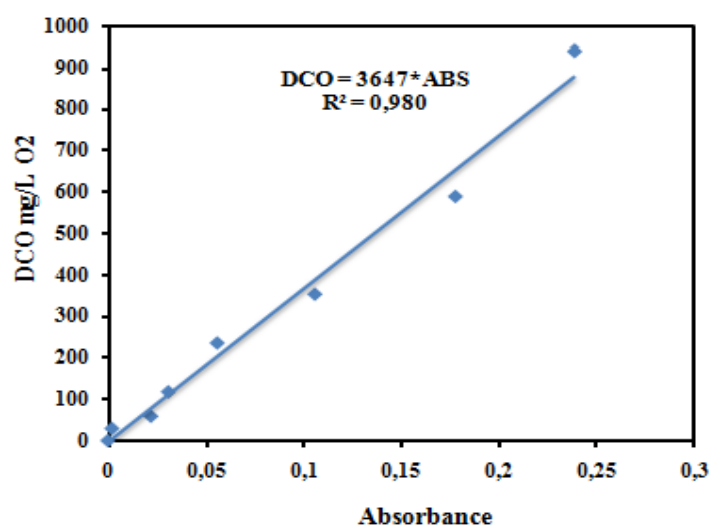
différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile. La LC-MS utilise un système de HPLC, mais au moment où les phases mobiles du liquide quittent la colonne, l'échantillon est vaporisé sous forme de microgouttelettes. Celles-ci s'évaporent rapidement et libèrent des molécules ionisées de l'analyte qui sont ensuite séparées dans le MS. L'atomisation ou la nébulisation supplémentaire peut contribuer à améliorer la qualité des pulvérisations à haut débit en utilisant un gaz inerte à haut débit, comme l'azote. Dans ce travail les échantillons prélevés ont été analysés par un **Agilent 1260 infinity LC** couplé par un MS **Agilent 6420 Triple Quadadrupole** à double MS de marque Agilent Technologies (**Fig III.8**), équipée d'une pompe binaire modèle **G1312B**, d'un injecteur automatique, d'un compartiment de colonne thermostaté et d'un détecteur UV à barrette des diodes (DAD) (**Agilent, USA**) ultrasensible qui offre la plus basse limite de détection avec une haute stabilité de la ligne de base, une vitesse d'acquisition de 3 Hz ; permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés (Colorants alimentaires) qui ont été séparés par une colonne analytique du type **Poroshell 120 EC-C18** (2.7 $\mu$ m, 4.6mm  $\times$  100mm). La phase mobile est constituée de deux solutions, l'une (A) d'acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 5,0 mM dans l'eau ultra-pure et la seconde (B) d'acétonitrile (70/30 v/v) avec un débit de 0,3 mL/min à une température de 40 °C. Le volume d'injection était de 5  $\mu$ L et le détecteur DAD a été réglé à 254 nm pour AR.14 et 210 nm pour AR.27. Le spectromètre de masse fonctionnait en mode d'ionisation électrospray (ESI-) en polarité négative et dans une plage de masse de 100 à 700 m/z. Avant l'analyse par LC-MS/MS les échantillons sont filtrés sur des filtres micropores à 0,45  $\mu$ m ([Wang et al., 2004](#) ; [Steter et al., 2014](#) ; [Chhabra et al., 2015](#)). Il est important de signaler que les analyses des deux solutions d'AR.14 et AR.27 ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse Physico-chimiques et Expertise Industrielle (CRAPC Expertise SPI), Tipaza, Algérie.



**Figure III.8.** Chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse

### III.6.1.3. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO est un paramètre global caractérisant la solution, cette mesure fait actuellement référence en matière d'évaluation de la pollution des eaux usées par des éléments carbonés. C'est l'une des données de base qui permet de définir la qualité de l'eau. Elle correspond à la consommation d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique. La détermination de la DCO est effectuée par la méthode standard d'analyse des eaux (APHA., 2005). Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) en milieu acide ( $H_2SO_4$ ), en présence du sulfate d'argent ( $Ag_2SO_4$ ) comme catalyseur pour faciliter l'oxydation des composés aliphatiques, et du sulfate de mercure ( $HgSO_4$ ) comme complexant des chlorures empêchant leur oxydation en  $Cl_2$  gazeux par le dichromate. La DCO est évaluée sur une prise d'essai de 2,5 mL d'échantillon qu'on mettra dans un tube DCO contenant les solutions citées auparavant. L'ensemble est mis dans un réacteur de DCO à  $150^\circ C$  pendant 2 heures. Dans un tube propre, on introduit 3,5 mL de la solution acide (1,018 g de  $Ag_2SO_4$  dans 100 mL de  $H_2SO_4$ ) ; 2,5 mL d'échantillon (contenant le  $C_8H_5KO_4$  pour l'étalonnage, le colorant considéré pour la mesure, et l'eau bi-distillée pour le blanc) et 1,5 mL de la solution de digestion (10,20 g/L  $K_2Cr_2O_7$  + 33,30 g/L  $HgSO_4$  + 167ml  $H_2SO_4$ ). Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans le réacteur pendant 2 heures. L'excès de dichromate de potassium est déterminé par la mesure d'absorbance à 600 nm. La différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO. La droite d'étalonnage représentant la DCO en fonction de l'absorbance de différentes concentrations en  $C_8H_5KO_4$ , est représentée sur la **Fig III.9.**



**Figure III.9.** Courbe d'étalonnage pour la mesure de la DCO

### III.6.2. Techniques de caractérisation de la boue formée après EC

Comme il a été dit précédemment, la technique d'EC a pour inconvénient la production de boue en fin de traitement. La connaissance des caractéristiques de cette boue est indéniable, étant donné la dangerosité et l'impact environnemental négatif en cas de rejet de ces boues dans l'environnement notamment pour les boues contenant des métaux lourds ou composés organiques toxiques tels les colorants azoïques.

#### III.6.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Cette absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon de matériau est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour analyser les colorants alimentaires (AR.14 et AR.27) avant EC et les boues formées après EC, il a été utilisé un IR de marque (**Tensor 27, Bruker**) de résolution 4  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig III.10**). Il est important de mentionner que les caractérisations IR, MEB et EDS, ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Organique Bioorganique, Réactivité et Analyse (UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen, France).



**Figure III.10.** Modèle de spectroscope infrarouge à transformée de Fourier utilisé

### III.6.2.2. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS (MEB/EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Pour analyser la morphologie de surface des boues nous avons utilisé le microscope électronique à balayage de marque **ZEISS EVO/MA25**. L'appareil utilisé est doté d'un détecteur à électrons rétrodiffusés (**Detector X-Max 80 OXFORD ; Fig III.11**) pour évaluer la composition chimique en fonction de la densité atomique moyenne dans la microstructure des boues. Les analyses qualitatives et semi quantitatives ont nécessité l'utilisation d'un spectromètre **EDS de type Zeiss Evo 15 (Fig III.11)**.



**Figure III.11.** Microscope électronique à balayage couplé à l'EDS

### III.6.3. Techniques de caractérisation des Noyaux de Dattes brutes ou greffées utilisés

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des ND brute ou greffées au sel de Diazonium (ND<sub>SD</sub>). Pour les ND<sub>Brute</sub> ces propriétés sont en majeure partie identifiées au laboratoire et détaillées dans la thèse de [Hachani, 2019](#). Pour la caractérisation des ND<sub>SD</sub>, elle a été réalisée au Laboratoire de Chimie Organique Bioorganique, Réactivité et Analyse (UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen, France).

### III.6.3.1. Techniques de caractérisation des $ND_{Brute}$

Les paramètres de caractérisation des  $ND_{Brute}$ , ont visés les analyses : de granulométrie, le taux d'humidité, la Teneur en Matières Azotées Totales (TMA), le Taux de Cellulose Brute (CB), le Taux de Lignine de Klason (LK), la teneur en sucres, les fonctions ou oxydes de surface, le pH et la conductivité, le pH de point de charge nulle ( $pH_{pcz}$ ), la surface spécifique (BET) [Hachani, 2019](#). La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la Microscopie électronique à balayage (MEB), elle a été réalisée au Laboratoire de Chimie Organique Bioorganique, Réactivité et Analyse (UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen, France).

### III.6.3.2. Techniques de caractérisation des $ND$ greffées

Pour le greffage des  $ND_{SD}$ , les paramètres de caractérisation visés sont les analyses de : Surface spécifique, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

## III.7. Equipement et procédure expérimentale du traitement par EC

Toutes les expériences d'EC de la solution AR.14 ou d'AR.27 ont été réalisées selon le dispositif présenté à la **Fig III.12**. Dans un réacteur batch en verre et cylindrique, de capacité 1 L, sont immergées deux électrodes identiques en Aluminium. La surface totale et immergée de chacune d'elles est de 45 cm<sup>2</sup> et 36 cm<sup>2</sup> respectivement. Le type de connexion est monopolaire où les deux électrodes sont espacées de 1 cm afin de minimiser la chute ohmique dans le réacteur. Après chaque essai, les électrodes sont nettoyées puis rincées avec HCl (0,1 M) et l'eau bidistillée successivement; ensuite séchées avant d'être réutilisées. De plus, pour une utilisation efficace et durable des électrodes, l'anode et la cathode ont été interchangées. Une densité de courant continue et constante est maintenue au moyen d'un potentiostat (Metrix-AX-502). La solution aqueuse d'AR.14 ou d'AR.27 à concentration appropriée, est mise dans le réacteur sous agitation mécanique à 200 t/min durant chaque essai d'EC. Afin de maintenir une conductivité suffisante lors du passage du courant dans le réacteur, une solution d'électrolyte support de 1,5 g/L en NaCl a été ajoutée à la solution d'AR14 ou d'AR.27; la conductivité mesurée a été de 3,2 ms/cm. Pour les besoins d'optimisation, le pH de la solution pour les deux colorants a été ajusté avec HCl ou NaOH (1 M) avant EC. En fin de chaque expérience, l'échantillon d'AR.14 ou d'AR.27 est décanté pendant un minimum de temps de 30 min, afin d'aboutir à une bonne clarification. Après décantation, environ 20 mL de



surnageant est échantillonné du réacteur, pour mesurer l'absorbance et la DCO. Le taux d'efficacité d'élimination de l'AR.14 et l'AR.27 a été calculé selon l'Eq (III.2).

$$R(\%) = \frac{(T_0 - T_f) \times 100}{T_0} \quad (\text{III.2})$$

Où  $T_0$  et  $T_f$  sont les valeurs de mesure d'absorbance ou de DCO avant et après chaque expérience EC, respectivement.

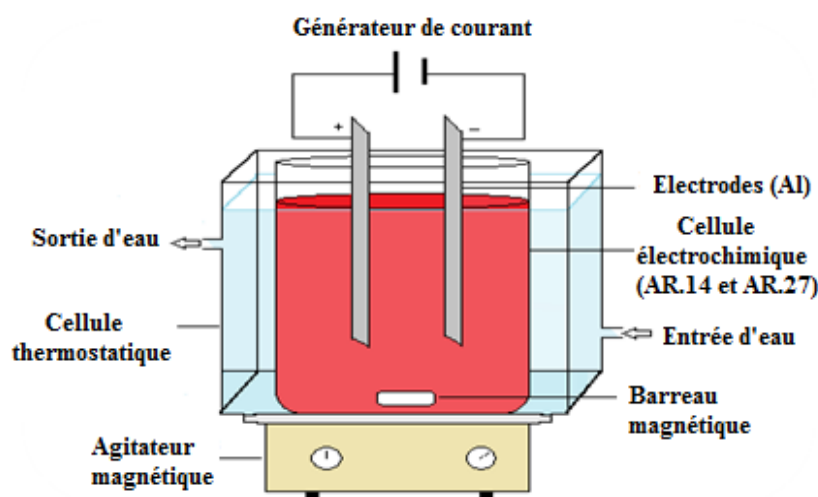


Figure III.12. Dispositif expérimental utilisé dans l'EC

### III.8. Equipement et procédure expérimentale du traitement par adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans une série de béchers de 75 mL (Fig III.13). Dans chaque bécher, une concentration considérée d'adsorbant ND (brute ou greffée) a été mélangée avec 50 mL de la solution de colorant « AR.14 ou AR.27 ». Les effets de différents paramètres intervenants sur l'efficacité de l'élimination de colorant, ont été étudiés en faisant varier le pH (2 à 9), la concentration initiale en colorant (25, 50 et 60 mg/L), et la température (20 à 50 °C). L'agitation du mélange est effectuée à 200 tr/min à différents temps de contact adsorbant/colorant. Après l'équilibre d'adsorption, les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin la concentration résiduelle du colorant considéré. Pour les essais d'influence de pH sur l'adsorption de ces colorants, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique et la soude à 3 M. La capacité d'adsorption d'un colorant donné sur les ND ( $Q_e$ ) a été calculée selon l'Eq (III.3).

$$Q_{e(\text{mg/g})} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (\text{III.3})$$



Où

$C_0$  et  $C_{eq}$  sont la concentration initiale et celle à l'équilibre du colorant ;

$m$  est la masse du sorbant (g);

$V$  est le volume de la solution (L).



**Figure III.13.** Dispositif d'adsorption batch employé

### III.9. Conclusion

Cette partie a été consacrée à mettre en place l'ensemble des techniques de préparation et de mesure employés dans le traitement d'EC et d'adsorption utilisant les ND brutes et greffées pour l'élimination de deux colorants alimentaires l'AR.14 ou l'AR.27 en solution aqueuse. La caractérisation des matériaux (Boue,  $ND_{Brute}$  et  $ND_{SD}$ ) était plus lourde à gérer étant donné la limitation de cadence d'analyse notamment pour le MEB/EDX, surface spécifique et IRTF.

**Références bibliographiques**

**Abuel-Zahab H., El-Khyat Z., Sidhom G., Awadallah R., Abdel-al W., Mahdy K. 1997.** Physiological effects of some food coloring additives on rats. *Bollettino Chimico Farmaceutico*. 136, p615-627.

**APHA, 2005.** Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. 526 American Public Health Association, DC, Washington.

**Amchova P., Kotolova H., Ruda-Kucerova J. 2015.** Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 73, p914-922.

**Amin K.A., Abdel Hameid H., Abd Elsttar A.H. 2010.** Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. *Food and Chemical Toxicology*. 48, p2994-2999.

**Basu A., Gopinatha S.K. 2016.** Spectroscopic and microcalorimetric studies on the molecular binding of food colorant acid red 27 with deoxyribonucleic acid. *Journal of Molecular Recognition*. 29, p363-69.

**Callonnec F.L., Fouquet E., Felpin F.X. 2011.** Unprecedented Substoichiometric Use of Hazardous Aryl Diazonium Salts in the Heck-Matsuda Reaction via a Double Catalytic Cycle. 13, p2646-2649.

**Callonnec F.L. 2014.** Nouveaux développements dans la chimie des sels de diazonium en catalyse organométallique : catalyse hétérogène en milieux aqueux. Thèse Doctorat. Ecole doctorale des sciences chimiques, Université de Bordeaux. 189p.

**Chhabra M., Mishra S., Sreekrishnan T.R. 2015.** Immobilized laccase mediated dye decolorization and transformation pathway of azo dye acid red 27. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 13, p1-9.

**Das A., Mukherjee A. 2004.** Genotoxicity testing of the food colours amaranth and tartrazine. *International journal of human genetics*. 4, p277-280.

**Doganlar Z.B., Doganlar O., Ongoren G., Mimirolu P.A., Kahraman O., Soykan A., Sari A. 2016.** Single and combined toxicity of aluminum and azorubine: Physiological and genetic responses of *Drosophila melanogaster*. *Toxicology Letters*. 258, p184.

**Doyle M.P., Bryker W. 1979.** Alkyl nitrite-metal halide deamination reactions. 6. Direct synthesis of arenediazonium tetrafluoroborate salts from aromatic amines, tert-butyl nitrite, and boron trifluoride etherate in anhydrous media. *Journal of Organic Chemistry*. 44, p1572-1574.

**Drake J.J.P. 1975.** Food colours - harmless aesthetics or epicurean luxuries?. *Toxicology*. 5, p3-42.

**EFSA (European Food Safety Authority), 2010.** Panel on food additives and nutrient sources added to food (ANS); scientific opinion on the re-evaluation of amaranth (E 123) as a food additive on request from the European Commission. *EFSA Journal*. 8, p1649.

**Elekima I., Ollor A.O. 2016.** Effect of carmoisine orally administered on thyroid hormones and thyroid stimulating hormone of albino rats. *International Journal of Science and Research*. 5, p29-32.

**Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Barata C., Riva M.C. 2004.** Endocrine-disrupting compounds in wastewater, sludge-treatment processes, and receiving waters: Overview. *Practice Periodical Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. 8, p39-56.

**Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E. A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.W. 2008.** Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability. *Organic Letters*. 10, p3961-3964.

**Hachani R. 2019.** Valorisation des déchets ligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des colorants de l'eau, Thèse de doctorat, Université de Badji-Mokhtar, Annaba. Algérie. 144p.

**Himri I., Bellahcen S., Souna F., Belmakki F. 2011.** A 90-day oral toxicity study of tartrazine, a synthetic food dye, in Wistar rats. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 3, p 159-169.

**JECFA, FAO/WHO. 2012.** *Safety Evaluation of Certain Food Additives*; World Health Organization: Geneva.

**Kasera R., Niphadkar P.V., Saran A., Mathur C., Singh A.B. 2013.** First case report of anaphylaxis caused by Rajgira seed flour (*Amaranthus paniculatus*) from India: a clinico-immunologic evaluation. *Asian Pacific Journal of Allergy and Immunology*. 31, p79-83.

**Khan I.S., Ali M.N., Hamid R., Ganie S.A., 2020.** Genotoxic effect of two commonly used food dyes metanil yellow and carmoisine using *Allium cepa* L. as indicator. *Toxicology Report*. 7, p370-375.

**King-Thom C. 2000.** Mutagenicity and carcinogenicity of aromatic amines metabolically produced from azo dyes. *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*. 18, p51-74.

**Lau K., McLean W.G., Williams D.P., Howard C.V. 2006.** Synergistic interactions between commonly used food additives in a developmental neurotoxicity test. *Toxicological Sciences*. 1, p 178.

**Mahouche-Chergui S., Gam-Derouchi S., Mageney C., Chehimi M.M. 2011.** Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. *Chemical Society Reviews*. 40, p4143-4166.

**Mekkawy H.A., Ali M.O., El-Zawahry A.M. 1998.** Toxic effect of synthetic and natural food dyes on renal and hepatic functions in rats. *Toxicology Letters*. 95, p155.

**Morajkar P.P., Naik A.P., Bugde S.T., Naik B.R. 2019.** Chapter 20, Photocatalytic and microbial degradation of Amaranth dye. *Advances in Biological Science Research*. p327-345.

**Mpountoukas P., Pantazaki A., Kostareli E., Christodoulou P., Kareli D., Poliliou S., Mourelatos C., Lambropoulou V., Lialiaris T. 2010.** Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*. 48, p2934-2944.

**Nevado J.J.B., Cabanillas C.G., Salcedo A.M.C. 1995.** Simultaneous spectrophotometric determination of three food dyes by using the first derivative of ratio spectra. *Talanta*. 42, p2043-2051.

**Omaye S.T. 2004.** Food and nutritional toxicology. 1st Ed. *Bioscience, Food Science & Technology*. CRC Press LLC. p336.

**Ramesh M., Muthuraman A. 2018.** Chapter 1. Flavoring and Coloring Agents: Health Risks and Potential Problems. *Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes*, p1-28.

**Reynal B., Multon J.L. 2009.** Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. *Chapitre 16, Colorants autorisés en alimentation humaine (Claude Atgié et Carine Ferrand)* 4<sup>e</sup> éd. p369-407.

**Romming C. 1963.** *Acta Chemica Scandinavica*. 17, p1444-1454.

**Salama M.S., Ismail M.A., Shahin M.A., Yassin H.M. 2016.** The use of GST- $\mu$  Gene and Isoenzymes as Biomarkers to Evaluate the Mutagenicity and Hepatic Carcinogenicity in the Mouse by Carmoisine 'E122'. *Journal of Medicine and Medical Sciences*. 4, p294-316.

**Sawaya W., Husain A., Al-Otaibi J., Al-Foudari M., Hajji A. 2008.** Colour additive levels in foodstuffs commonly consumed by children in Kuwait. *Food Control*. 19, p98-105.

**Shukla S.K., Singh A.K., Murulana L.C., Kabanda M.M. 2012.** Inhibitive effect of azorubine dye on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium and synergistic iodide additive. *International Journal of Electrochemical Science*. 7, p5057-68.

**Sierra-Rosalesa P., Toledo-Neirab C., Squella J.A. 2017.** Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using MWCNT-modified GCEs. *Sensors and Actuators B*. 240, p1257-1264

**Singh A.B., Kumar P. 2003.** Aeroallergens in clinical practice of allergy in India. An overview. *Annals of agricultural and environmental medicine*. 10, p131-6.

**Steter J.R., Barros W.R.P., Lanza M.R.V., Motheo A.J. 2014.** Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. *Chemosphere*. 117, p200-207.

**Tehrani M., Sankian M., Assarehzadegan M.A., Falak R., Jabbari F., Varasteh A. 2010.** Immunochemical characterization of *Amaranthus retroflexus* pollen extract: extensive cross-reactive allergenic components among the four species of Amaranthaceae/Chenopodiaceae. *Iranian Journal of Allergy Asthma and Immunology*. 9, p87-95.

**Tsuda S., Murakami M., Matsusaka N., Kano K., Taniguchi K., Sasaki Y.F. 2001.** DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. *Toxicological Sciences*. 61, p92-99.

**Wang A., Qu J., Liu H., Ge J. 2004.** Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*. 55, p1189–1196.

**Zhang G., Ma Y. 2013.** Mechanistic and conformational studies on the interaction of food dye amaranth with human serum albumin by multispectroscopic methods. *Food Chemistry*. 136, p442-449.

***RESULTATS  
ET  
DISCUSSION***

**CHAPITRE IV :**

***RESULTATS DU  
TRAITEMENT DE  
l'AR.14 et l'AR.27 PAR  
ELECTROCOAGULATION***

## IV.1 Introduction

L'objectif de cette partie est d'évaluer les performances du traitement par EC en mode batch pour éliminer deux colorants alimentaires à savoir l'Acid Red 14 « AR.14 » et l'Acid Red 27 « AR.27 ». Afin d'optimiser l'efficacité du traitement, les influences d'un certain nombre de paramètres importants dans l'EC, ont été testées comme la densité de courant, le pH<sub>initial</sub>, la température, les concentrations initiales du colorant et de l'électrolyte support. A la fin de chaque expérience la décoloration via l'absorbance et la DCO de la solution aqueuse en colorant, ont été mesurées. Le pH<sub>final</sub>, la perte de masse au niveau des électrodes et la formation de boue sédimentée sont contrôlées aussi. L'exploitation des résultats a permis de réaliser des modélisations cinétiques et d'adsorptions ainsi qu'une étude thermodynamique. Des analyses complémentaires ont été conduites après le traitement EC, faisant intervenir l'IR et le MEB/EDS pour la boue formée mais aussi des analyses par LC-MS/MS pour les deux solutions de colorants avant et après ce traitement EC.

## IV.2 Résultats du traitement de l'AR.14 par EC

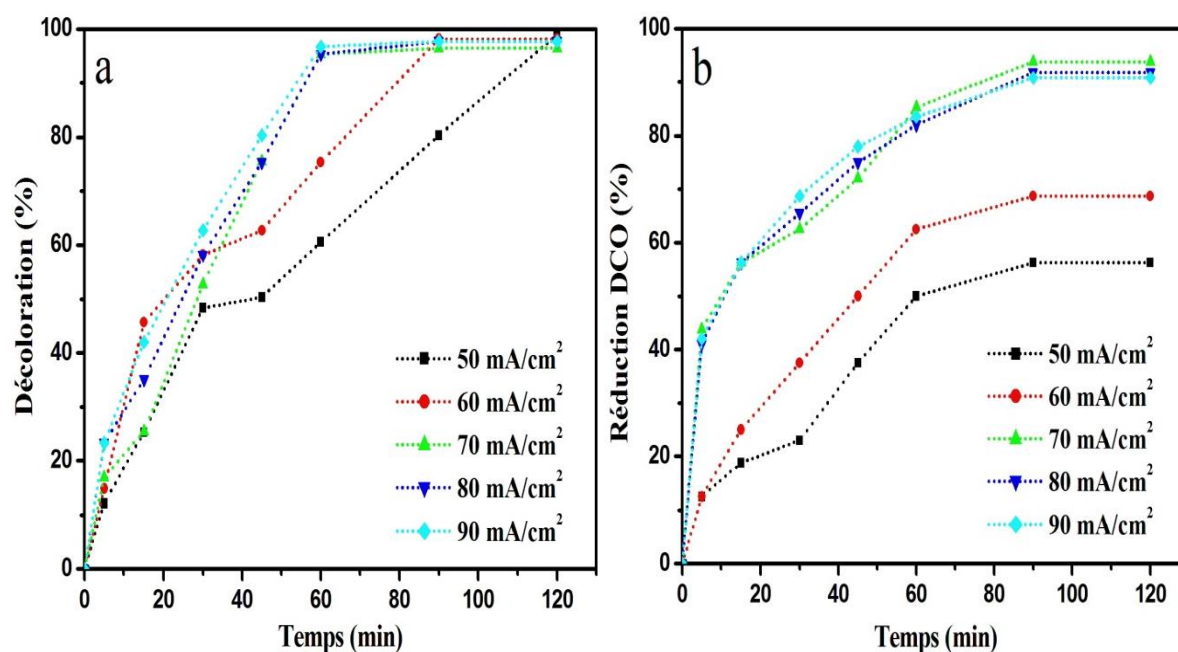
### IV.2.1 Résultats d'optimisation du traitement sur l'efficacité d'élimination de la couleur et de la DCO

#### IV.2.1.1. Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse

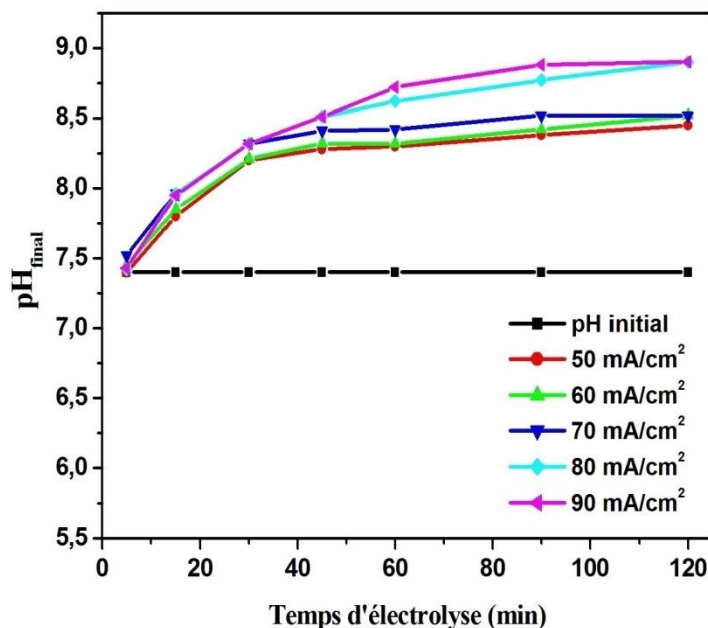
En EC, la densité de courant et le temps de réaction ou d'électrolyse sont les deux paramètres les plus importants pour le contrôle de la vitesse de formation du coagulant dans le réacteur, le taux de production de bulles, la taille et la croissance des floes, ce qui peut affecter l'efficacité du procédé (Khandegar and Saroha, 2013 ; Hakizimana et al., 2017). Les influences de la densité de courant et du temps de réaction sur la décoloration et la réduction de la DCO de la solution aqueuse d'AR. 14, ont été effectuées pour des densités de courant allant de 50 à 90 mA/cm<sup>2</sup> et temps de réaction entre 0 et 120 min. Les résultats (**Fig IV.1**) montrent que plus la densité est élevée, plus les taux de décoloration ou de réduction de la DCO sont élevés. À une densité optimale de 70 mA/cm<sup>2</sup>, les taux sont respectivement autour de 95% et 90% pour des temps de réaction optimaux de 60 et 90 min successivement. Pour les faibles densités de courant, le traitement est moins efficace. Cette évolution de l'efficacité du traitement d'EC avec la variation de la densité de courant et le temps de réaction serait directement liée à la dissolution de l'anode sacrificielle et à la formation de floes d'hydroxydes d'aluminium. En effet, le courant appliqué aux électrodes d'aluminium provoquerait la libération d'aluminium



soluble, qui en présence de solution aqueuse de colorant formerait des floccs d'hydroxyde d'aluminium décantables. Des résultats similaires pour différents types d'eaux contenant de la matière organique, ont été rapportés dans la littérature (Emamjomeh et Sivakumar., 2009; Dia et al., 2017; Mohamud et al., 2018). Ainsi, d'après ces résultats, la densité de 70 mA/cm<sup>2</sup>, les temps de réaction de 60 min (décoloration) et 90 min (DCO), ont été choisis comme valeurs optimales pour les expériences ultérieures. A la fin de chaque traitement d'EC, le pH<sub>final</sub> a été contrôlé ; les résultats sont illustrés dans la **Fig IV.2**. Ainsi, on peut noter une augmentation perceptible du pH<sub>final</sub> (après EC) comparée au pH<sub>initial</sub> et ce quel que soit la densité appliquée. On peut noter aussi que la mise en solution des anions hydroxyde OH<sup>-</sup>, lié à la réduction de la solution aqueuse d'AR.14 est progressive jusqu'à un temps moyen d'électrolyse de 60 min; temps correspondant au maximum d'ajout de OH<sup>-</sup> en solution, et à la clarification maximale en raison de la formation de Al(OH)<sub>3</sub> à ces pH compris entre 7,5 à 8,7. Le pH<sub>final</sub> de la solution augmente avec le temps, donc il y a un abaissement d'acidité, ceci est dû essentiellement à la diminution des ions H<sup>+</sup> au niveau de la cathode avec une évolution ou dégagement d'hydrogène; cette évolution est principalement dépendante du courant suivant la réaction:



**Figure IV.1.** Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur l'efficacité du traitement de l'AR.14 par EC (a) décoloration (b) DCO



**Figure IV.2.** Contrôle du pH en fin de traitement d'EC à différentes densités de courant

#### IV.2.1.2. Modélisation cinétique

Le taux d'efficacité du traitement d'EC, est proportionnel à la concentration en colorant et à la quantité d'hydroxydes métalliques correspondants formés qui est aussi fonction de la densité de courant appliqué. Ainsi, le taux d'élimination de l'AR.14, peut être décrit par la cinétique de réaction suivante (Nandi and Patel., 2013):

$$\frac{dC}{dt} = - KCC_a \quad (\text{IV.2})$$

Où: K est la constante de vitesse d'élimination de AR.14 ( $\text{min}^{-1}$ ), C est la concentration d'AR.14 dans la solution,  $C_a$  est la concentration d'hydroxyde d'aluminium dans la solution qui est supposée constante, pour une densité de courant donnée. Ainsi, l'Eq IV.2 peut être simplifiée en une pseudo cinétique de premier ordre comme:

$$\frac{dC}{dt} = - KC \quad (\text{IV.3})$$

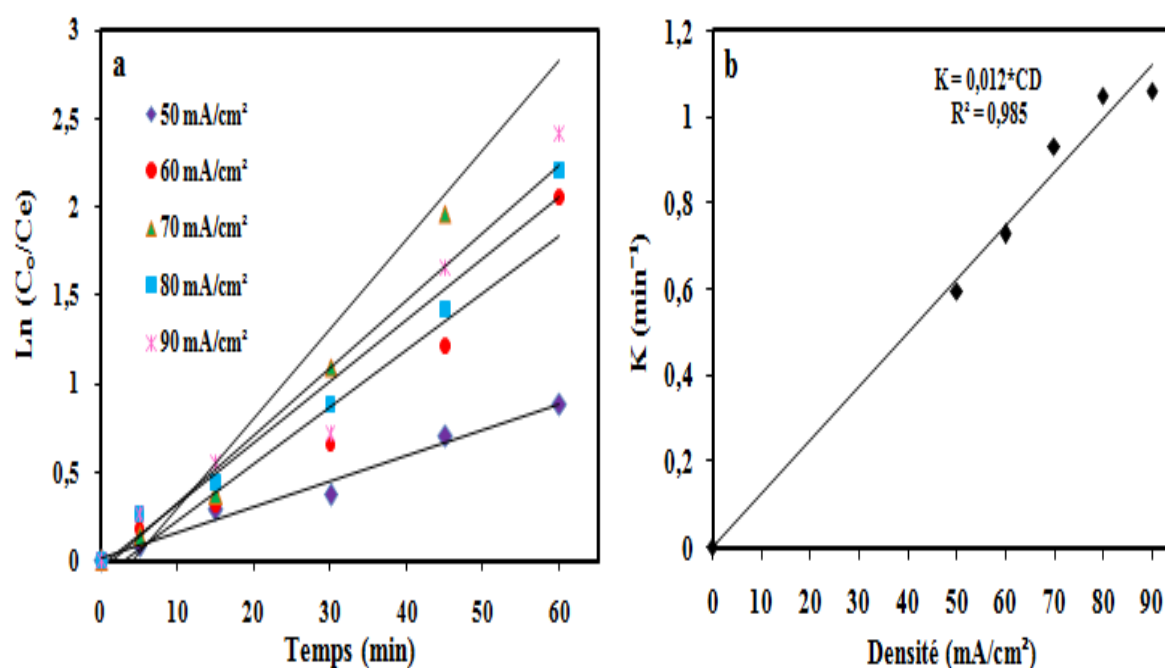
Après intégration et réarrangement de l'Eq IV.3, la réaction de pseudo-premier ordre devient :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt \quad (\text{IV.4})$$

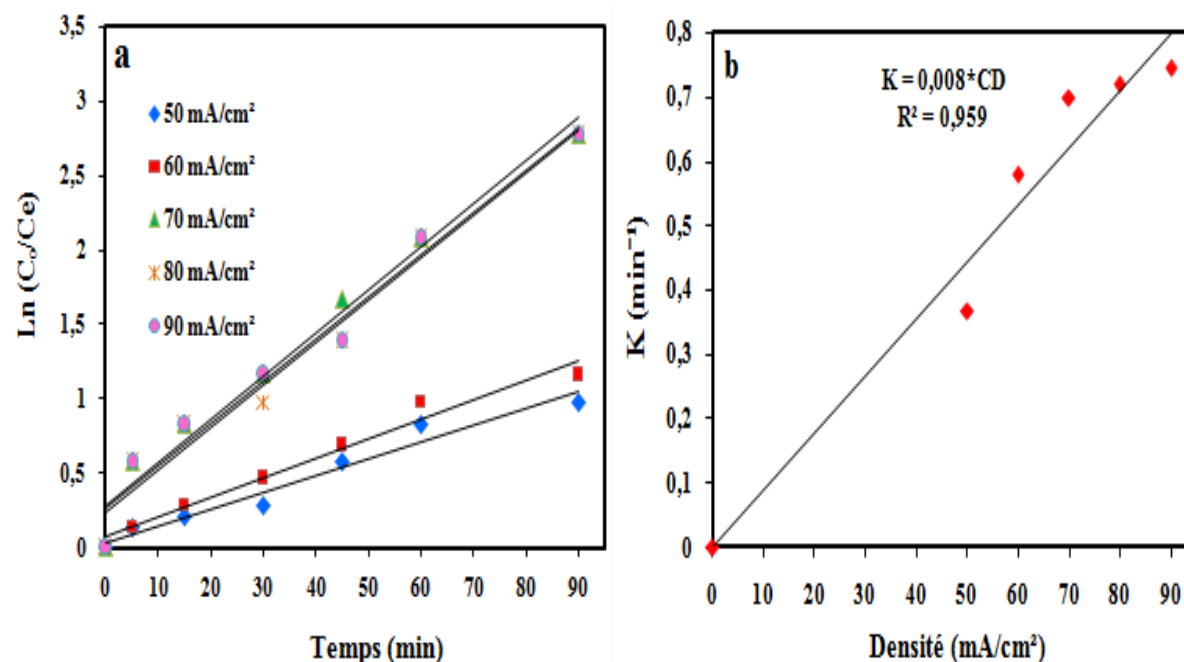
Les courbes de pente K obtenues à partir de l'Eq IV.4, montrent une très bonne linéarité pour chacune des densités testées. De l'observation de la linéarité des courbes **Fig IV.3a**, **Fig IV.4a** (coefficients de régression  $R^2$  proche de l'unité), il peut être déduit que la réduction de la coloration ou de la DCO par EC, suit la cinétique de réaction du premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse K pour les différentes densités, permettent d'établir une expression généralisée: **Eq IV.5** (essais de décoloration **Fig IV.3b** et **Eq IV.6** (essais de réduction de la DCO **Fig IV.4b**):

$$K = 12.10^{-3} \times DC \text{ (mA/cm}^2\text{)} ; R^2 = 0,985 \quad \text{(IV.5)}$$

$$K = 8.10^{-3} \times DC \text{ (mA/cm}^2\text{)} ; R^2 = 0,959 \quad \text{(IV.6)}$$



**Figure IV.3.** (a) Cinétique de décoloration d'AR.14 à différentes densités de courant;  
(b) Variation de la constante de vitesse en fonction de la densité de courant.



**Figure IV.4.** (a) Cinétique d'élimination de la DCO d'AR.14 à différentes densités de courant; (b) Variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant.

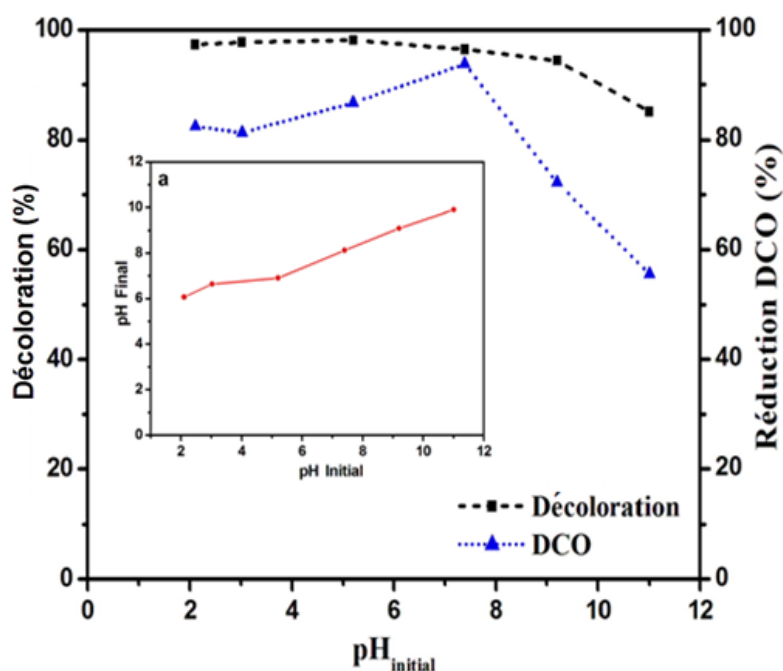
#### IV.2.1.3. Effet du pH initial

Plusieurs auteurs ont rapporté que le pH est un paramètre opératoire important pouvant influencer les performances du processus de coagulation électrochimique et chimique (Irkia et al., 2017). En effet, il affecte la conductivité de la solution, la dissolution anodique des électrodes sacrificielles, le potentiel zêta, et la nature des espèces hydroxylées formées (Vepsäläinen, 2012 ; Moussa et al., 2017) qui permettent d'adsorber les colorants pour des valeurs de pH déterminées. De plus, la génération d'hydroxydes métalliques dépend du pH de la solution aqueuse (Bassyouni et al., 2017 ; Khemila et al., 2018) et peut avoir un impact sur les bulles d'hydrogène formées à la cathode (Chen, 2004). Pour observer son effet sur l'efficacité de l'élimination de la couleur et de la DCO, des solutions d'AR.14 à différentes valeurs de pH entre 2 et 11 ont été expérimentées; les temps de réaction optimaux de l'EC étant de 60 min pour la décoloration et de 90 min pour la DCO. Les résultats (Fig IV.5), ont révélé qu'à pH compris entre 2 et 7,4, les taux de réduction de la coloration et de la DCO sont considérables; environ 95% pour la décoloration et 90% pour la DCO. A cette gamme de pH, plusieurs espèces cationiques solubles sont présentes en solution (monomères :  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  et polymères :  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ) qui sont convertis en

espèce insoluble amorphe :  $\text{Al}(\text{OH})_3$  à pH compris entre 6 et 8,5. Parmi ces espèces,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est le plus insoluble et présente une grande surface adsorbante (Bayramoglu et al., 2004) chargée positivement (Zhou et al., 2008). Ainsi, cette espèce, est capable de provoquer, en solution acide, voire neutre, des réactions de surface pour adsorber fortement l'AR.14 par les groupes sulfonates négatifs (Eq IV.7). Par contre pour les essais à pH supérieur à 9, il a été observé un déclin de l'efficacité de l'EC avec une coloration grise de la solution à traiter, indiquant une grande quantité d'aluminium dans le réacteur. Dans ce cas, l'espèce anionique monomère soluble  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  est formée (Eq IV.8), ce qui conduit à une réduction de la protonation retardant ainsi les interactions électrostatiques entre le colorant et la surface de l'adsorbant. Ainsi, l'excès d'ions  $\text{OH}^-$ , peut rentrer en compétition avec le colorant anionique. Cette réduction de l'efficacité, a été confirmée par Kobya et al., 2006 sur un traitement par EC d'une solution aqueuse de colorant textile et par Hooshmandfar et al., 2016 pour un traitement d'EC et électroflotation simultanés de l'AR.14. Pour l'évolution du pH après traitement EC, cela dépend du pH initial de la solution. Elle augmenterait pour l'influent acide mais diminuerait pour l'influent alcalin (Chen, 2004). La Fig IV.5a, a confirmé cette variation de  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$ . Pour les conditions acides, l'augmentation du pH a été principalement attribuée à l'évolution de l'hydrogène à la cathode (électrolyse de l'eau) (Vik et al., 1984), alors que pour un influent alcalin, la diminution d'efficacité serait le résultat de la formation de précipités d'hydroxyde avec d'autres cations comme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Eq IV.8) (Chen et al., 2000).



Sur la base des résultats des ces tests d'influence du pH, il peut être conclu que la valeur du pH libre de 7,4 de la solution d'AR.14, peut être acceptée comme valeur optimale de traitement par EC, sans modification chimique du pH de la solution à traiter. Plusieurs études ont également montré ce résultat intéressant sur le coût du traitement de l'eau mais aussi sur l'environnement. En effet Şengil and Özacar., 2009 et Azarian et al., 2014, ont montré qu'à pH neutre, l'efficacité de traitement de colorants textiles par EC, était optimale.



**Figure IV.5.** Effet du pH sur l'efficacité du traitement de la décoloration et la DCO par EC

#### IV.2.1.4. Effet de la température

L'effet de la température sur les performances de l'EC a été rarement entamé (Chou, 2010). La température est un bon indicateur de la nature de l'adsorption pour distinguer si le processus est exothermique ou endothermique. La vitesse de la réaction chimique ou électrochimique augmente à mesure que la température de la solution augmente. A cet égard, des tests d'élimination de la couleur et de la DCO sont effectués à des températures de 10, 20, 30, 40 et 50 °C. Les résultats (Fig IV.6), montrent que les taux de décoloration et d'élimination de la DCO augmentent avec l'augmentation de la température; les temps de réaction optimaux de l'EC étant de 60 min pour la décoloration et de 90 min pour la DCO. Les taux de réduction sont plus significatifs entre les températures 10 et 20 °C ; ils passent de 25 à 95 % pour la décoloration et de 60 à 90 % pour la DCO. Au-delà de 20 °C, les taux de réduction de ces deux paramètres augmentent de manière moins significative. Ceci serait lié à la faible chaleur d'adsorption à ces températures. Des résultats similaires ont été rapportés par Leyva-Ramos et al., 2005. De manière générale, ce phénomène de décoloration et d'élimination de la DCO avec l'augmentation de la température, peut être lié à la réduction de la passivation à l'anode (destruction du film d'oxyde d'aluminium) et une augmentation des vitesses de toutes les réactions impliquées dans le processus selon l'équation d'Arrhenius

(Chen., 2004). De plus, l'augmentation de la température entraîne davantage de formation d'hydroxyde d'aluminium, de mobilité dans la solution, donc plus de collisions et de floculation entre le coagulant formé et la matière organique représentée par l'AR.14. Pour un traitement d'EC sur des effluents de papeteries, El-Ashtoukha et al., 2009 ont montré la même tendance.

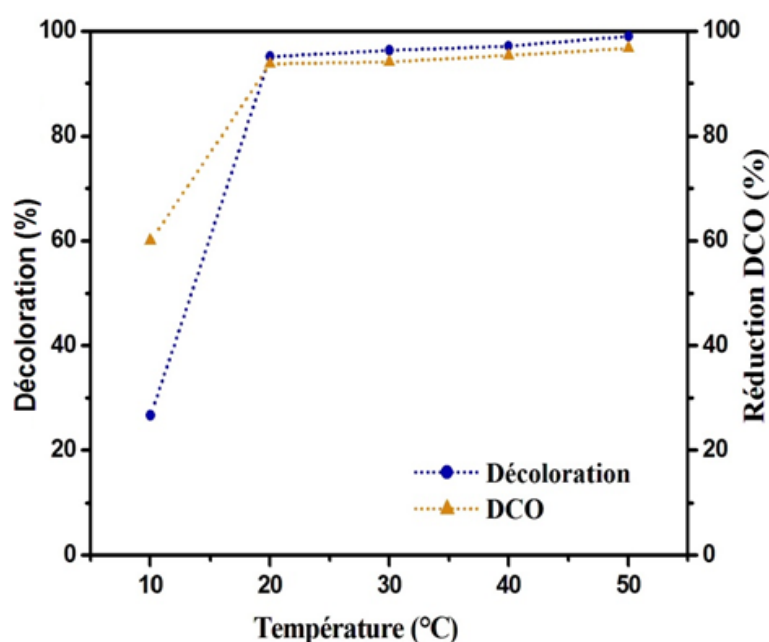


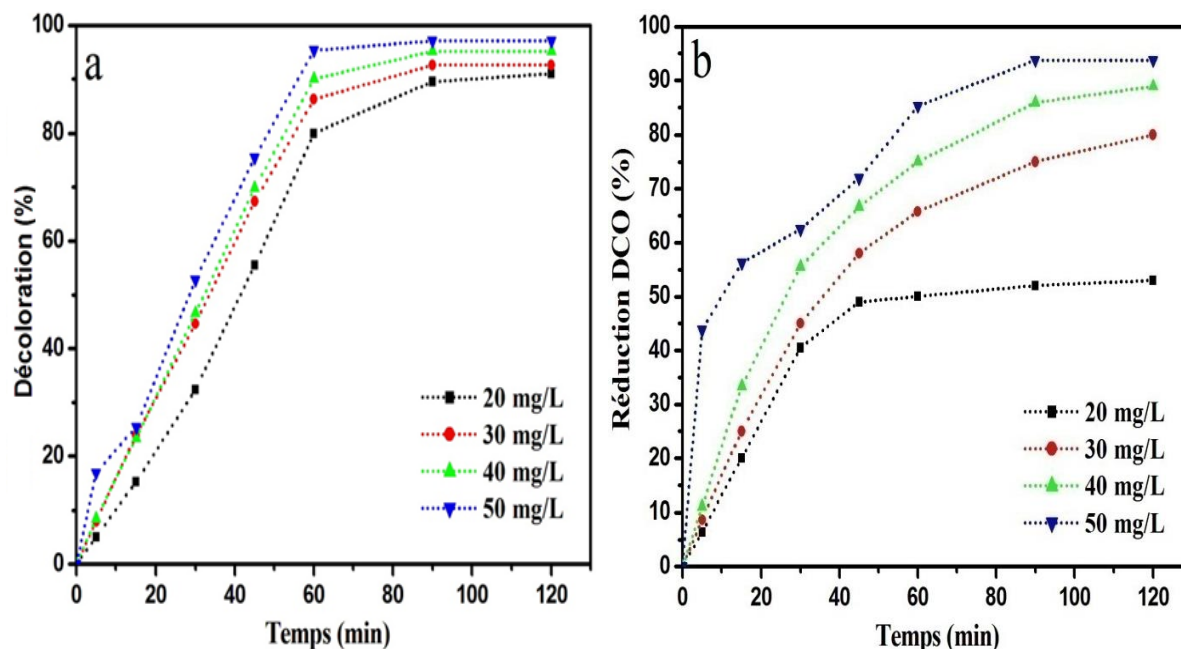
Figure IV.6. Effets de la température sur l'élimination de la coloration et la DCO

#### IV.2.1.5 Effet de la concentration initiale en colorant

Cet effet a été réalisé à différentes concentrations (20, 30, 40 et 50 mg/L) en fonction du temps d'électrolyse, en maintenant constants les valeurs des autres paramètres tels que la densité de courant 70 mA/cm<sup>2</sup>, la température 20 °C, le pH 7,4 et la concentration de l'électrolyte support de 1,5 g/L. Les résultats (Fig IV.7) montrent que pour toutes les concentrations testées, les taux d'élimination de la coloration et de la DCO correspondant aux durées optimales d'EC à 60 et 90 min successivement, augmentent rapidement. Après ces temps, une phase stationnaire est atteinte et les taux d'efficacité du traitement à 50 mg/L en AR.14, sont d'environ 95% pour la décoloration et 90% pour la DCO. D'après Mane et al., 2007, en phase stationnaire, la force motrice (gradient de concentration) diminue avec le temps d'adsorption. Aux concentrations en dessous de 50 mg/L, les taux d'efficacité sont plus bas et en rapport avec la concentration considérée ; en raison de la faible contribution de



$\text{Al}(\text{OH})_3$  en solution. Pour Zhou et al., 2008,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , présente une grande surface de structure amorphe et chargée positivement pour adsorber fortement les particules anioniques organiques, comme c'est le cas de l'AR.14 considéré dans cette étude.



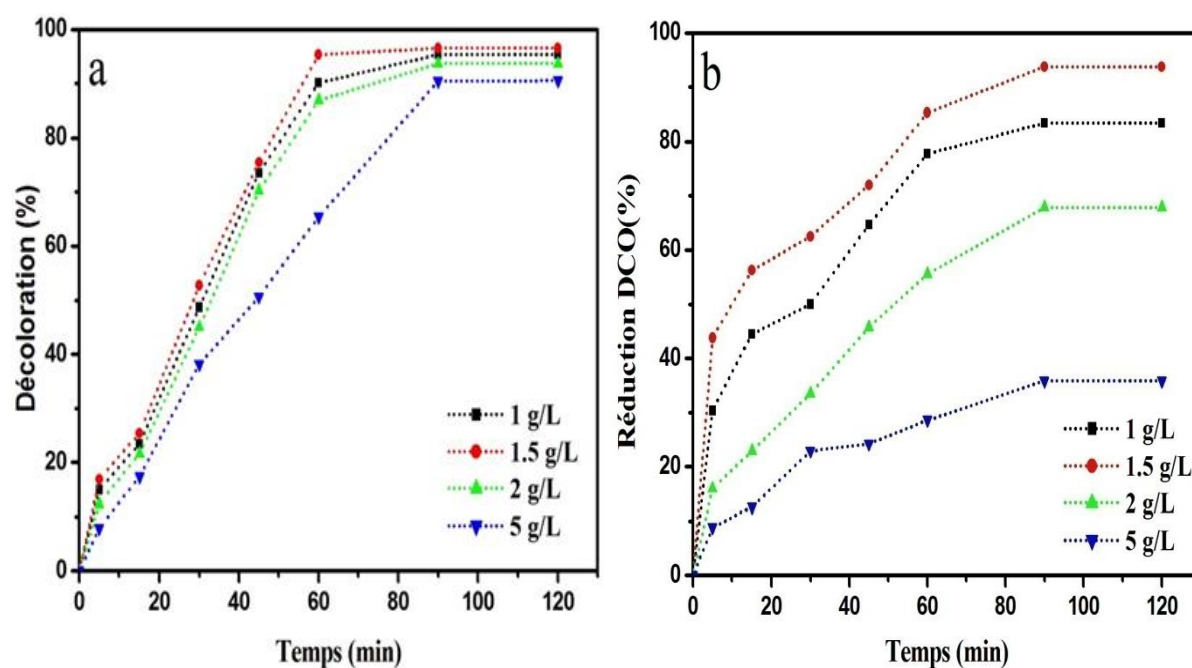
**Figure IV.7.** Effet de la concentration initiale de l'AR.14, sur l'efficacité du traitement par EC (a) Réduction de la coloration (b) Réduction de la DCO

#### IV.2.1.6 Effet de l'électrolyte support

Les techniques électrochimiques, y compris l'EC, nécessitent un minimum de conduction pour que le courant électrique circule dans la solution à traiter. Cette conductivité est assurée grâce à un sel de sodium de potassium etc. Le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) est généralement utilisé en raison de son faible coût; il affecte le rendement faradique, la tension aux électrodes, la densité de courant, la consommation d'énergie et donc l'efficacité du traitement (Merzouk et al., 2009 ; Khandegar and Saroha., 2013). Dans cette étude, les effets de la concentration en  $\text{NaCl}$  (1 à 5 g/L) ont été testés en dissolvant l'AR.14 dans l'eau bidistillée. La concentration initiale de la solution AR.14, la densité de courant et le  $\text{pH}_{\text{initial}}$  sont respectivement de 50 mg/L, 70  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et 7,4. Pour l'effet de la concentration en  $\text{NaCl}$ , la Fig IV.8 montre que l'addition de cet électrolyte dans la solution à 1,5 g/L est suffisante pour obtenir l'efficacité de traitement souhaitée où les taux d'élimination de la coloration et de la DCO sont de 95 et 90% respectivement. À cette concentration, le processus de coagulation est optimal, mais aussi, le



potentiel anodique est suffisamment élevé pour créer  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cl}_2$  en solution.  $\text{Cl}_2$  en milieu aqueux donne  $\text{ClO}^-$  qui participe efficacement à l'oxydation des polluants (Kuokkanen et al., 2015). À 1 g/L en NaCl, la conductivité de la solution n'est pas suffisante pour atteindre le traitement optimal. Au-dessus de 1,5 g/L, l'efficacité du traitement diminue de manière significative, que ce soit pour la décoloration ou la DCO. Selon Hanafi et al., 2010, la présence de NaCl avec  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formerait des composés transitoires comme  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$  qui se dissolvent sous forme de  $\text{AlCl}_4^-$  (Wang et al., 2009). Cette dissolution entraînerait une réduction de la quantité de coagulant  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ce qui réduirait l'efficacité du traitement. D'autre part, l'excès de NaCl génère une consommation excessive d'électrodes en aluminium en raison d'une corrosion par piqûre qui pourrait affecter la dissolution d'Al. Secula et al., 2011 et Calvo et al., 2003, ont également observé cet effet négatif d'un excès de NaCl sur l'efficacité du traitement EC mais sur un colorant textile "Indigo Carmin".



**Figure IV.8.** Effet de la concentration en électrolyte support (NaCl) sur l'efficacité du traitement par EC (a) Décoloration (b) réduction de la DCO

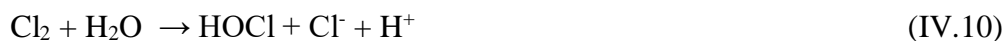
La relation entre le  $\text{pH}_{\text{final}}$  de la solution d'AR.14 et la concentration en NaCl au cours du temps de contact est représentée dans la Fig IV.9. Cette figure montre qu'à densité de courant

constante à 70 mA/cm<sup>2</sup> et des concentrations différentes de NaCl, le pH<sub>final</sub> a augmenté au cours du temps d'électrolyse. En outre, aucun effet de la concentration en NaCl sur le pH<sub>final</sub> de la solution n'est remarqué, pendant un temps de contact de 5 min. Après cela, le pH a augmenté entre 7,8 et 8,5 pour les trois cas d'addition de 1 ; 1,5 ; et 2 g/L de NaCl par rapport au pH<sub>initial</sub> de la solution. Cette tendance est imputable à deux raisons :

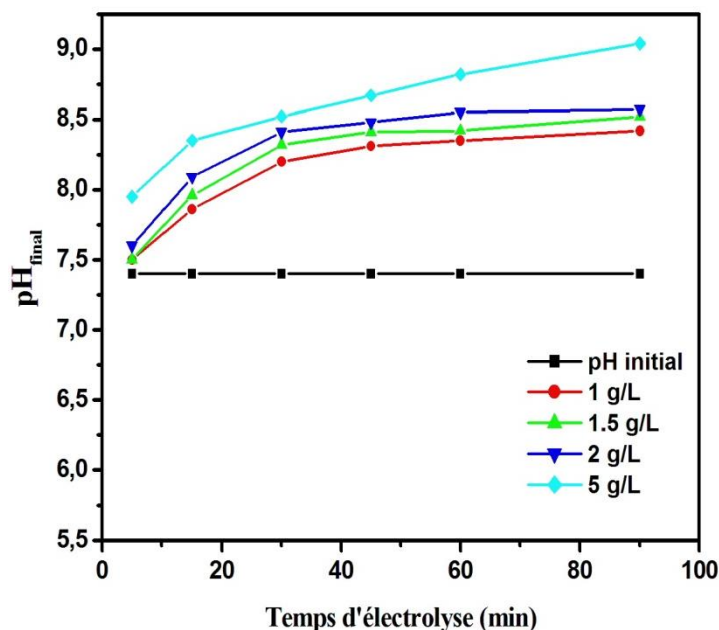
- La réduction de la tension électrique aurait réduit la formation des ions OH<sup>-</sup> qui sont responsables de l'augmentation du pH.
- L'augmentation de la concentration en NaCl a augmenté la quantité d'ions chlorures, par électrolyse qui ont été convertis en chlore gazeux suivant la réaction :



L'augmentation de la production de chlore gazeux va augmenter la concentration d'acide hypochloreux qui est en équilibre avec OCl<sup>-</sup> dans l'eau à traiter selon les équations :



Pour le cas d'addition de 5 g/L, la mesure du pH<sub>final</sub> est comprise entre 8 et 9; valeurs pour lesquelles la formation de Al(OH)<sub>3</sub> précipitant est favorisée.



**Figure IV.9.** Variation du  $\text{pH}_{\text{final}}$  de la solution d'AR.14 après le traitement d'EC en présence de différentes concentrations en NaCl

#### IV.2.2. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales d'adsorption. Dans cette étude, les données d'équilibre d'adsorption de l'AR.14 sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  à différentes concentrations en AR.14, sont modélisées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich qui sont les plus appliqués (Nariyan et al., 2017a). Les tracés des isothermes linéarisées de Langmuir (a), de Freundlich (b) et des isothermes des données expérimentales (c, d) de l'adsorption de l'AR.14 sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sont présentés dans la **Fig IV.10**. Les détails des isothermes mais aussi les paramètres calculés sont présentés dans le **Tableau IV.1**. D'après ce **Tableau IV.1** et la **Fig IV.10**, il peut être déduit que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'applicabilité de ces isothermes a été évaluée à l'aide des coefficients de corrélation  $R^2$  qui sont proches de l'unité. Les valeurs des constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n_F$ , soulignent davantage l'applicabilité de cette isotherme. En conséquence, la surface adsorbante est hétérogène avec une adsorption de l'AR.14 non limitée à une monocouche (Langmuir) mais plutôt à plusieurs couches (Freundlich). Ce type de comportement d'adsorption a été observé par Zeng et al., 2013 pour l'adsorption du Rouge Congo sur les résines de chitosane réticulées.

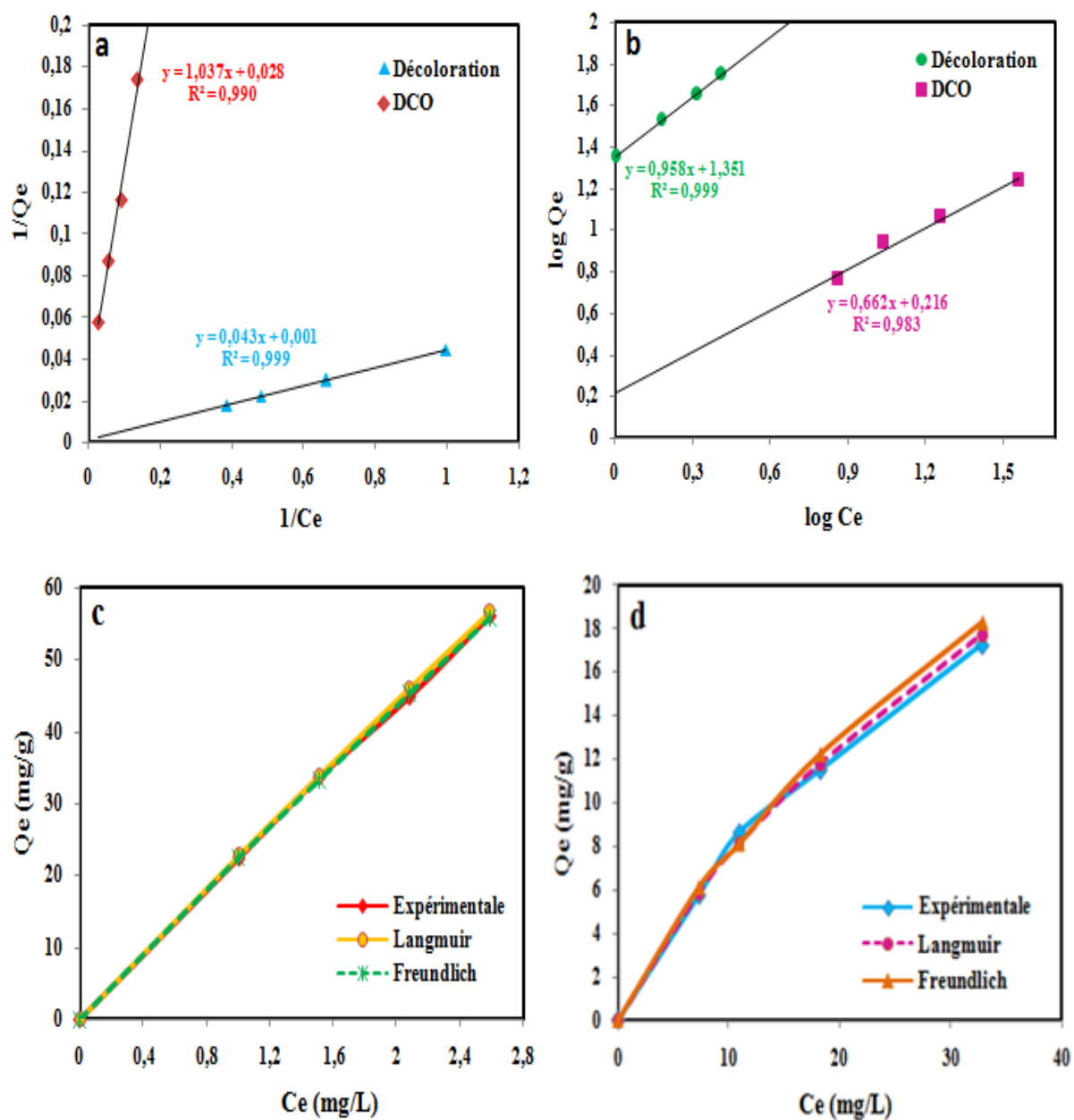


Figure IV.10. Modèles des isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c, d) Données expérimentales pour l'adsorption de la coloration (c) et de la DCO (d) sur  $Al(OH)_3$

Tableau IV.1. Paramètres des modèles appliqués à l'adsorption d'AR.14 sur Al(OH)<sub>3</sub>

Modèle isotherme	Equation	Paramètres	Coloration adsorbée	DCO adsorbée
Langmuir	<b>Forme non linéaire</b> $q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$			
	<b>Forme linéaire</b> $1/q_e = 1/q_{\max} + 1/K_L \cdot q_{\max} C_e$	$K_L$ (L/mg)	0,02325581	0,02700096
		$q_{\max}$ (mg/g)	1000	35,7142857
		$R^2$	0,999	0,990
	$1/C_e$ vs $1/q_e$			
Freundlich	<b>Forme non linéaire</b> $q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> /g)	22,8034207	1,64437172
	<b>Forme linéaire</b> $\log q_e = \log K_F + 1/n_F \cdot \log C_e$	$n_F$	1,043841336	1,51105740
		$R^2$	0,999	0,983
		$\log C_e$ vs $\log q_e$		

### Nomenclature

$q_e$ ,  $q_{\max}$  sont : la quantité de DCO ou couleur adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre et la quantité maximale d'adsorption, respectivement (mg/g).

$C_e$  est la concentration en DCO ou solution de colorant à l'équilibre (mg/L).

$K_F$ ,  $n_F$ ,  $K_L$ , sont des constantes d'isothermes d'adsorption.

### IV.2.3. Etude thermodynamique

Afin de confirmer si la nature du processus d'adsorption d'hydroxyde d'aluminium/AR.14 est exothermique ou endothermique, l'étude thermodynamique a été réalisée. Ainsi, les paramètres thermodynamiques à savoir l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$ , l'enthalpie  $\Delta H^0$ , et le changement d'entropie  $\Delta S^0$  sont déterminés à partir des équations suivantes (Eqs IV.12, 13, et 14):

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{IV.12})$$

Avec,

$R$  est la constante de gaz (8,314 J/mol.K<sup>-1</sup>)

$T$  est la température absolue (K).

$K_d$  est la constante d'équilibre apparente de l'adsorption (L/g), qui est définie comme suit:

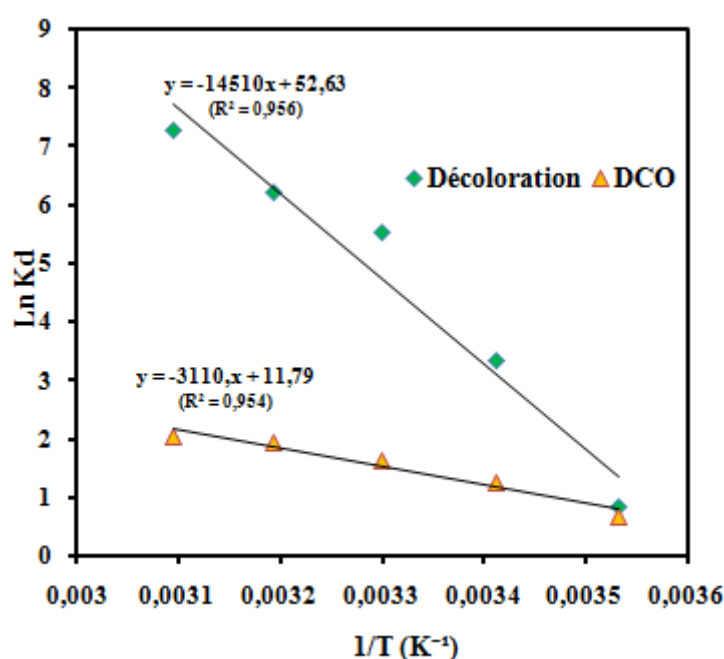
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{IV.13})$$

Où  $q_e$  et  $C_e$  sont: la capacité d'adsorption (mg/g) et la concentration à l'équilibre (mg/L) de l'AR.14 adsorbé sur  $Al(OH)_3$  respectivement.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (IV.14)$$

Les valeurs  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'interception des courbes de van't Hoff de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (**Fig IV.11**).

Que ce soit pour l'élimination de la couleur ou la DCO, les courbes sont considérées comme satisfaisantes en raison des coefficients de corrélation obtenus.



**Figure IV.11.** Courbes de Van't Hoff pour la décoloration et la DCO

Les valeurs de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ , et  $\Delta S^0$  sont consignées dans le **Tableau IV.2** pour l'élimination de la coloration et la DCO. Il est constaté que, quel que soit la température testée,  $\Delta G^0$  est négatif indiquant la nature spontanée de l'adsorption de l'AR.14 sur les hydroxydes d'aluminium. La valeur positive de  $\Delta H^0$  indique la nature endothermique de l'adsorption avec une forte interaction de l'AR.14 avec l'hydroxyde d'aluminium. De plus, la valeur positive de  $\Delta S^0$  suggère que le caractère aléatoire à l'interface adsorbant/adsorbant augmente lors de l'adsorption de l'AR.14.

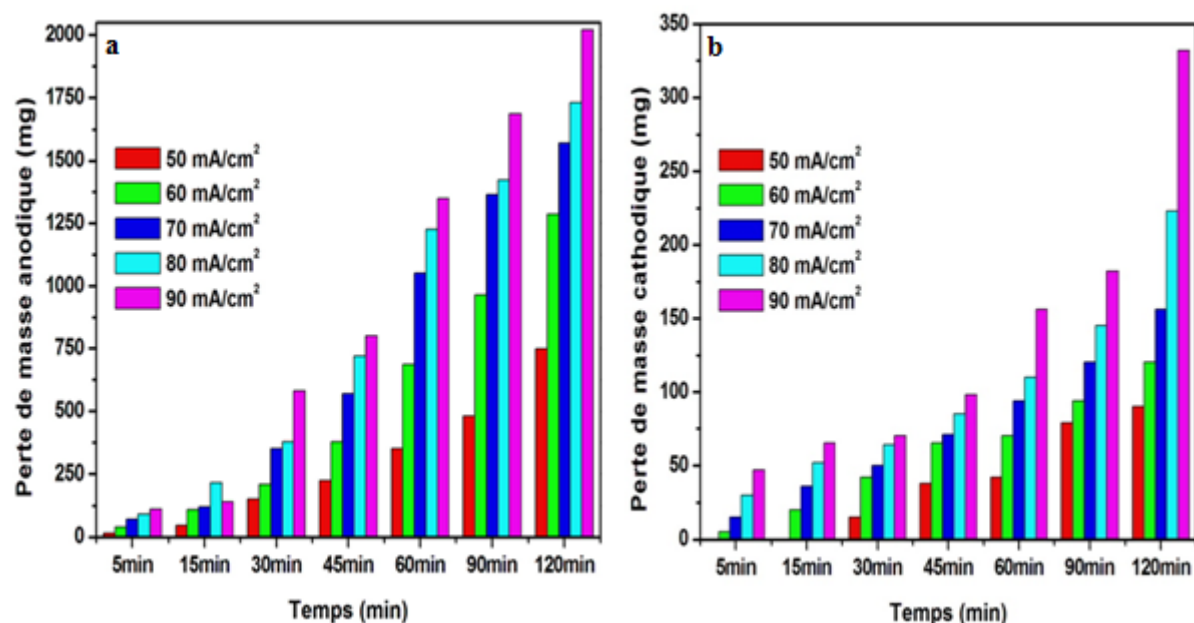
**Tableau IV.2.** Paramètres thermodynamiques de la décoloration et la DCO de l'AR.27 par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium à différentes températures

	T(°K)	Constante d'équilibre Thermodynamique (Ka)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (KJ/mol/K)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)
Décoloration	283	2,325	-1,985		
	293	28,150	-8,130		
	303	257,078	-13,980	0,437	0,437
	313	503,822	-16,192		
	323	1438,505	-19,527		
Réduction DCO	283	1,971	-1,595		
	293	3,547	-3,084		
	303	5,124	-4,116	0,098	0,085
	313	6,852	-5,007		
	323	7,652	-5,465		

#### IV.2.4. Pertes de masse aux électrodes

Le principe d'EC est basé sur la dissolution électrochimique de l'anode pour générer in situ le coagulant. C'est l'un des inconvénients majeur de cette technique de traitement : la perte de masse aux électrodes. Cette étude est importante pour prévoir et anticiper le changement des électrodes, les effets de leur corrosion et passivation (Mollah et al., 2001). Sur la base de cette donnée, il a été initié le suivi de la perte de masse aux électrodes dans les conditions opératoires optimisées du traitement d'EC. A partir des résultats présentés dans la Fig IV.12, on constate que la perte de masse aux électrodes d'aluminium (anode et cathode) augmente proportionnellement en fonction de la densité appliquée et la durée d'électrolyse.

Un comportement similaire a déjà été observé par Holt et al., 2002 et Picard et al., 2000. Si l'on raisonnait sur une densité de courant et un temps d'électrolyse optimisées à 70 mA/cm<sup>2</sup> et 60 min successivement, on peut constater que la perte de masse à l'anode est environ 10 fois plus importante que celle de la cathode soit ~1 000 mg à l'anode contre ~100 mg à la cathode. Ceci est prévisible étant donné que la dissolution de l'aluminium est anodique répondant au principe de l'EC.

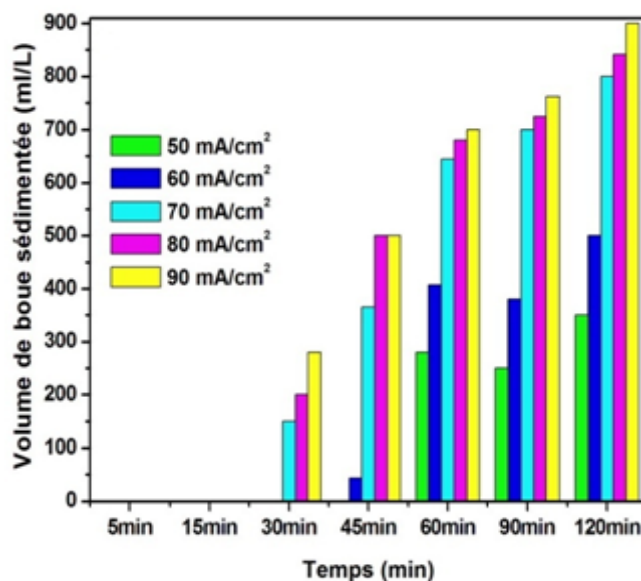


**Figure IV.12.** Variations de la perte de masse aux électrodes: **a)** anodique et **b)** cathodique en fin de traitement d'EC à différentes densités de courant

#### IV.2.5. Caractérisation de la boue formée après EC

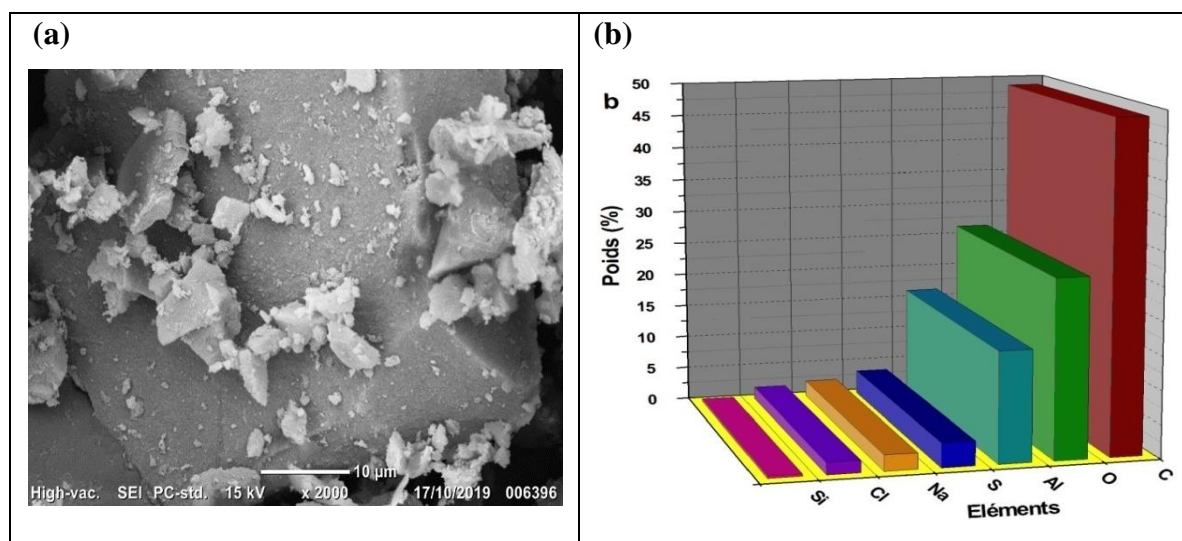
La caractérisation de la boue formée après EC est nécessaire pour évaluer la possibilité de sa réutilisation ou de son traitement complémentaire. La formation de boue après EC, bien qu'inévitable, elle est beaucoup moins importante en volume que celle produite par le processus classique de coagulation chimique (Lemlikchi, 2012). La quantité de boue produite augmente en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant appliquée entraînant une diminution de l'efficacité de traitement (Tran et al., 2012). Par rapport aux résultats d'EC obtenus, il peut être observé (Fig IV.13) que globalement, les volumes de boue liquides décantables sont importantes par rapport au volume de solution d'AR.14 à traiter. Par exemple pour une densité de 70 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'électrolyse de 60 min, le volume de boue liquide moyen est de 645 ml/L. Cependant ce volume de boue liquide paraissant inquiétant, ne représente que ~ 1 g en masse sèche de boue anhydre.





**Figure IV.13.** Variation de volume de boue sédimentée d'AR.14 en fin de traitement EC à différentes densités du courant

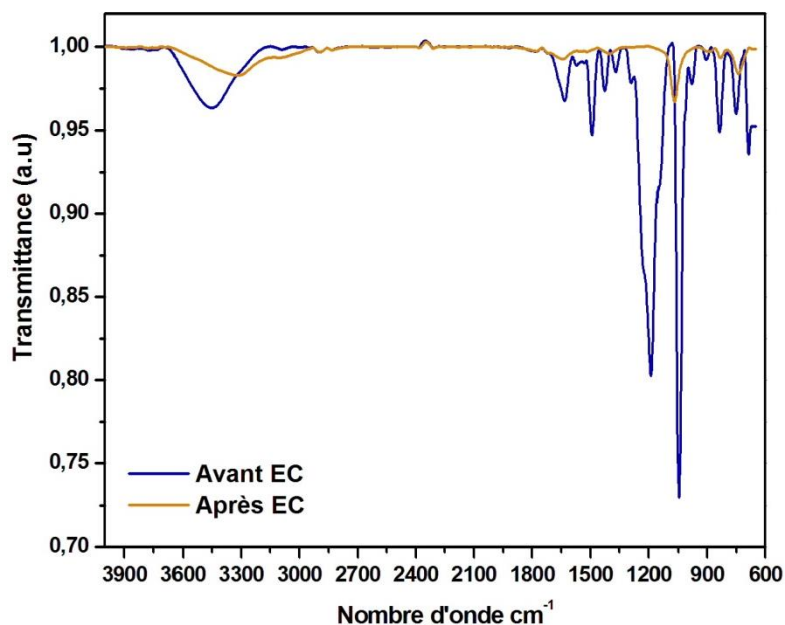
L'image MEB et la composition élémentaire de la boue sèche analysée par EDS sont présentées dans (**Fig IV.14**). L'image MEB (**Fig IV.14 (a)**) a montré des amas de floccs à multiples facettes (hydroxydes d'aluminium/AR.14), de différentes tailles et plus ou moins dispersés créant ainsi un grand vide dans la boue qui pouvait piéger et adsorber les molécules de colorants et bien d'autres. La composition élémentaire de la boue générée par une concentration initiale en AR.14 de 50 mg/L est exprimée en fraction pondérale du poids total de tous les atomes de l'échantillon (% en poids). Les résultats (**Fig. 14 (b)**), ont montré que le carbone et l'oxygène représentent les proportions majoritaires par rapport aux autres éléments. La présence de silicium a été attribuée à la fente de verre utilisée pour l'analyse de l'échantillon par EDS. Il convient également de noter la présence d'aluminium dans la boue en concentration appréciable qui nécessiterait un traitement supplémentaire. Par exemple ([Cherifi et al., 2015](#)) ont traité une eau résiduaire textile contenant de l'aluminium et du chrome par EC suivi d'un traitement électrocinétique ou électromigration.



**Figure IV.14.** (a) Image MEB (Grossissement x 2000) et (b) Composition pondérale de la boue formée après EC

Les spectres FTIR des poudres d'AR.14 et de la boue formée après EC dans les conditions optimisées déjà citées, sont présentés dans la **Fig IV.15**. Il est observé deux spectres approximativement superposables mais les intensités des pics d'absorbance de la boue formée sont les plus faibles en raison du traitement de décoloration par EC. Il est à noter que les pics sont concentrés dans la région des nombres d'onde entre  $737\text{-}1633\text{ cm}^{-1}$  tandis que dans la région des nombres d'onde élevés  $3323\text{-}3457\text{ cm}^{-1}$  de larges bandes seraient attribuées aux vibrations hydroxyles. (Najafi et al., 2016), ont spécifié cette bande hydroxyle à  $3438\text{ cm}^{-1}$ . Pour les vibrations du groupement chromophoriques azoïque ( $\text{-C-N=N-C-}$ ), il contient deux liaisons, à savoir  $\text{C-N}$  et  $\text{N=N}$ . Pour le mode d'étirement  $\text{N=N}$ , correspondant à un colorant azoïque, la bande apparaît entre  $1450\text{ et }1380\text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1980), tandis que les vibrations d'étirement  $\text{C-N}$  des composés azoïques devraient se produire entre  $1200\text{ et }1130\text{ cm}^{-1}$  (Smith, 1999). Les vibrations d'étirement asymétrique du groupe  $\text{SO}_3$  des sels d'acide sulfonique se produisent généralement à  $1250\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$  (Socrate, 1980). Dans les spectres présentés, ces vibrations n'apparaissent que pour la poudre d'AR.14 (avant traitement EC). Par contre la bande due à l'étirement symétrique des vibrations ( $1130\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ ), est plus nette et se produit que pour la boue après le traitement EC. Dans la région des faibles nombres d'ondes entre  $737\text{ et }908\text{ cm}^{-1}$ , ces vibrations d'étirement asymétriques et symétriques apparaissent également dans les deux spectres. Les spectres IR donnent aussi, des bandes fortes correspondant à la vibration d'étirement de l'anneau de naphthalène à  $1633\text{ cm}^{-1}$  pour

AR.14 et à  $1649\text{ cm}^{-1}$  pour la boue formée après le traitement EC. (Snehalatha et al., 2009), ont confirmé tous ces groupes mentionnés et leurs positions respectives dans le spectre IR de la molécule AR.14.



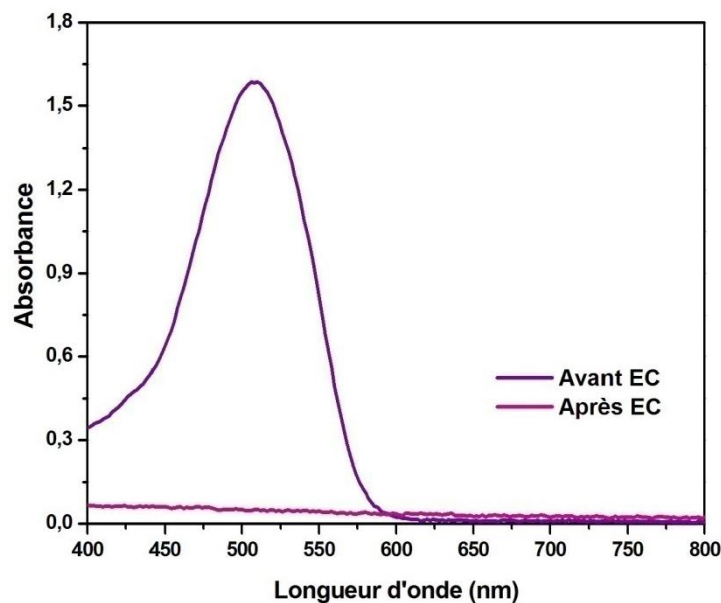
**Figure IV.15.** Spectres IRTF des poudres d'AR.14 avant EC et de la boue formée après EC

#### IV.2.6. Identification de l'AR.14 en solution aqueuse avant et après EC

##### IV.2.6.1. Analyse spectrophotométrique

L'absorbance permet d'estimer la coloration des effluents de façon indirecte. Dans cette étude, le colorant étudié possède des groupements chromophoriques azoïques. Il émet une lumière dans le visible et par conséquent identifié par spectrophotométrie dans le visible. Cette analyse spectrophotométrique dans le visible dans le domaine spectral entre 400 et 800 nm, a concerné les échantillons de solutions aqueuses d'AR.14 avant et après traitement EC. La solution aqueuse d'AR.14 initiale (sans traitement) est à concentration de 50 mg/L et  $\text{pH}_{\text{libre}}$ . La solution d'AR.14 prélevée après traitement EC, a été conduite dans les conditions optimisées de :  $70\text{ mA/cm}^2$ , un temps d'électrolyse de 60 min et  $\text{pH}_{\text{libre}}$ .

Les spectres (**Fig IV.16**) montrent une bande caractéristique à 506 nm relative au groupement azoïque de l'AR.14 avant traitement EC. Cette bande n'apparaît plus après traitement EC; expliquant les taux élevés de décoloration et de réduction de DCO obtenus. Les groupements azoïques correspondants à cette bande de 506 nm seraient détruits ou substitués à d'autres groupements non chromophoriques.

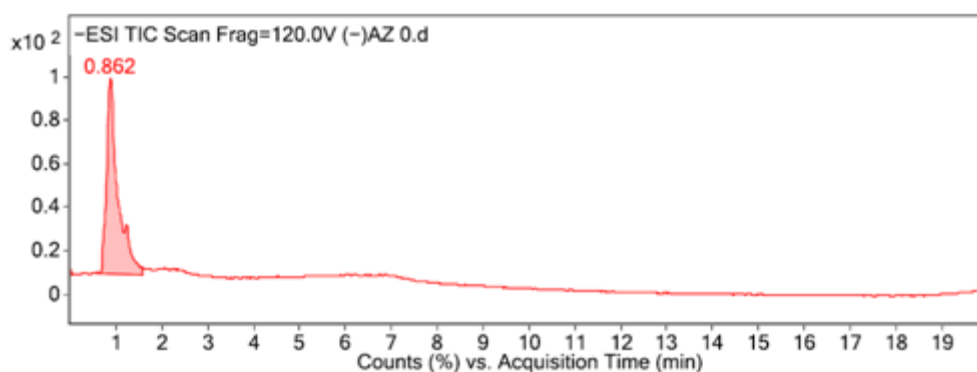


**Figure IV.16.** Spectres d'absorbance de la solution d'AR.14 avant et après traitement EC

#### IV.2.6.2. Analyse LC-MS/MS

Les colorants ont une phase stationnaire d'affinité d'adsorption différente liée à leurs différences de masse, de leurs espaces de structure et de la présence de groupes fonctionnels dans la molécule de colorant (Hong et al., 2007 ; Lin et al., 2008). Afin de distinguer les différentes modifications de structure et de sous produits apparaissant après le traitement EC considéré, il a été utilisé la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (LC/MS-MS) pour la séparation, la détermination qualitative et quantitative de l'AR.14 avant et après traitement EC. A cet effet, sur des échantillons de solutions aqueuses d'AR.14 avant et après traitement EC dans les conditions opératoires optimisées dictées précédemment, des analyses chromatographiques LC-UV et LC-MS ont été réalisées sur des échantillons de 0, 60 et 90 min d'électrolyse. La **Fig IV.17** présente le diagramme d'absorption à  $\lambda = 254$  nm par rapport au temps de sortie de la colonne chromatographique pour les échantillons injectés. Sur cette figure, il peut être observé que l'échantillon initial d'AR.14 (sans traitement) présente un pic sur le diagramme avec un niveau d'absorption de  $1 \cdot 10^2$  en 0,862 min, lié au colorant existant dans la solution. Le spectre MS de cet échantillon initial après LC a montré un seul pic de colorant AR.14 à 502 m/z (**Fig IV.18(a)**). Après EC, les taux de décoloration et la réduction de la DCO étant élevés, et compte tenu de la formation de produits intermédiaires liés à la dégradation de l'AR.14, il

était nécessaire de réaliser la MS. A cet effet, deux temps ont été choisis : 60 et 90 min de temps de traitement d'EC ou d'électrolyse. Pour le temps de réaction à 60 min (**Fig IV.18 (b)**) il est observé les pics suivants : de 206,8 lié à  $C_{10}H_7O_3S$  (naphtalène-1-sulfonate); 340,4 lié à  $C_{10}H_6Na_2O_7S_2$  (disodium 3-hydroxynaphtalene-2,7-disulphonate), et l'ion à 379,4 m/z correspondant à l'effet du groupe sulfonique, donné par les pertes de  $SO_3$ , qui ont été formés par ionisation de la molécule de colorant. Pour le temps à 90 min, il est constaté (**Fig IV.18 (c)**) deux spectres de masse suivants : des pics de faibles intensités autour de 286,7 lié à  $C_{20}H_{14}N_2$  ((E)-1-(naphtalen-1-yl)-2-(naphtalen-2-yl)diazene) et un pic de l'intermédiaire principal formé au cours du procédé, qui est  $H_2NC_{10}H_6SO_3H$  (222,0 m/z) nommé 5-Amino-2-naphtalenesulfonic acid. Ce composé, en raison de la séparation de la liaison hydroxyle (OH) (pas de phénol), il ne présente pas de danger ou toxicité par rapport aux dérivés d' $\alpha$ -naphtole. Ainsi le colorant considéré ou AR.14, initialement toxique s'est décomposé après un temps de 90 min d'EC, en un produit non toxique de poids moléculaire plus léger (222 m/z) et de structure plus simple, il peut être conclu que le traitement d'EC utilisé est adéquat pour éliminer ce type de colorant.



**Figure IV.17.** Chromatogramme d'une solution d'AR.14 (avant EC)

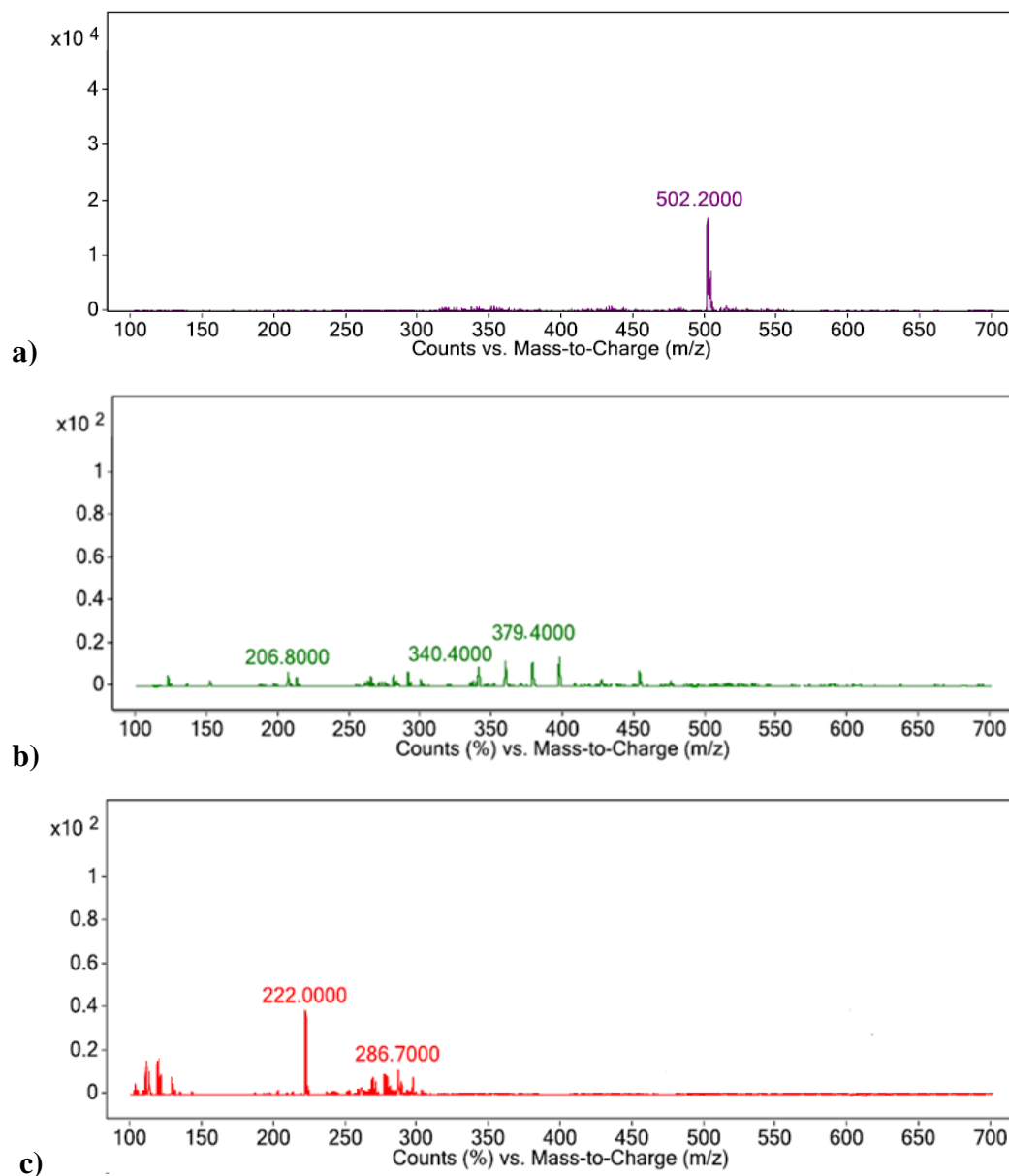


Figure IV.18. LC/MS d'AR.14 aux temps (a) 0 min; (b) 60 min EC; et (c) 90 min EC

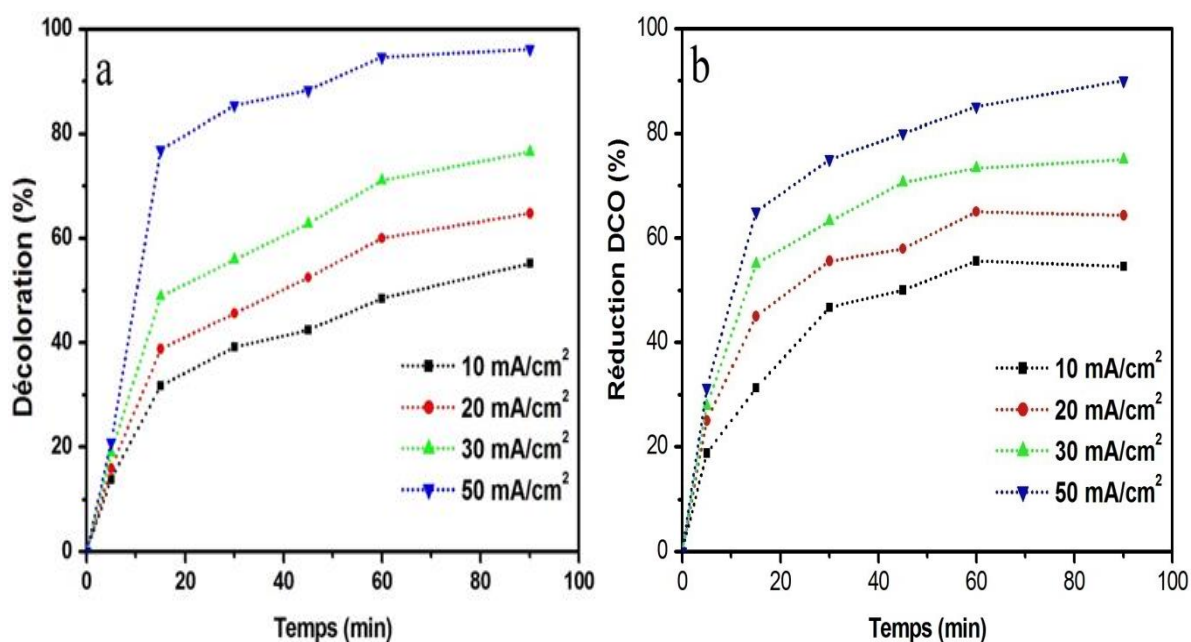
### IV.3. Résultats du traitement de l'AR.27 par EC

#### IV.3.1. Résultats d'optimisation du traitement sur l'efficacité d'élimination de la couleur et de la DCO

##### IV.3.1.1 Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse

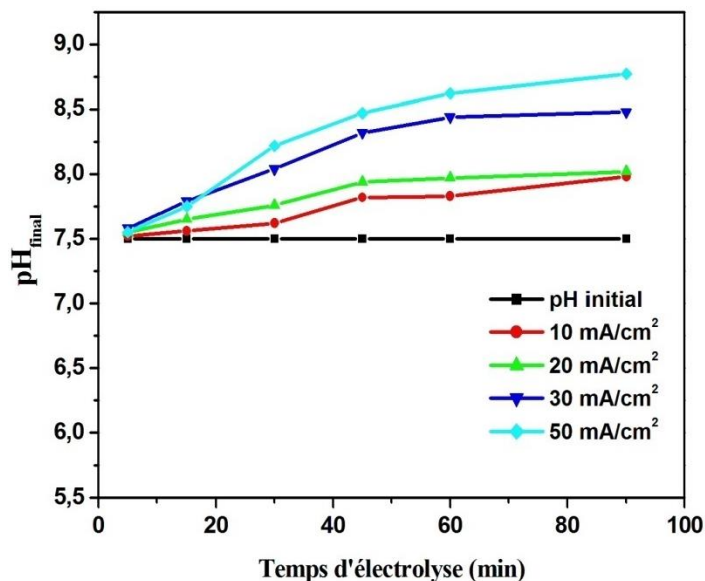
Afin de mettre en évidence l'effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur la décoloration et la réduction de la DCO de la solution aqueuse d'AR. 27, différentes densités de courant de 10 à 50 mA/cm<sup>2</sup> et durées d'électrolyse de 0 à 90 min ont été testées. Les

résultats illustrés dans la **Fig IV.19**, montrent que l'augmentation de la densité de courant à 50 mA/cm<sup>2</sup> entraîne une augmentation significative de l'efficacité de réduction de la coloration et de la DCO d'environ 95% et 90% successivement, pour un temps de réaction optimal de 90 min. Une densité de courant et un temps de réaction plus élevés impliquent une augmentation du coût de traitement, la dissolution anodique et la corrosion des électrodes en aluminium qui entraînent une plus grande production de résidus métalliques (Merzouk et al., 2009 ; Zazouil et Taghavi., 2012). Ceci étant, il peut être déduit que la densité de 50 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'électrolyse de 90 min sont favorables à une décoloration et une réduction de DCO optimales c'est pourquoi, ces paramètres sont pris en compte dans les essais ultérieurs. Le pH<sub>final</sub> contrôlé en fin de traitement EC justifie la clarification maximale à 50 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'électrolyse de 90 min, en raison de la plage de pH optimal de formation des hydroxydes d'Aluminium qui est comprise entre 7,5 à 8,5 (**Fig IV.20**).



**Figure IV.19.** Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur l'efficacité du traitement par EC (a) décoloration (b) DCO





**Figure IV.20.** Contrôle du pH en fin de traitement d'EC à différentes densités de courant

#### IV.3.1.2 Modélisation cinétique

Comme montré pour l'étude de l'AR.14, et d'autres travaux (Picard et al., 2000; Sasson et al., 2009), la densité de courant est directement proportionnelle à la cinétique de réactions électrochimiques survenant à la surface de l'électrode et que la dissolution des électrodes est la principale réaction qui a lieu à des pH acides ou neutres. D'autre part, le taux d'efficacité du traitement est proportionnel à la concentration en colorant et à la quantité d'hydroxydes métalliques formés. En effet, les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont proches de l'unité quel que soit la densité appliquée, que ce soit pour la décoloration ou la réduction de la DCO **Fig IV.21(a)** et **Fig IV.22(a)**. De cette linéarité des courbes, il peut être déduit que la cinétique de réaction est du premier ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse  $K$  pour les différentes densités, permettent d'établir une expression généralisée: **Eq IV.15** (essais de décoloration **Fig IV.21(b)**) et **Eq IV.16** (essais de réduction de la DCO **Fig IV.22(b)**):

$$K = 0,006 * DC \text{ (mA/cm}^2\text{)} ; R^2 = 0,993 \quad \text{(IV.15)}$$

$$K = 0,008 * DC \text{ (mA/cm}^2\text{)} ; R^2 = 0,990 \quad \text{(IV.16)}$$



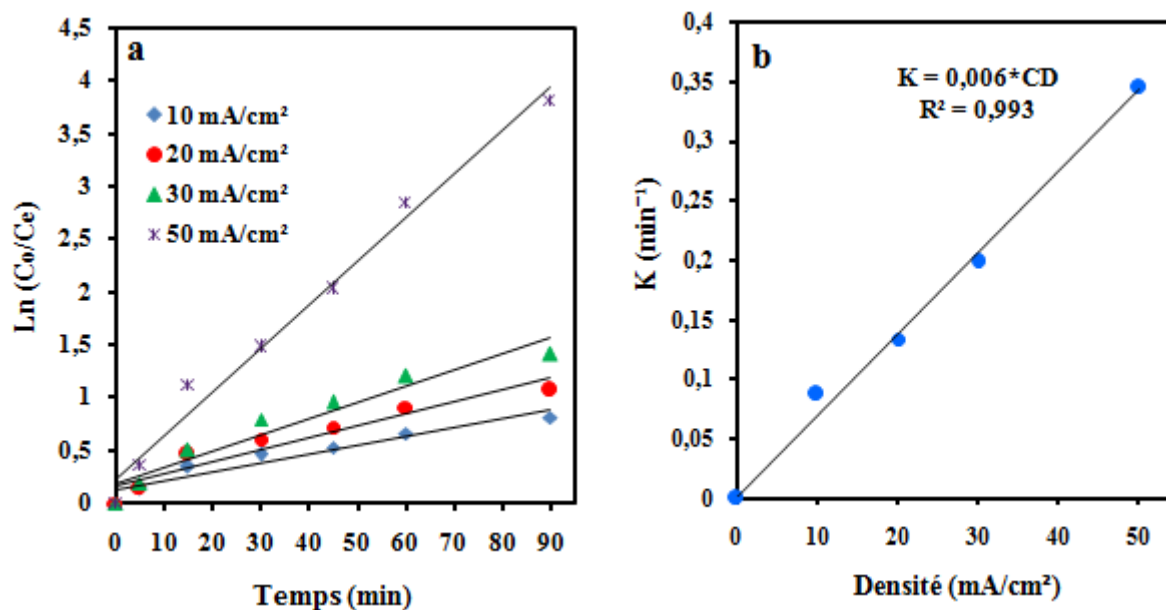


Figure IV.21. (a) Cinétique de décoloration d'AR.27 à différentes densités de courant; (b) variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant

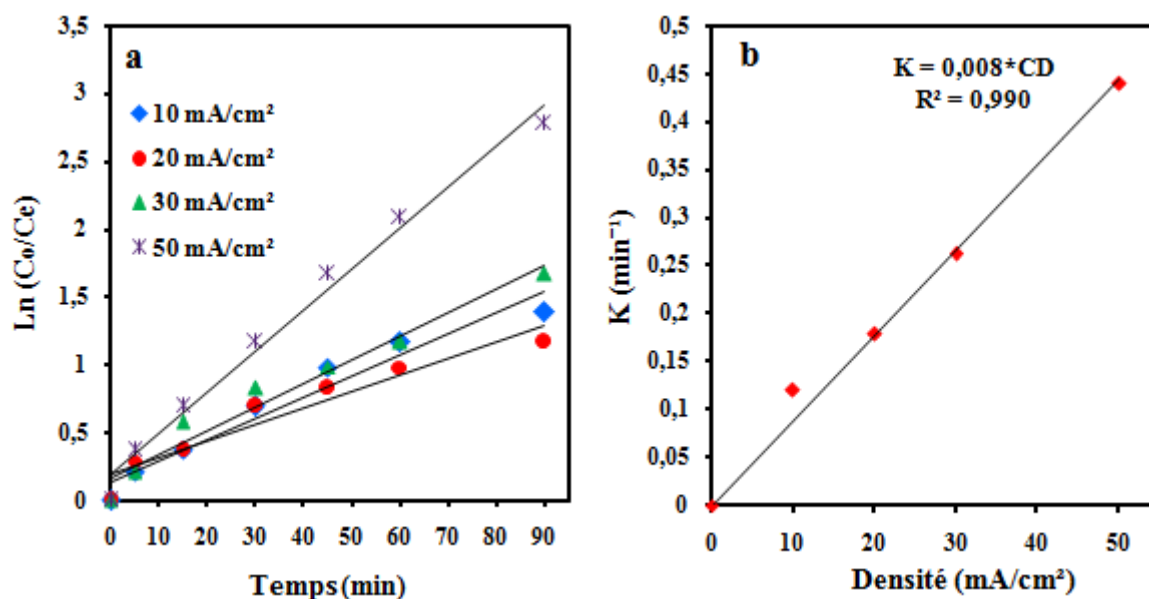
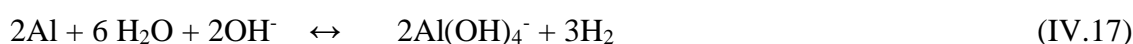


Figure IV.22. (a) Cinétique d'élimination de la DCO d'AR.27 à différentes densités de courant; (b) variation de la constante de vitesse en fonction la densité de courant

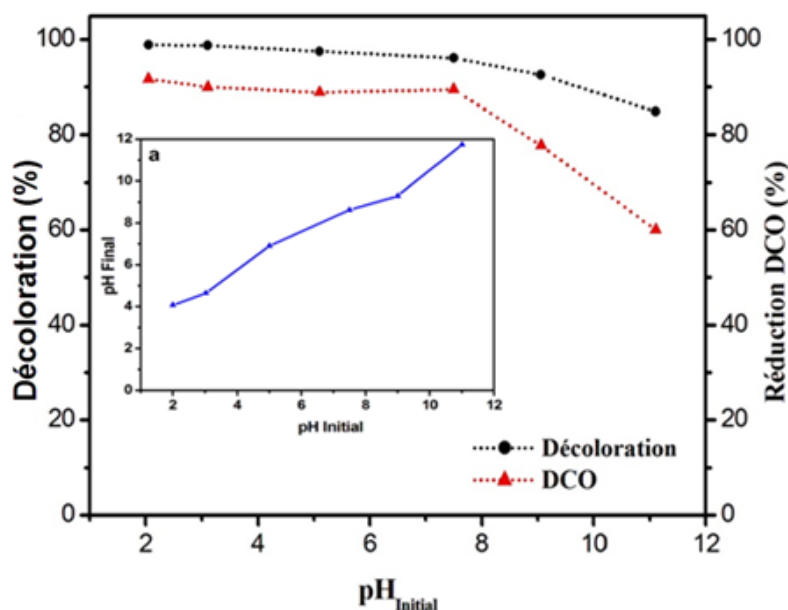
#### IV.3.1.3 Effet du pH initial

L'importance de l'influence du pH sur la performance des procédés électrochimiques et particulièrement l'EC, a été mise en évidence pour le colorant AR.14 ; elle l'est aussi pour l'AR.27. Ainsi, l'influence du pH initial entre 2 et 11, sur l'efficacité de l'élimination de la

coloration et de la DCO de l'AR.27, est illustrée par la **Fig IV.23** pour une densité de courant 50 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'électrolyse de 90 min. Les résultats montrent qu'à pH compris entre 2 et 7,5 les taux de réduction de la coloration et de la DCO sont considérables; environ 95% et 90%, successivement. La variation du pH de la solution dans cette gamme génère des espèces cationiques monomères Al<sup>3+</sup> et Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> à pH faible entre 2 et 3. Lorsque à pH est compris entre 4 et 8 les Al<sup>3+</sup> et les OH<sup>-</sup> produits par les électrodes réagissent pour former différentes espèces oligomériques telles que Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub><sup>3+</sup>, Al<sub>7</sub>(OH)<sub>17</sub><sup>4+</sup>, Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub><sup>5+</sup>, pour se transformer finalement en un composé amorphe insoluble dans l'eau : Al(OH)<sub>3(S)</sub>, via une cinétique de polymérisation/précipitation complexe (Bayramoglu et al., 2004 ; Emamjomeh et Sivakumar., 2009 ; Merzouk et al. 2009). Les floccs d'hydroxydes d'aluminium (Al(OH)<sub>3</sub>) formés à cet interval de pH ont une grande surface adsorbante des particules colloïdales et dissoutes en solution (Bayramoglu et al., 2004) liée à leurs charges positives (Zhou et al., 2008). Des réactions de surface sont alors initiées entre la surface de Al(OH)<sub>3(S)</sub>, et les groupes sulfonates négatifs de l'AR.27. A pH > 10, la concentration de l'espèce anionique monomérique [Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>] soluble, augmente au détriment de la formation d'hydroxyde métallique (Bensaid, 2009). Il est à noter qu'à ce pH élevé, la cathode pourrait être chimiquement attaquée par les ions OH<sup>-</sup> générés en même temps que le gaz hydrogène H<sub>2</sub> (**Eq IV.17**) (Mameri et al., 1998 ; Malakootian et al., 2010), et corrodé par l'eau (**Eq IV.18**) (Mouedhen et al., 2009).



C'est pourquoi le choix de travailler à pH proche de la neutralité est adéquat pour éviter ces inconvénients et aboutir à des efficacités intéressantes. Chen, 2004, est d'avis de travailler à ce pH proche de la neutralité.



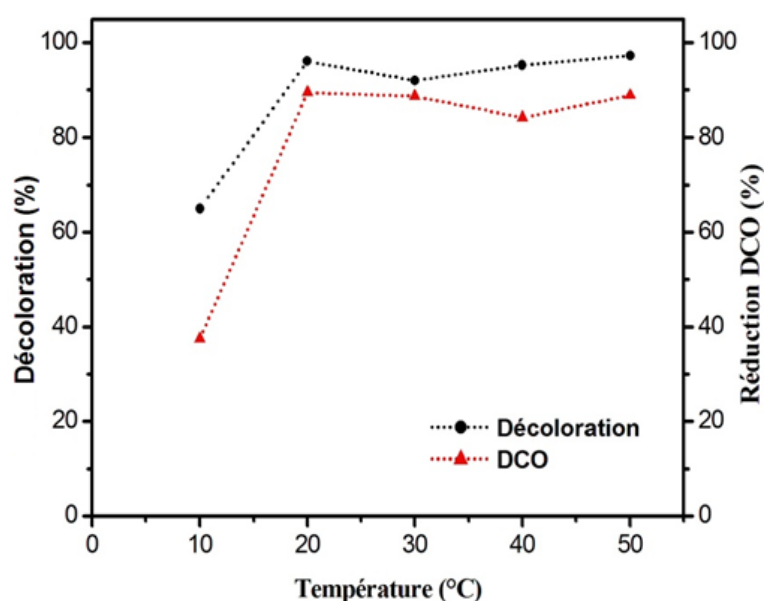
**Figure IV.23.** Effet du pH sur l'efficacité du traitement par EC

Le contrôle du  $\text{pH}_{\text{final}}$  dans la gamme de  $\text{pH}_{\text{initial}}$  étudié entre 2 et 11, montre (**Fig IV.23a**), que le  $\text{pH}_{\text{final}}$  a tendance à augmenter indéfiniment en raison l'apport basique en  $\text{OH}^-$ . A ce stade la forme d'aluminium soluble  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$  est favorisé d'où la baisse d'efficacité de traitement. A pH initial compris entre 5 et 8 le  $\text{pH}_{\text{final}}$  reste dans la gamme de formation de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{S})}$  insoluble d'où la clarification maximale de l'eau à traiter.

#### IV.3.1.4 Effet de la température

L'effet de la température sur la réduction de la coloration et la DCO de colorant AR.27 a été suivi pour les températures de 10, 20, 30, 40 et 50 °C. La densité de courant est de 50 mA/cm<sup>2</sup> pour un pH libre de la solution à traiter. Comme on peut le constater sur la **Fig IV.24**, les taux de réduction de la coloration et de la DCO augmentent entre 10 et 20 °C pour se stabiliser au-delà de 20 °C. A cette température ambiante et au temps d'électrolyse de 90 min, les taux sont optimaux à 95 et 90 % pour la décoloration et la réduction de la DCO respectivement. Ceci peut être attribué à la cinétique de formation et de collision des floccs d'hydroxydes d'aluminium générés dans le réacteur, qui diminuent à basse température pour avantager la floculation. Néanmoins, [Darne, 1981](#) indique que la température a un effet inhibiteur sur les mécanismes de floculation pour des valeurs inférieures à 10 °C. A des températures élevées, le mouvement ou la mobilité des ions produits, augmentent considérablement et par conséquent

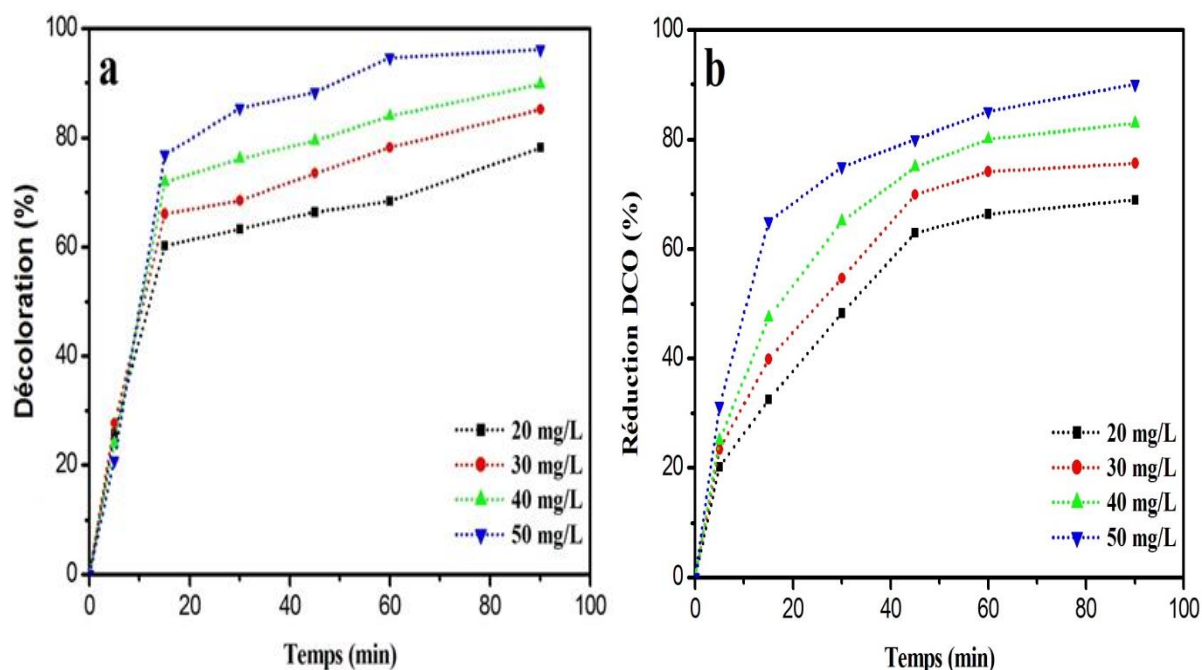
les ions ont de faible probabilité de collision pour s'agglomérer et produire les floccs; ceci peut être lié en partie au même phénomène qu'à basse température. Dans ce cas, la cinétique est plus rapide; la production de bulles d'hydrogène de taille plus importante, ce qui augmente la vitesse de remontée et une diminution de l'accrochage des particules en suspension. Aussi, l'augmentation de la température cause la formation des floccs indésirables et/ou l'augmentation de la solubilité des précipités (Perry et al., 1997 ; Chou, 2010).



**Figure IV.24.** Effet de la température sur l'élimination de la coloration et de la DCO

#### IV.3.1.5 Effet de la concentration initiale en colorant

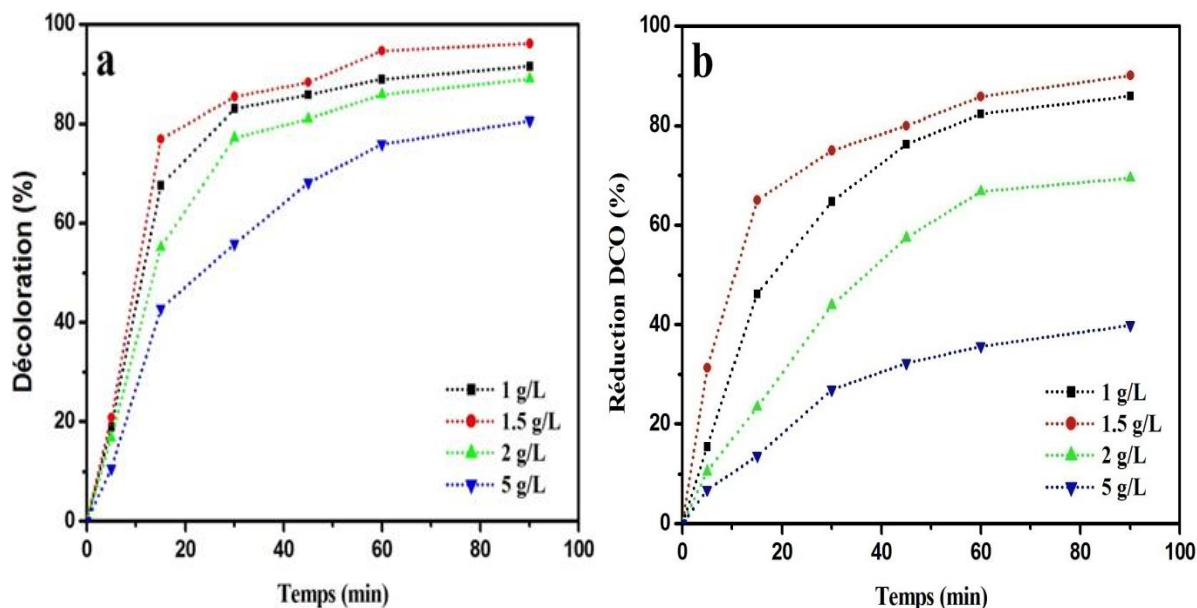
L'effet de la concentration initiale du colorant alimentaire AR.27 entre 20 et 50 mg/L a été réalisé en gardant constants: la densité du courant à 50 mA/cm<sup>2</sup>, le pH<sub>libre</sub> de la solution, l'électrolyte support NaCl à 1,5 g/L. Les résultats illustrés dans la **Fig IV.25** montrent que parmi toutes les concentrations testées, les meilleurs taux de décoloration et de la réduction de la DCO ont été obtenus au bout de 90 min de temps d'électrolyse, pour la concentration à 50 mg/L en AR.27 à savoir 95 % et 90 % respectivement. L'explication des taux de traitement obtenus pour les concentrations élevés en AR.27 et inversement, serait similaire à celle formulée pour l'AR.14.



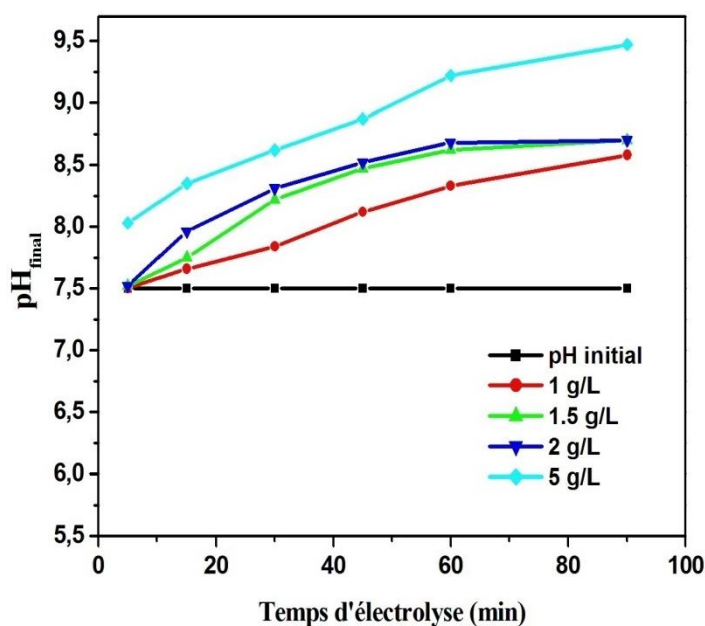
**Figure IV.25.** Effet de la concentration initiale sur l'efficacité du traitement par EC  
(a) Décoloration (b) Réduction de la DCO

#### IV.3.1.6 Effet de l'électrolyte support

Dans cette étude, il a été utilisé comme électrolyte support NaCl à différentes concentrations de 1 à 5 g/L comme pour les essais de l'AR.14. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la **Fig IV.26** ; ils montrent que 1,5 g/L de NaCl est suffisant pour obtenir l'efficacité de traitement souhaitée pour un temps d'électrolyse de 90 min, autrement dit des taux d'élimination de la coloration et de la DCO de 95 et 90%, respectivement. Cette concentration de NaCl optimisée à 1,5 g/L est similaire à celle obtenue pour l'AR.14 dans les mêmes conditions opératoires suivantes : une densité de courant à 50 mA/cm<sup>2</sup>, un pH libre de 7,5 et une concentration initiale en colorant de 50 mg/L. Ainsi, les raisons de l'efficacité du traitement d'EC en présence de NaCl, discutées pour l'étude de l'AR.14 seraient identiques pour l'AR.27. A la concentration de 1,5 g/L en NaCl, l'efficacité est optimale car la variation du pH<sub>final</sub> en fonction du temps d'électrolyse (**Fig IV.27**), cadre bien le domaine de formation de Al(OH)<sub>3</sub> précipitant qui est compris entre 7,5 et 8,5.



**Figure IV.26.** Effet de la concentration en électrolyte support (NaCl) sur l'efficacité du traitement par EC (a) Décoloration (b) DCO

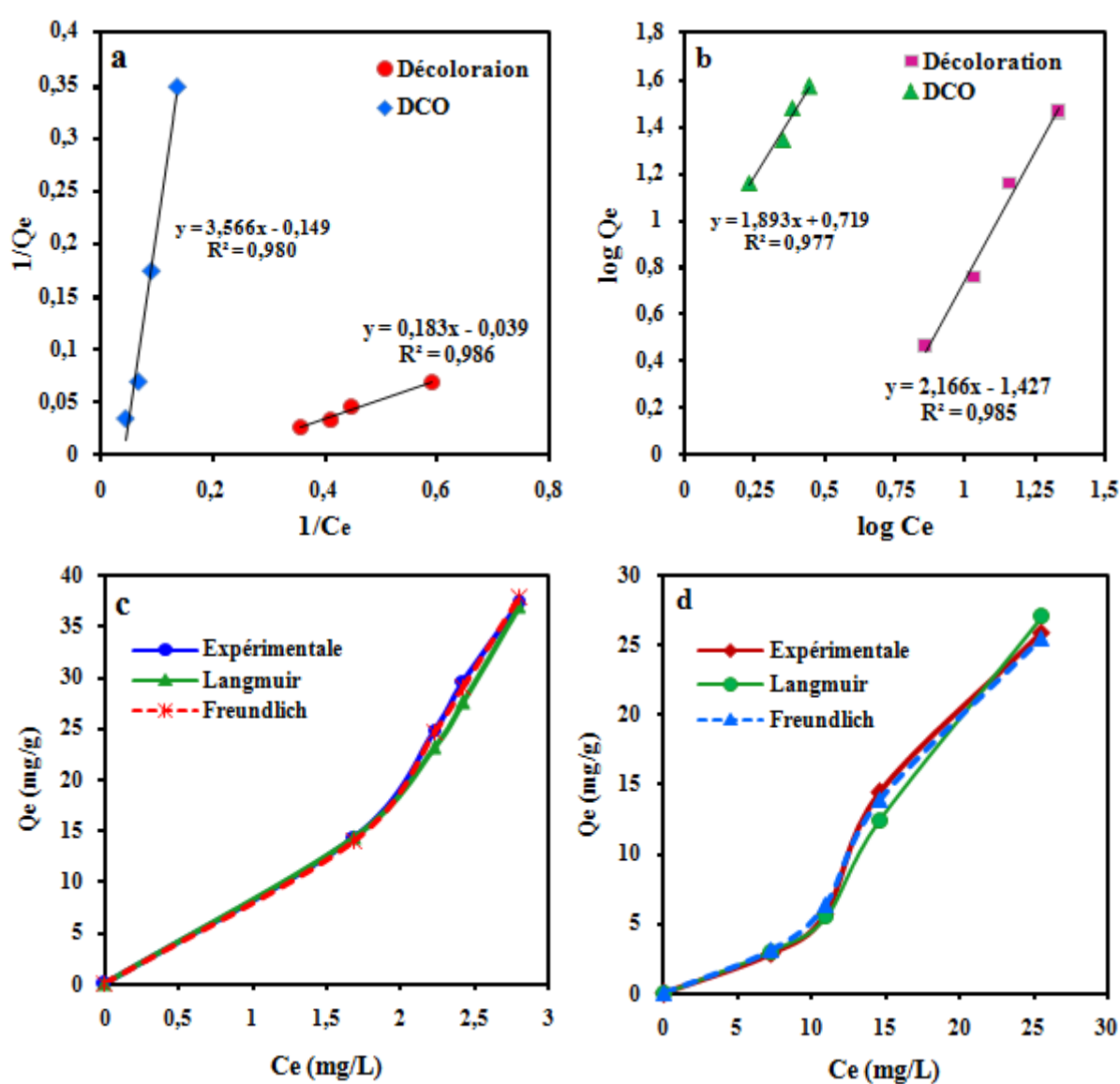


**Figure IV.27.** Variation du  $pH_{final}$  de la solution d'AR.27 après traitement d'EC

### IV.3.2 Modélisation de l'adsorption

Comme pour l'AR.14, les deux modèles de Langmuir, Freundlich sont appliqués pour traduire les résultats expérimentaux de l'AR.27. Les tracés des isothermes linéarisés de Langmuir (a), de Freundlich (b) et des isothermes des données expérimentales (c, d) de l'adsorption de

l'AR.27 sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sont présentés dans la **Fig IV.28**. Les détails des isothermes et les paramètres calculés sont présentés dans le **Tableau IV.3**. Sur la base des résultats de modélisation, des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) et des constantes des modèles utilisés  $K_F$  et  $n_F$ , il peut être déduit que le modèle de Freundlich traduit les essais d'adsorption de l'AR.27 sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  d'une manière plus précise que le modèle de Langmuir. Ainsi l'adsorption de ce colorant se fait plutôt en multicouches. Ce type de comportement d'adsorption a été observé par (Chithra et Balasubramanian., 2010) pour traiter la solution aqueuse de colorant Acid Blue 113 par EC en utilisant des anodes en aluminium et en acier doux.



**Figure IV.28.** Modèles des isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c, d) Données expérimentales, pour l'adsorption du colorant (c) et de la DCO (d) sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$



Tableau IV.3 Paramètres des modèles appliqués à l'adsorption de l'AR.27 sur Al(OH)<sub>3</sub>

Modèle isotherme	Equation	Paramètres	Coloration adsorbée	DCO adsorbée
Langmuir	<b>Form non linéaire</b> $q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$			
	<b>Form linéaire</b> $1/q_e = 1/q_{\max} + 1/K_L q_{\max} C_e$	$K_L$ (L/mg)	0,21311475	0,03634161
		$q_{\max}$ (mg/g)	25,6410256	8,3333333
	$1/C_e$ vs $1/q_e$	$R^2$	0,990	0,985
Freundlich	<b>Form non linéaire</b> $q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> /g)	0,19098533	0,08433348
	<b>Form linéaire</b> $\log q_e = \log K_F + 1/n_F \cdot \log C_e$	$n_F$	0,528262018	0,553097345
		$R^2$	0,995	0,990
	$\log C_e$ vs $\log q_e$			

### Nomenclature

$q_e$ ,  $q_{\max}$  sont : la quantité de DCO ou couleur adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre et la quantité maximale d'adsorption, respectivement (mg/g).

$C_e$  est la concentration en DCO ou solution de colorant à l'équilibre (mg/L).

$K_F$ ,  $n_F$ ,  $K_L$ , sont des constantes d'isothermes d'adsorption.

### IV.3.3 Etude thermodynamique

Afin de confirmer si la nature du processus d'adsorption d'hydroxyde d'aluminium/AR.27 est exothermique ou endothermique, l'étude thermodynamique est réalisée. Les paramètres thermodynamiques à savoir l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$ , l'enthalpie  $\Delta H^0$ , et le changement d'entropie  $\Delta S^0$  sont déterminés à partir des Eqs IV.12, 13, et 14 développés précédemment (Ganesan et al. 2013; Feng et al. 2013; Isa et al. 2014). Que ce soit pour l'élimination de la couleur ou la DCO, les courbes sont considérées comme satisfaisantes en raison des bons coefficients de corrélation obtenus comme représenté dans la Fig IV.29. Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ , et  $\Delta S^0$ ) sont mentionnés dans le Tableau IV.4 pour l'élimination de la coloration et la DCO. D'après ce tableau, les valeurs de  $\Delta G^0$  sont négatives, indiquant que l'adsorption de l'AR.27 est spontanée et thermodynamiquement favorable. Le degré de spontanéité de la réaction augmente avec l'augmentation de la température, ce qui peut être attribué à l'élargissement de la taille des pores ou à l'activation de la surface adsorbante. La valeur positive de  $\Delta H^0$  indique que le processus d'adsorption est endothermique et la valeur positive de  $\Delta S^0$  confirme le caractère aléatoire accru de l'interface



adsorbant/adsorbat qui augmente lors de l'adsorption de l'AR.27 par des hydroxydes d'aluminium.

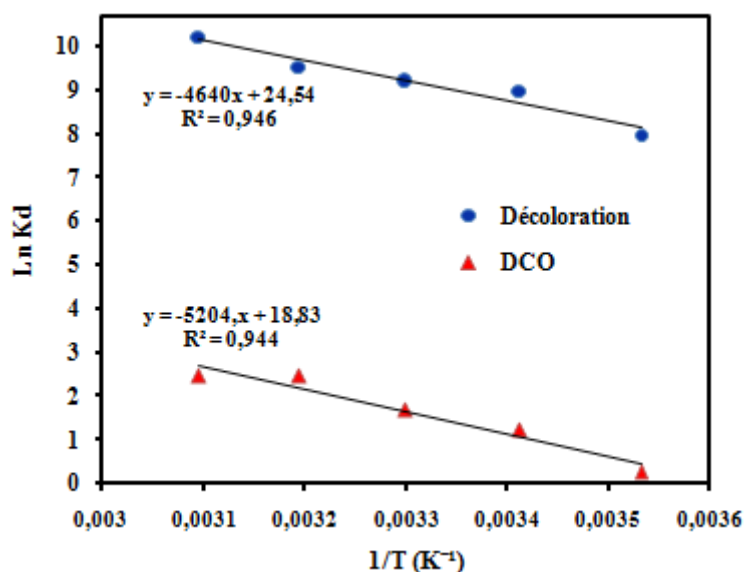


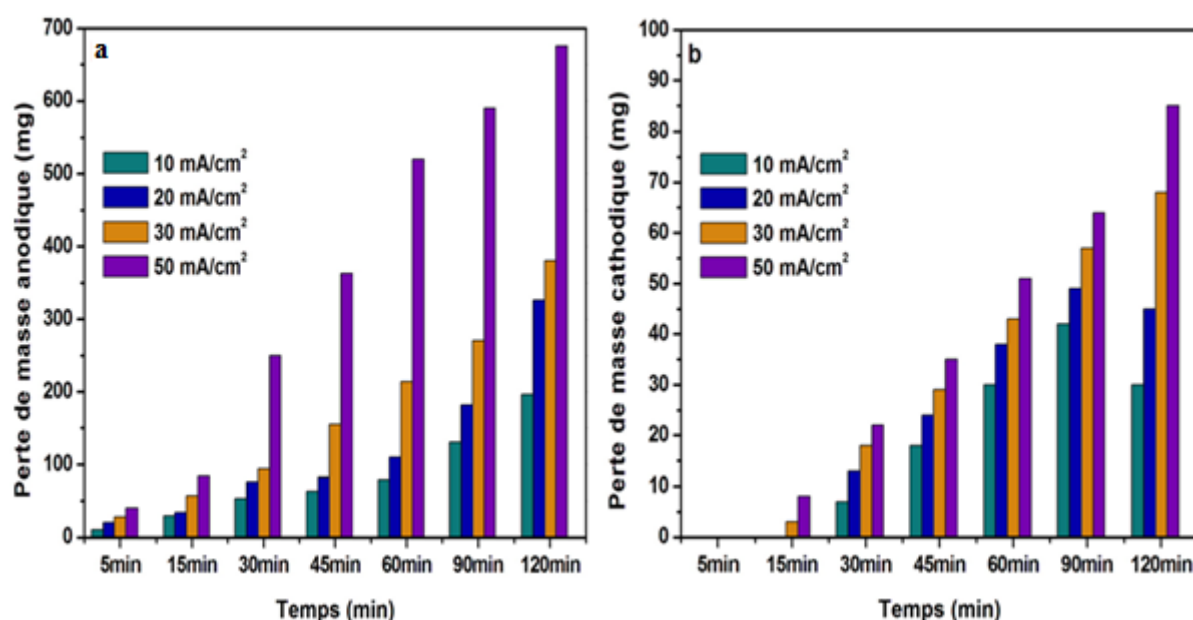
Figure IV.29. Courbe de Vant Hoff pour la décoloration et la DCO

Tableau IV.4. Paramètres thermodynamiques de la décoloration et la DCO de l'AR.27 par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium à différentes températures.

	T(°K)	Constante d'équilibre Thermodynamique (Kd)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (KJ/mol/K)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)
Décoloration	283	2,102	-1,748	0,221	0,155
	293	19,935	-7,290		
	303	16,971	-7,133		
	313	24,686	-8,344		
	323	50,556	-10,535		
Réduction DCO	283	1,298	-0,614	0,156	0,152
	293	3,385	-2,971		
	303	5,472	-4,282		
	313	11,734	-6,408		
	323	11,734	-6,613		

#### IV.3.4. Pertes de masse aux électrodes

Comme pour l'AR.14, les pertes de masse aux électrodes (Anode et Cathode en Aluminium) ont été contrôlées aux conditions optimales. Les résultats présentés dans la **Fig IV.30**, montrent que l'augmentation de la perte de masse aux électrodes est proportionnelle à la densité appliquée et à la durée d'électrolyse. A densité de courant optimale de  $50 \text{ mA/cm}^2$  et pour un temps d'électrolyse de 90 min, la perte de masse à l'anode est environ 10 fois plus importante que celle de la cathode soit  $\sim 600 \text{ mg}$  à l'anode contre  $\sim 60 \text{ mg}$  à la cathode. Ce rapport élevé de perte de masse à l'anode plus qu'à la cathode est similaire à celui obtenu pour l'AR.14 ; ceci est prévisible étant donné que la dissolution de l'aluminium est anodique répondant au principe de l'EC.

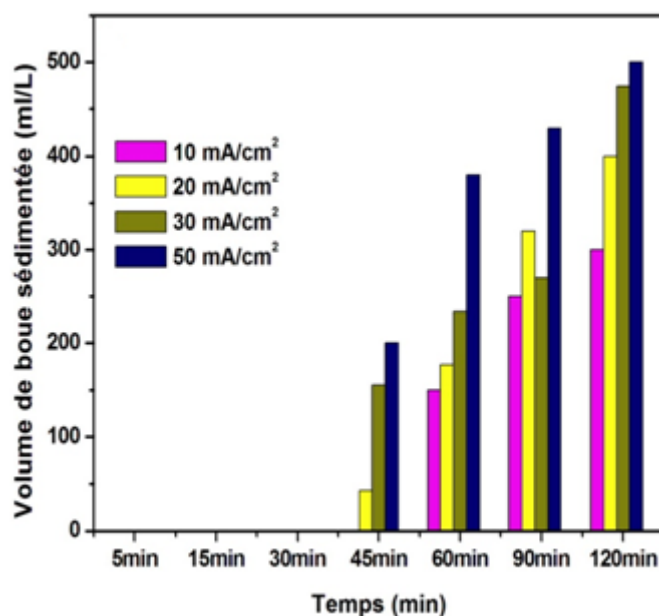


**Figure IV.30.** Variations de la perte de masse aux électrodes: **a)** anodique et **b)** cathodique en fin de traitement d'EC à différentes densités de courant

#### IV.3.5. Caractérisation de la boue formée après EC

Les résultats du contrôle des volumes de boue formés après le traitement d'EC de la solution aqueuse en AR.27, montrent une augmentation de ces volumes en fonction de l'augmentation de la densité de courant et du temps d'électrolyse ou temps de réaction (**Fig IV.31**). Dans les conditions optimales de densité de courant de  $50 \text{ mA/cm}^2$ , 90 min de temps de réaction et  $50 \text{ mg/L}$  de concentration d'AR.27, le volume de boue formé après EC est d'environ  $420 \text{ ml/L}$ .

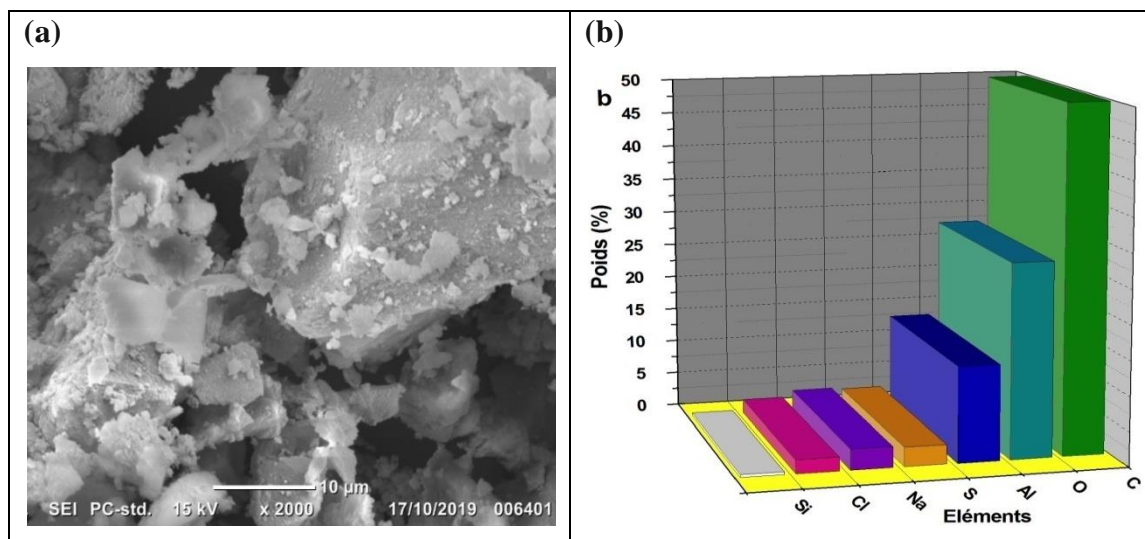
Comme pour le cas de l'AR.14, le volume de boue liquide trouvé pour l'AR.27, ne représente que ~ 1 g en masse sèche de boue anhydre.



**Figure IV.31.** Variation de volume de boue sédimenté d'AR.27 en fin de traitement d'EC à différentes densités du courant

Les analyses MEB et la composition élémentaire de la boue sèche par EDS ont été étudiées dans des conditions de fonctionnement optimales d'EC de l'AR.27. L'image MEB (**Fig IV.32(a)**) a montré comme pour l'AR.14, des amas de floccs à multiples facettes (hydroxydes d'aluminium/AR.27), de différentes tailles et plus ou moins dispersés créant ainsi un grand vide dans la boue qui pourrait piéger et adsorber les molécules de colorants et bien d'autres.

Pour l'analyse EDS (**Fig IV.32(b)**), elle a permis de montrer que le carbone et l'oxygène sont les espèces majoritaires de la composition de la boue formée après EC. La présence de l'aluminium en quantité appréciable n'est pas étonnant, étant donné la précipitation des hydroxydes d'aluminium dans la boue. Un couplage de technique comme l'électromigration serait adéquat pour l'élimination de cet aluminium de la boue. [Cherifi et al., 2015](#) ont utilisé cette technique pour éliminer avec succès l'aluminium d'une boue textile.

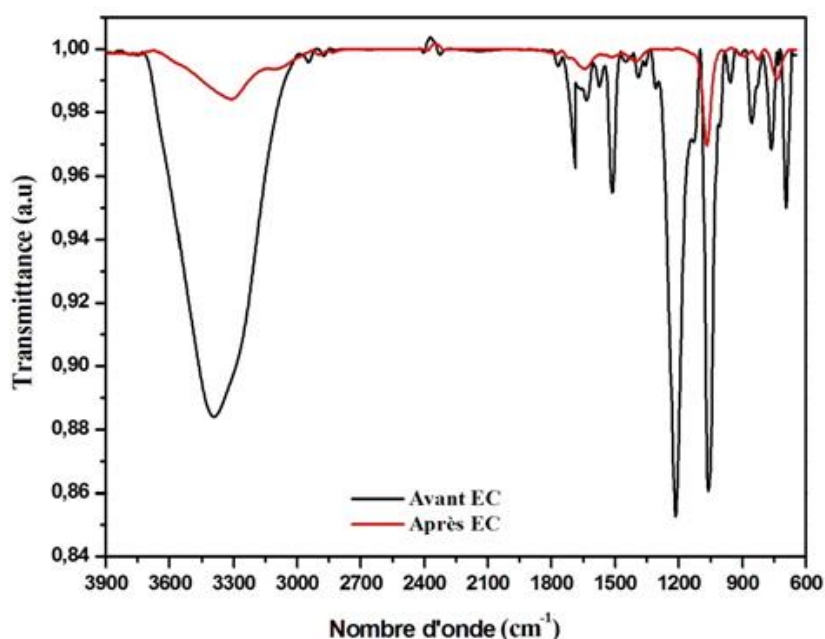


**Figure IV.32.** (a) Image MEB (Grossissement x 2000) et (b) composition pondérale de la boue formée après EC

Les spectres FTIR des poudres d'AR.27 et de la boue formée après EC dans les conditions optimisées déjà citées, sont présentés dans la **Fig IV.33**. Il est observé deux spectres approximativement superposables mais les intensités des pics d'absorbance de la boue formée sont les plus faibles en raison du traitement de décoloration par EC. Comme pour l'AR.14, la majorité des pics sont concentrés dans la région des nombres d'onde entre  $737\text{-}1633\text{ cm}^{-1}$  tandis que dans la région des nombres d'onde élevés  $3323\text{-}3457\text{ cm}^{-1}$  de larges bandes seraient attribuées aux vibrations hydroxyles. Les pics concentrés et les plus remarquables correspondent à un pic à  $681.10\text{ cm}^{-1}$  de l'étirement C–S dans le groupe sulfonyle. La déformation C–H dans le cycle benzénique est indiquée par un pic à  $842.96\text{ cm}^{-1}$ . L'étirement asymétrique  $\text{SO}_3$  a été mis en évidence par la présence d'un pic à  $1042.19$  et à  $1238.30\text{ cm}^{-1}$  (Socrate, 1980). Le pic à  $1375,26\text{ cm}^{-1}$  est en accord avec la présence d'un groupe phénolique –OH indiquant une déformation O–H. Le composé homocyclique aromatique a été apparié par étirement C=C. Un pic à  $1450\text{ cm}^{-1}$  confirme la nature azoïque du colorant indiquant un étirement N=N (Bellamy, 1980). La large bande à  $3451,52\text{ cm}^{-1}$  indique l'étirement O–H dans le groupe OH phénolique libre.

Le spectre FTIR de la boue après le traitement EC est totalement différent de celui des poudres d'AR.27 avant traitement. La majorité des pics cités ont perdus d'intensité en raison

du traitement EC. Il peut être observé le pic à  $740.20\text{ cm}^{-1}$  qui correspondrait à l'étirement C–S, suggérant la présence du groupe sulfonyle dans la boue formée. Le pic à  $1397.05\text{ cm}^{-1}$  indique un étirement –C–O plus une déformation O–H dans le groupe –COOH. La valeur de crête de  $1400.82\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement du C=C. Une bande forte correspondant à la vibration d'étirement de l'anneau de naphthalène à  $1644.00\text{ cm}^{-1}$  est bien visible dans ce spectre pour la boue formée après le traitement EC. Les valeurs  $3314.56$  et  $3096.66\text{ cm}^{-1}$  correspondraient à un étirement O–H comme pour les poudres d'AR. 27 avant traitement EC (Jadhav et al., 2013).



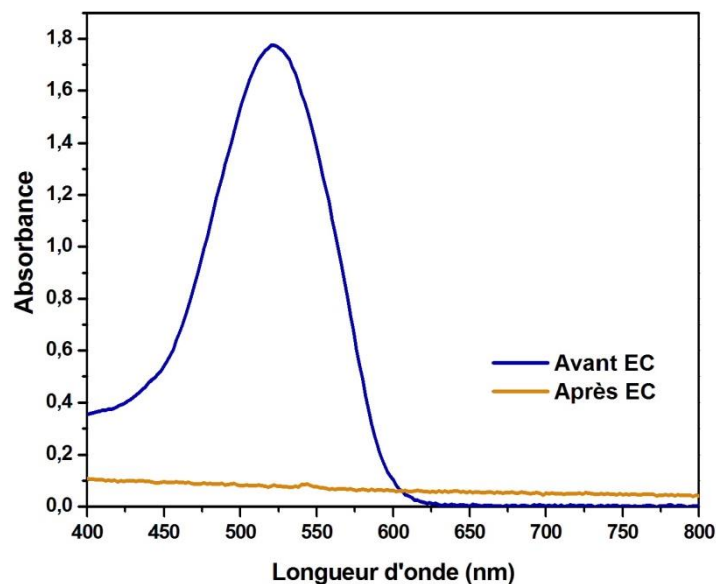
**Figure IV.33.** Spectres IRTF des poudres d'AR.27 avant EC et de la boue formée après EC

### IV.3.6. Identification de l'AR.27 avant et après EC

#### IV.3.6.1. Analyse spectrophotométrique

Cette analyse spectrophotométrique dans le visible (400 - 800 nm), a concerné les échantillons de solutions aqueuses d'AR.27 avant et après traitement d'EC. La solution aqueuse d'AR.27 initiale (sans traitement) est à concentration de 50 mg/L et  $\text{pH}_{\text{libre}}$ . La solution d'AR.27 prélevée après traitement EC, a été conduite dans les conditions optimisées de :  $50\text{ mA/cm}^2$ , un temps d'électrolyse de 90 min et un  $\text{pH}_{\text{libre}}$ . Les spectres (**Fig IV.34**) montrent une bande caractéristique à 523 nm relative au groupement azoïque de l'AR.27 avant traitement EC. Cette bande n'apparaît plus après traitement EC; expliquant les taux élevés de décoloration et de réduction de DCO obtenus. Les groupements azoïques

correspondants à cette bande de 523 nm seraient détruits ou substitués à d'autres groupements non chromophoriques.

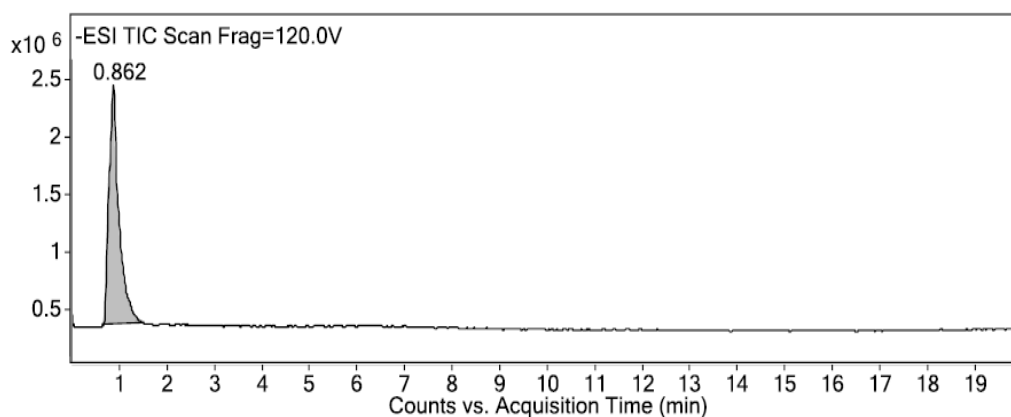


**Figure IV.34.** Spectres d'absorbance de la solution d'AR.27 avant et après traitement d'EC

#### IV.3.6.2. Analyse LC-MS/MS

Afin d'étudier l'effet du traitement EC sur la structure des constituants de l'AR 27 et de déterminer les composés de production intermédiaires, il a été choisi tout comme pour l'AR.14, la chromatographie en phase liquide à haute performante (HPLC) couplée au spectromètre de masse à haute résolution (LC/MS-MS). C'est une approche puissante pour établir l'analyse quantitative et qualitative des additifs alimentaires et des colorants azoïques (Turak et al., 2013 ; 2014). Expérimentalement dans des conditions opératoires optimisées dictées précédemment, des échantillons de solutions aqueuses d'AR.27 avant EC (0 min) et après EC à 60 et 90 min de temps d'électrolyse, ont été analysés par chromatographie. La **Fig IV.35** présente le diagramme d'absorption à  $\lambda = 210$  nm par rapport au temps de sortie de la colonne chromatographique pour les échantillons injectés. Sur cette figure, il peut être observé que l'échantillon initial d'AR.27 (sans traitement) présente un pic sur le diagramme avec un niveau d'absorption de  $2,5 \cdot 10^6$  en 0,862 min, lié au colorant existant dans la solution. Le spectre MS de cet échantillon initial après LC a montré un seul pic de colorant AR.27 à 604 m/z correspondant au poids moléculaire de l'AR 27 (**Fig IV.36 (a)**). Après EC, les taux de décoloration et la réduction de la DCO étant élevés, et compte tenu de la formation de

produits intermédiaires liés à la dégradation de l'AR.27, il était nécessaire de réaliser la MS. A cet effet, deux temps ont été choisis : 60 et 90 min de temps de traitement d'EC ou d'électrolyse. Pour le temps de réaction à 60 min (**Fig IV.36 (b)**) il est observé deux nouveaux pics de faible intensité avec des poids moléculaires de 348,4 et 222,8 m/z résultant d'une rupture de liaison azoïque. Une masse molaire de 348,4 et 222,8 m/z peut également être attribuée respectivement à  $[C_{10}H_6Na_2O_7S_2]$  nommé (disodium 3-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonate) et  $[H_2NC_{10}H_6SO_3H]$  nommé (4-Amino-1-naphthalenesulfonic acid). En outre, un pic intense à 261,0 m/z peut correspondre à une formule moléculaire  $[C_{17}H_{14}N_2O]$  nommé [(E)-1-(2-methoxyphenyl)-2-(naphthalen-2-yl) diazene]. Il est à noter que le pic à 261,0 m/z de l'AR.27, est absent dans spectre à 60 min d'EC, confirmant l'efficacité du traitement pour ce temps de réaction optimale. Pour le temps à 90 min, il est constaté (**Fig IV.36 (c)**), un seul pic prédominant à savoir celui de 222,0 m/z qui correspondrait à la molécule  $[H_2NC_{10}H_6SO_3H]$ . Ce composé, en raison de la séparation de la liaison hydroxyle (OH) (pas de phénol), ne présente pas de danger ou toxicité par rapport aux dérivés d' $\alpha$ -naphthole. Ainsi le colorant considéré ou AR.27, initialement toxique s'est décomposé après un temps de 90 min d'EC, en un produit non toxique de poids moléculaire plus léger (222 m/z) et de structure plus simple, il peut être conclu que le traitement d'EC utilisé est adéquat pour éliminer ce type de colorant azoïque.



**Figure IV.35.** Chromatogramme d'une solution d'AR.27 (avant EC)

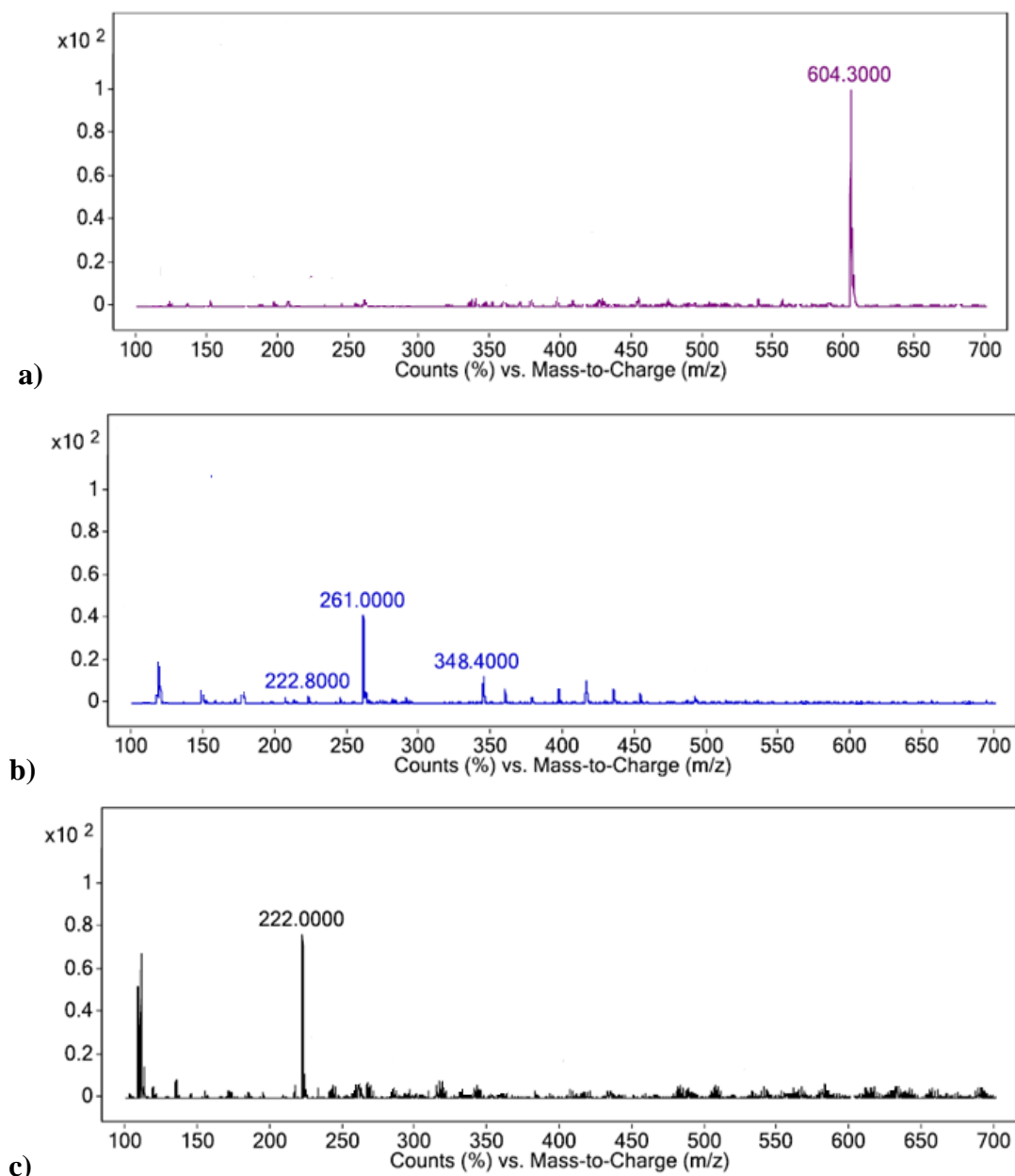


Figure IV.36. LC/MS d'AR.27 aux temps (a) 0 min; (b) 60 min EC; et (c) 90 min EC.

#### IV.4. Etude comparative des résultats d'EC obtenus

Les résultats d'EC obtenus pour l'élimination des colorants alimentaires AR.14 et AR.27 en solution aqueuse, ont montré la possibilité d'appliquer cette technique et l'élargir éventuellement à d'autres colorants azoïques. Dans ce qui suit, il est question de réaliser une étude comparative des résultats obtenus avec d'autres travaux pour les mêmes colorants étudiés. Des mécanismes et des calculs de cout, sont proposés afin d'évaluer la faisabilité et le cout de la technique employée.



#### IV.4.1. Comparaison des résultats d'efficacité avec d'autres travaux

Pour évaluer les performances de cette étude EC par rapport à d'autres traitements utilisant les mêmes colorant AR.14 et AR. 27 en solution aqueuse, il a été judicieux d'observer les différentes conditions opératoires de tous les travaux de décoloration et d'élimination de la DCO. Les données expérimentales et les taux de réduction des paramètres considérés sont mentionnés dans les **Tableaux IV.5 et IV.6** successivement pour l'AR.14 et AR.27. Il est observé que très peu de travaux sont réalisés pour l'AR.27 en comparaison avec l'AR.14 où des techniques d'EC et autres sont appliquées. Il est observé aussi que les conditions expérimentales utilisées dans ces études sont différentes les unes des autres; par conséquent, une comparaison pour évaluer la meilleure performance n'est pas entièrement exacte a priori. Par exemple, dans le cas de l'AR.14 (**Tableaux IV.5**) le paramètre DCO n'a été contrôlé que dans cette étude et dans celle de [Daneshvar et al 2004](#), mais les différences de température et d'électrolyte support de NaCl utilisés sont remarquables. Pour cette étude à 20 °C, le NaCl introduit dans le réacteur était de 1,5 g/l; juste suffisant pour avoir une conductivité nécessaire à l'électrolyse et pour éviter la corrosion par piqûres, la perte de masse et un effet de passivation important sur les électrodes ([Aleboyeh et al., 2008](#) ; [Ahangarnokolaei et al., 2018](#)). Quant à [Daneshvar et al 2004](#), il a mis 10 g/L de NaCl à temperature ~ 30 °C. Pour la décoloration, tous les travaux ont des taux de réduction élevés proches de ceux obtenus par cette étude, mais comme pour la DCO, les différentes conditions opératoires ne permettent pas de distinguer la meilleure performance de traitement. Pour l'AR.27 (**Tableau IV.6**), aucune étude n'a été réalisée en électrocoagulation pour la comparer à la notre. Cependant quelques études employant la photo-catalyse, l'oxydation chimique et électrochimique ont été réalisées. Comme pour l'AR.14, ces travaux ne sont pas effectués dans les mêmes conditions expérimentales ; ils ne peuvent en aucun cas constitués une base pour la comparaison et l'évaluation de la meilleure performance. D'une manière générale, et dans tous les cas, l'EC considérée dans cette étude, est la plus rentable par rapport aux traitements cités pour des raisons de faible absorbance de chaleur et de dépense énergétique prouvées par l'étude thermodynamique et le calcul énergétique, en plus de l'étude DCO réalisée dans des conditions opératoires facilement applicable.

**Tableau IV.5.** Performances comparatives de quelques procédés de traitement pour la réduction de la coloration et de la DCO d'une solution aqueuse en AR.14

Traitement	Conditions Opératoires	Décoloration (%)	DCO (%)	Reference
EC	DC= 80 A/m <sup>2</sup> ; C <sub>AR14</sub> =50mg/L; T=300K; NaCl=10g/L; pH <sub>0</sub> =6-9; $\tau_{\text{electrolysis}}$ =4min; V= 250mL	93%	85%	Daneshvar et al., 2004
EC	DC=102 A/m <sup>2</sup> ; C <sub>AR14</sub> =50mg/L; pH <sub>0</sub> = 7,27; NaCl= 10g/L; V= 250mL; $\tau_{\text{electrolysis}}$ =4,47 min	99%	/	Aleboye, et al., 2008
EC/ Electroflotation	DC=60 mA/cm <sup>2</sup> ; C <sub>AR14</sub> = 185 mg/L ; $\tau_{\text{electrolysis}}$ =180 min ; pH <sub>0</sub> = 7 ; V= 5 L	90%	/	Hooshmandfar et al 2016
EC/Flotation	DC=40 mA/cm <sup>2</sup> ; C <sub>AR14</sub> =150 mg/L, $\tau_{\text{electrolysis}}$ =20 min, pH <sub>0</sub> =7	99%	/	Ahangarnokolaei et al., 2018
EC	C <sub>AR14</sub> = 50mg/L; pH <sub>0</sub> = 7,4; DC=70 mA/cm <sup>2</sup> ; V= 1L; $\tau_{\text{electrolysis}}$ = 60-90 min; T= 20°C; NaCl= 1,5g/L	95%	90%	Cette etude
Ozonation	C <sub>AR14</sub> =1000 mg/dm <sup>3</sup> ; Gas flow rate= 8,33 cm <sup>3</sup> /s; C <sub>gaseous ozone</sub> = 58,5 mg/dm <sup>3</sup> ; pH <sub>0</sub> = 7; V=500 cm <sup>3</sup>	/	82%	Khare et al., 2007
Photocatalyse	C <sub>AR14</sub> =50 mg/L; $\tau$ =120 min; C <sub>TiO2</sub> = 0,04 g/L; V=500 ml; pH= 3 et 11	77,6% à pH=3 96,38% à pH=11	/	Akerdi et al 2016
Qxydation Avancée	C <sub>AR14</sub> = 25 mg/L; $\tau$ =8 min; pH <sub>0</sub> =9,14; ZnO= 350 mg	90%	/	Ahmed et al., 2018

	<b>Adsorption:</b> V=250 mL; Adsorbent <sub>CNTs</sub> = 1 g/L; C <sub>AR14</sub> =200 mg/L; $\tau$ =24h			
<b>Adsorption/ Electrofenton</b>	<b>Electro-Fenton:</b> C <sub>AR14</sub> = 200 mg/L; DC= 2,4-5;7 mA/cm <sup>2</sup> ; V=100 mL, C <sub>Na2SO4</sub> = 0,05 mol/L; C <sub>ferrous iron</sub> =0,1-1,0 mmol/L; C <sub>Fe2+</sub> = 0,5-0,7 mmol/L; $\tau$ =400min; pH <sub>0</sub> = 3	99%	70%	Roth et al., 2016
<b>Fenton et Photofenton</b>	<b>Fenton:</b> C <sub>Fe2+</sub> = 0,015 mmol ; C <sub>H2O2</sub> = 0,15 mmol, V <sub>AR14</sub> = 50 mL ; C <sub>AR14</sub> = 20 mg/L ; pH = 3,5 ; $\tau$ = 12 min	92.7%		
	<b>Photo-Fenton:</b> C <sub>Fe2+</sub> = 0,0125 mmol, pH = 3,5 ; C <sub>H2O2</sub> = 0,3 mmol ; C <sub>AR14</sub> =20 mg/L ; $\tau$ = 12 min	95.1%	/	Sohrabi et al., 2014
<b>Oxydation électrochimique (EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et Electrofenton (EF)</b>	<b>EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:</b> C <sub>AR14</sub> = 209,3 mg/L ; V=2,5 L ; $\tau$ =480 min, DC=100 mA/cm <sup>2</sup> ; pH= 3, T=35°C ; C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> or Cl <sup>-</sup> = 0,050mol/L	100%	50%	
	<b>EF:</b> C <sub>Fe2+</sub> = 0,5 mmol/L ; T=35°C ; C <sub>AR14</sub> = 209,3 mg/L, V=2.5 L, $\tau$ = 25min ; pH= 3 ; C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0,050 mol/L ; DC=100 mA/cm <sup>2</sup>		76%	Thiam et al., 2015

**Tableau IV.6.** Performances comparatives de quelques procédés de traitement pour la réduction de la coloration et de la DCO d'une solution aqueuse en AR.27

Traitement	Conditions Opératoires	Décoloration (%)	DCO (%)	Reference
<b>EC</b>	DC= 50 mA/cm <sup>2</sup> , C <sub>AR27</sub> = 50mg/L, T=20 °C, NaCl=1,5g/L, pH <sub>0</sub> =7,5, $\tau_{\text{electrolysis}}$ =90 min, V= 1L	95%	90%	Cette etude
<b>Photocatalyse</b>	DC=1.17mWcm <sup>-2</sup> , C <sub>AR27</sub> = 10 mg/L, $\tau_{\text{electrolysis}}$ =6h, ZnO/CC= 2g pH <sub>0</sub> =3	93,8%	/	Nordin et al., 219
<b>Oxydation Anodique</b>	C <sub>AR27</sub> = 0.015mM, pH <sub>0</sub> = 2, DC=25 mA/cm <sup>2</sup> , V= 1L, $\tau_{\text{electrolysis}}$ = 5h, Electrode SS/SiO <sub>x</sub> /PbO <sub>2</sub>	100%	85%	Elaisaoui et al., 2019
<b>Fenton</b>	pH <sub>0</sub> =3 ,5 ; C <sub>AR27</sub> = 100 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =60mg/L, Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0.4mg/L, $\tau_{\text{electrolysis}}$ =15min,	99,6%	71,5%	Kliš et al., 2019
<b>Oxydation Avancée</b>	DC= 17,12 mWcm <sup>-2</sup> (XeBr) et 2,47 mWcm <sup>-2</sup> (KrC), C <sub>AR27</sub> =150-50 mg/L, $\tau_{\text{electrolysis}}$ =120 min, Fe <sup>2+</sup> = 5mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 125 mg/L, V=50mL	80%	/	Murcia et al., 2020
<b>Electrofenton</b>	DC=0,012 mA cm <sup>-2</sup> , pH <sub>0</sub> =3, C <sub>AR27</sub> = 10 mg/L, ZnO/C=2g, $\tau_{\text{electrolysis}}$ =8h,	84,5%	/	Thor et al., 2020

#### IV.4.2. Cout opérationnel du procédé d'EC

Compte tenu des résultats intéressants de la réduction de la pollution initiale des eaux colorées étudiées; il est judicieux de les compléter par une analyse économique. Le coût de fonctionnement ou opérationnel est un paramètre classique à déterminer pour toute méthode de traitement car il détermine l'applicabilité de cette méthode (Ozyonar et Karagozogl., 2011). Le calcul de cout opérationnel inclus principalement les coûts de l'électricité, matériaux (électrodes), des produits chimiques, transport et mise en décharge de la boue formée après traitement d'EC et d'autres prix fixes ou ratios constants (Koby et al., 2009).

Cependant, pour les unités à l'échelle de laboratoire, le coût de l'énergie et du matériau d'électrode en Al sont les principaux composants du coût opérationnel car ils affectent l'efficacité et la faisabilité du procédé employé (Akyol et al., 2013 ; Hashim et al., 2017). Le cout opérationnel est donc la somme des consommations énergétiques et d'aluminium formulés dans les équations **Eqs II.24 et II.8**. Le calcul du cout opérationnel (CO en \$/m<sup>3</sup>) pour le traitement de l'AR.14 et l'AR.27 par EC, est déterminé selon l'**Eq VI.19**.

$$CO = a CE (EC) + b C_{Al} (EC) \quad (VI.19)$$

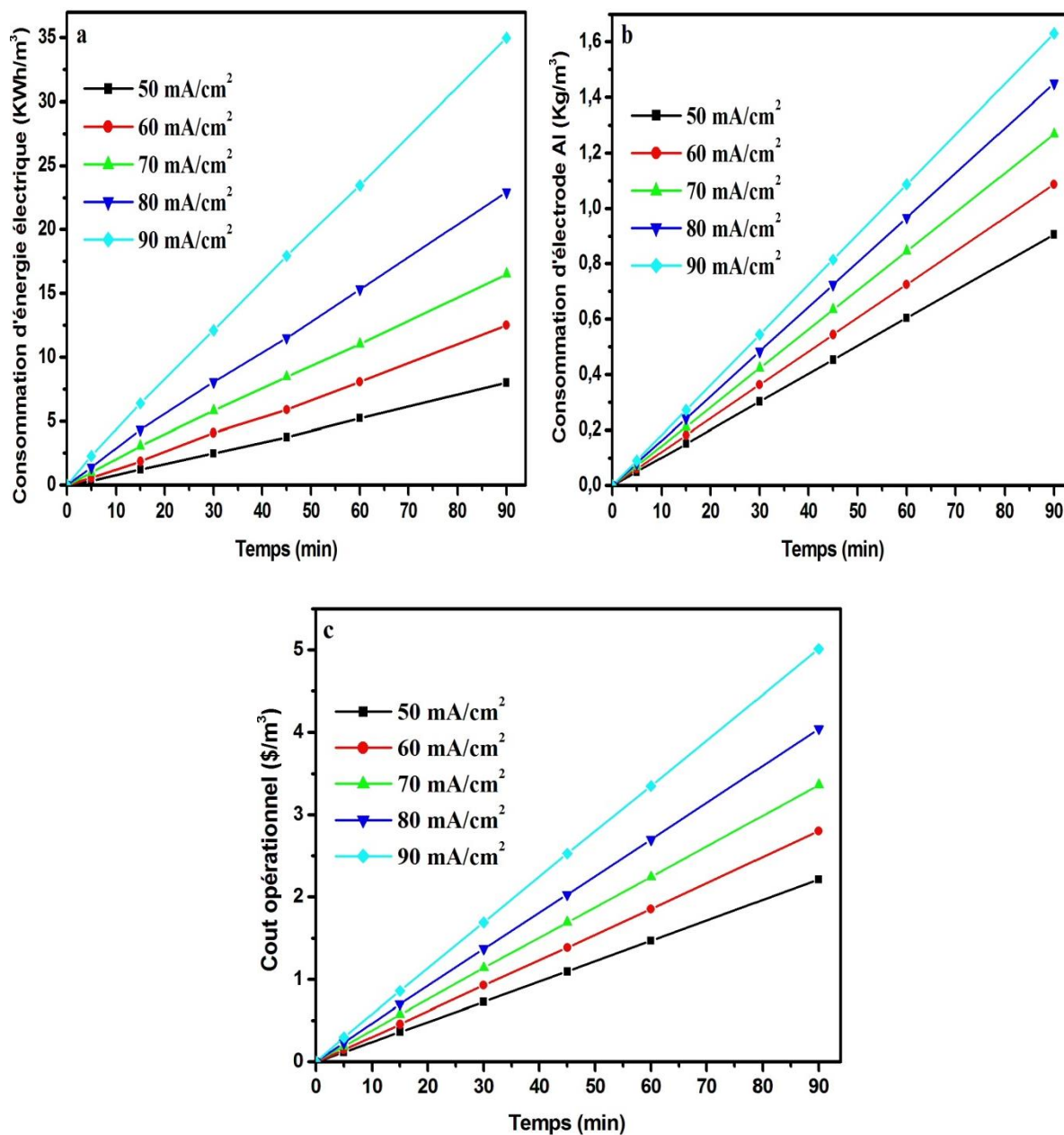
Où

**E** est l'énergie consommée pour EC (kWh/m<sup>3</sup>),

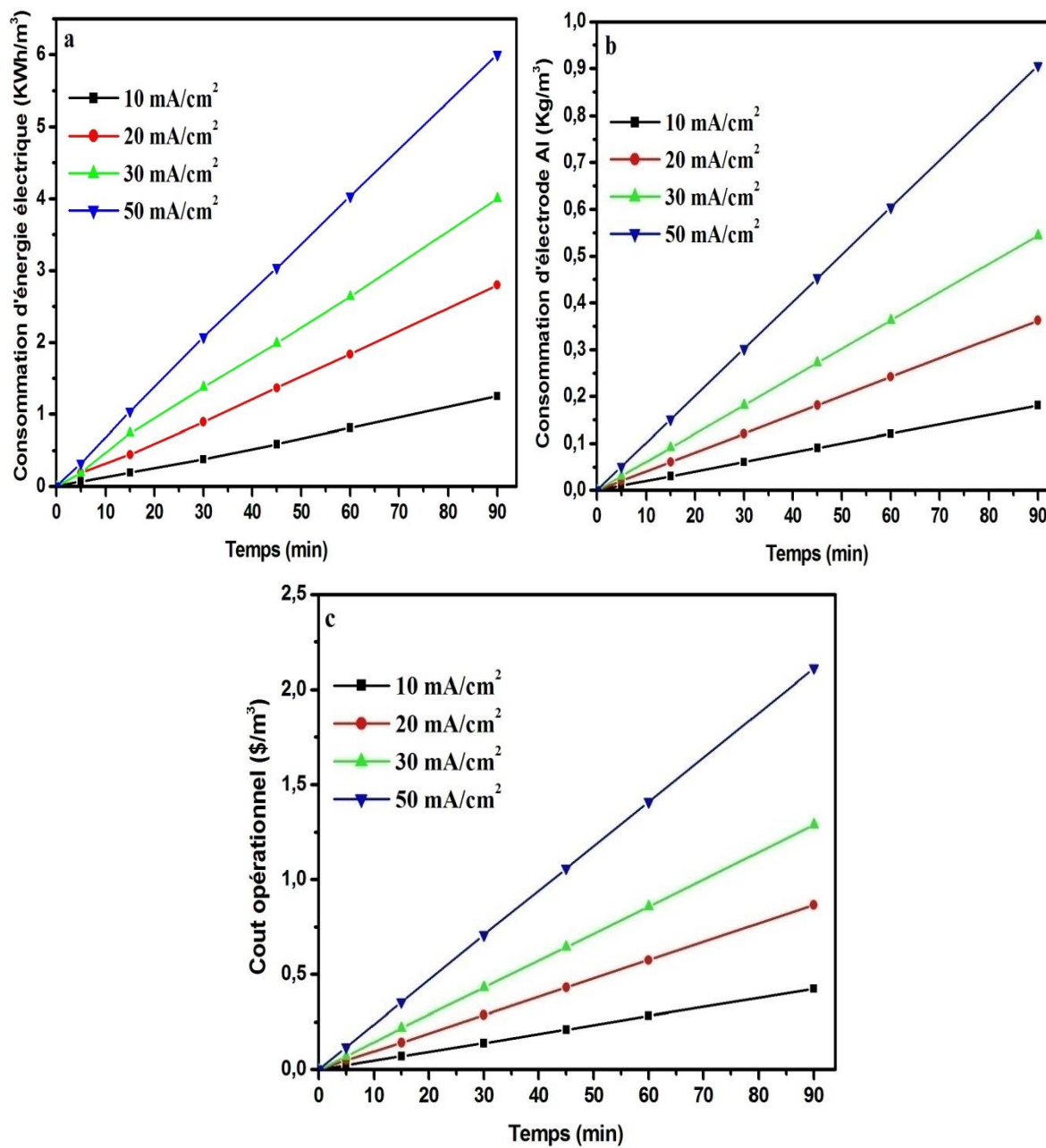
**C<sub>Al</sub>** est la consommation d'électrode pour EC (kg/m<sup>3</sup>).

Pour **a, b** ils correspondent à des ratios sur l'énergie électrique et les électrodes d'Al. Pour le marché Algérien (année 2017), ils sont successivement de 0,05 \$/kWh et 2 \$/kg pour l'aluminium. Ces ratios sont proches de ceux du marché international. Etant donné que la densité de courant et le temps d'électrolyse jouent un rôle très important dans la faisabilité économique du procédé d'EC autrement dit sur le coût du procédé (Hashim et al., 2017), il a été donc évident de réaliser les calculs de consommation énergétique et d'aluminium sur la base de ces paramètres. Pour l'AR.14 et l'AR.27, les résultats de calcul (**Figs IV.37, 38**) montrent une similitude dans l'évolution des consommations énergétique et d'aluminium en fonction des temps de réaction. Effectivement, la variation de la densité de courant de 50 à 90 mA/cm<sup>2</sup> (AR.14) et 10 à 50 mA/cm<sup>2</sup> (AR.27) pour des temps de réaction allant jusqu'à 90 min, montre une augmentation progressive des consommations d'énergie et d'aluminium en passant de la valeur de faible densité à la plus grande et d'un temps de réaction court à long. Ainsi pour l'AR.14 (**Fig IV.37a, b**) pour un temps optimal de 60 min et des densités appliquées de 50 à 90 mA/cm<sup>2</sup>, les consommations d'énergie et d'aluminium sont respectivement de 5,2 à 11 kWh/m<sup>3</sup> et 0,60 à 0,84 Kg/m<sup>3</sup>. Pour l'AR.27 (**Fig IV.38a, b**) avec 90 min de temps réaction optimal et des densités allant de 10 à 50 mA/cm<sup>2</sup>, les consommations d'énergie et d'aluminium sont respectivement de 1,25 à 6 kWh/m<sup>3</sup> et 0,18 à 0,90 Kg/m<sup>3</sup>. Ces évolutions de consommations énergétiques et d'aluminium avec la variation de densité de courant et de temps de réaction, vont dans le même sens que le coût opérationnel. Il est observé que pour l'AR.14, un temps optimal de 60 min et les densités testées, le cout opérationnel est compris entre 1,46 à 3,34 \$/m<sup>3</sup> (**Fig. IV.4c**) alors que pour

l'AR.27 et un temps optimal de 90 min, (Fig. IV.5c) le cout opérationnel est compris entre 0,42 à 2,11 \$/m<sup>3</sup>. A l'état actuel de la recherche d'EC sur ces deux colorants étudiés, aucun calcul de coût n'a été réalisé à des fins de comparaison.



**Figure IV.37.** Effets de la densité de courant et du temps de réaction (EC AR.14)  
(a) Consommation d'énergie (b) Consommation d'électrode d'Al (c) Cout opérationnel



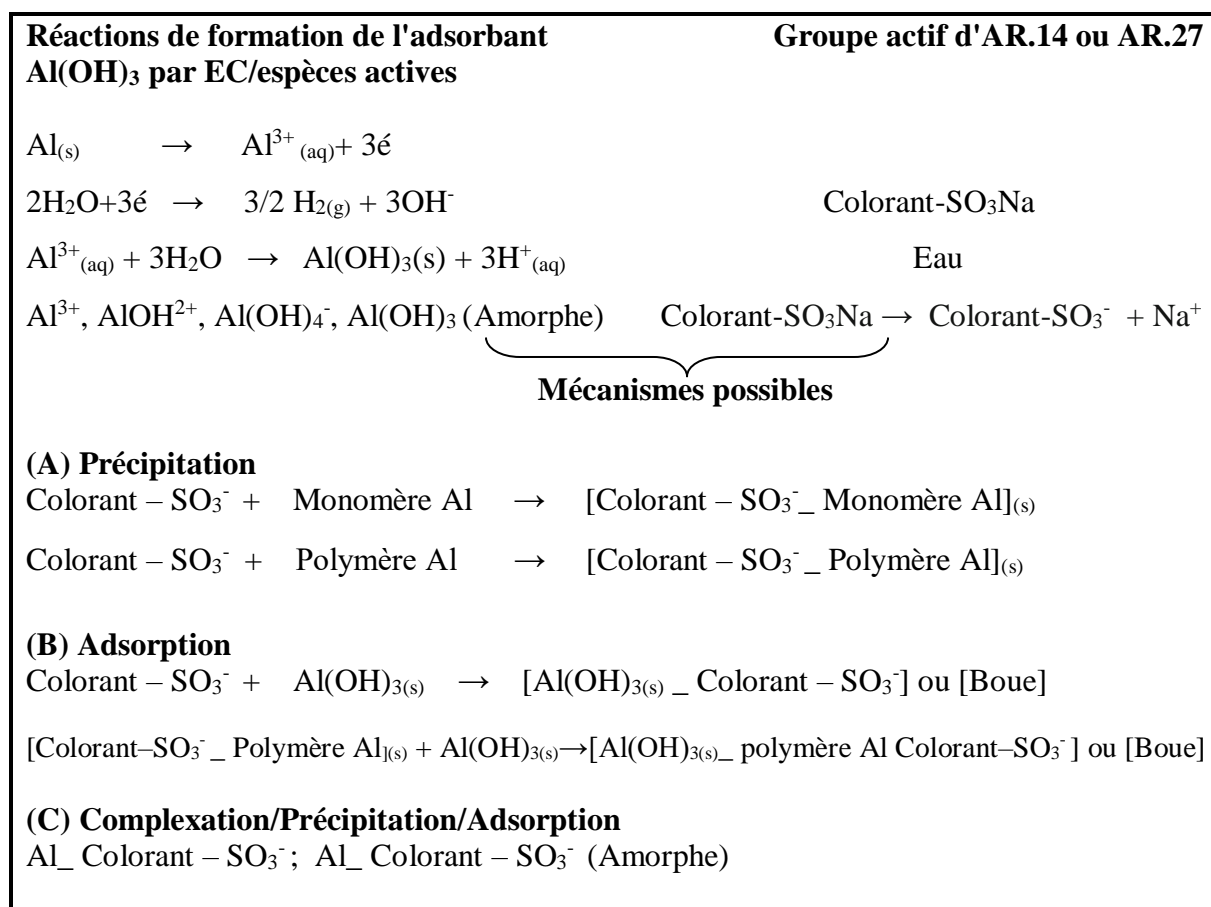
**Figure IV.38.** Effets de la densité de courant et du temps de réaction (EC AR.27)  
 (a) Consommation d'énergie (b) Consommation d'électrode d'Al (c) Cout opérationnel



### VI.4.3. Mécanismes

Que ce soit en EC ou en coagulation chimique, les phénomènes expliquant les interactions avec le polluant, sont connus. Il s'agit généralement de: piégeage, adsorption, neutralisation/déstabilisation des charges et complexation/précipitation (Edzwald et Van Benschoten., 1990 ; Akbal et Kuleyin., 2011). Dans cette étude, afin de rassembler les principales réactions de l'EC, les espèces formées à différents pH, l'espèce adsorbante ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) et les adsorbats : AR.14 ou AR. 27 considérés, il était judicieux de présenter simultanément les différents mécanismes possibles liant l'adsorbant à l'adsorbat. Puisque l'eau à traiter forme une solution moléculaire et non colloïdale, les explications par des mécanismes de piégeage et de neutralisation/déstabilisation des charges sont exclues. Ainsi, Il reste les phénomènes d'adsorption, de complexation/précipitation. La **Fig. IV.39**, schématise essentiellement les mécanismes d'interaction entre  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et l'AR.14 ou AR.27. Pour la formation du coagulant, différentes réactions et espèces réagissent et se forment dans le réacteur d'EC. Toutes les réactions à partir du métal ( $\text{Al}_{(s)}$ ), la formation d' $\text{Al}^{3+}$  à courant imposé, l'hydrolyse et la formation de  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ , la réduction de l'eau lors de l'électrolyse et les espèces intermédiaires monomères et polymères formées, sont représentées (Chen., 2004). Etant donné que les deux colorants étudiés sont azoïques et anioniques, solubles en solution aqueuse pour être décomposés en groupes sulfonâtes anioniques (deux groupes sulfonâtes pour l'AR.14 et trois groupes pour l'AR.27); la réaction de dissociation du colorant dans l'eau est illustrée dans cette **Fig. IV.39**. Pour l'explication des mécanismes d'interaction de chaque phénomène considéré (**Fig. IV.39A, B et C**), les réactions correspondantes montrent clairement les interactions électrostatiques différentes et fortes entre les sulfonâtes (anions) de AR.14 ou AR.27 et l'adsorbant  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ . Cette interaction électrostatique a été mise en évidence par plusieurs auteurs (Baocheng et al., 2008 ; Khodam et al., 2015). Les précipités visibles en solution (boues), sont souvent récupérés par séparation en fin de traitement.





**Figure IV.39.** Représentation schématique des mécanismes d'EC en solution aqueuse d'AR.14 et d'AR.27

#### IV.5 Conclusion

Cette étude de traitement d'EC de deux colorants azoïques à savoir l'AR.14 et l'AR.27 a montré son efficacité. En effet sous des conditions optimisées à pH<sub>libre</sub> (solutions aqueuses proche de 7), une concentration en colorant à 50 mg/L, une densité de courant comprise entre 50 et 70 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'électrolyse ou de réaction compris entre 60 et 90 min, des taux supérieurs à 90 % sont obtenus que ce soit pour la réduction de la coloration ou de la DCO. La modélisation cinétique de la réduction de la coloration ou de la DCO par EC, suit la cinétique de réaction du premier ordre. La modélisation d'adsorption des colorants étudiés sur les hydroxydes d'aluminium, a montré que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'adsorption des colorants sur la surface de l'adsorbant se produit en monocouche voire en multicouches. L'étude thermodynamique, a

montré la nature spontanée et exothermique de l'adsorption des colorants sur les hydroxydes d'aluminium. Le traitement d'EC a pour inconvénients, la perte de masses aux électrodes et la formation de boue. Pour cette étude la perte de masse est beaucoup plus importante à l'anode sacrificielle ce qui est tout a fait cohérent avec le principe de la technique d'EC. Pour les volumes de boues liquides formées après EC, elles sont considérables mais ne constituent pas de nuisances remarquables liées au stockage des boues étant donné qu'elles ne représentent qu'environ 1g de boue sèche par litre d'eau traitée. Le risque majeur de ces boues formées est la présence d'aluminium qui pourrait être éliminé moyennant un couplage avec une autre technique comme l'électromigration. Pour ce qui est du mécanisme d'EC des colorants étudiés, il est purement physique, principalement électrostatique entre  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou adsorbant et les colorants AR.14 ou AR.27 anioniques chargés négativement via les sulfonâtes contenus dans la structure de chaque colorant. En fin les analyses LC/MS avant et après traitement EC des deux colorants étudiés, ont prouvé que la technique d'EC adoptée pourrait être utilisée efficacement et à moindre coût ( $\sim 2 \text{ \$/m}^3$  d'eau traitée) pour éliminer ces types de colorants azoïques sans risque de toxicité des sous- produits générés par le procédé.

---

**Références bibliographiques**

**Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.E. 2004.** Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 112, p207-213.

**Akbal F., Kuleyin A. 2011.** Decolorization of levafix brilliant blue E-B by electrocoagulation method. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 30, p29-36.

**Akerdi A.G., Bahrami S.H., Arami M., Pajootan E. 2016.** Photocatalytic Discoloration of Acid Red 14 Aqueous Solution Using Titania Nanoparticles Immobilized on Graphene Oxide Fabricated Plate. *Chemosphere*. 159, p293–299.

**Akyol A., Can O., Demirbas E., Kobya M. 2013.** A comparative study of *electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant*. *Separation and Purification Technology*. 112, p11-19.

**Aleboyeh A., Daneshvar N., Kasiri M.B. 2008.** Optimization of C.I. Acid Red 14 Azo Dye Removal by Electrocoagulation Batch Process with Response Surface Methodology. *Chemical Engineering and Processing*. 47, p827–832.

**Ahangarnokolaei M.A., Ganjidoust H., Ayati B. 2018.** Optimization of Parameters of Electrocoagulation/flotation Process for Removal of Acid Red 14 with Meshstainless Steel Electrodes. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 08, 278–292.

**Ahmed L.M., Jassim M.A.A., Mohammed M.Q., Hamza D.T. 2018.** Advanced Oxidation Processes for Carmoisine (E122) Dye in UVA/ZnO System: Influencing PH, Temperature and Oxidant Agents on Dye Solution. *J. G.p. T.* 10, p248–254.

**Azarian G., Nematollahi D., Rahmani A.R., Godini K., Bazdar M., Zolghadrnasab H. 2014.** Monopolar Electro-Coagulation Process for Azo Dye C.I. Acid Red 18 Removal from Aqueous Solutions. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*. 1, p33-38.

**Azarian G., Rahmani A.R., Masoudi khoram M., Atashzaban Z., Nematollahi D. 2018.** New batch electro-coagulation process for treatment and recovery of high organic load and low volume egg processing industry wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*. 119, p96-103.

**Bassyouni D.G., Hamad H.A., El-Ashtoukhy E.Z., Amin N.K., El-Latif M.A., 2017.** Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. 335, p178–187.

- 
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M. 2007.** Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation : economical evaluation. *Chemical Engineering Journal*. 128, p155–161.
- Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M. 2004.** Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*. 37, p117-125.
- Bellamy L.J. 1980.** The Infrared Spectra of Complex Molecules. *Chapman and Hall*, London, p72-104.
- Bener S., Bulca Ö., Palas B., Tekin G., Atalay S., Ersöz G. 2019.** Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*. 129, p47–54.
- Bennajah M. 2007.** Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électrofolotation en réacteur airlift. Thèse Doctorat. Institut national polytechnique de toulouse. 190, p8-33.
- Bensaid J. 2009.** Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse doctorat, université Mohammed V, Rabat, 206p.
- Bukhari A.A. Abuzaid N.S., Abdulappa M.K., Essa M.H. 1999.** Pretreatment of domestic wastewater in an electrochemical cell. In : *The Fifth Saudi Engineering Conference*. 3, p293.
- Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rostan A., Lopicque F. 2003.** An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress and Sustainable*. 22, p57-65.
- Can O.T., Bayramoglu M., Kobya M. 2003.** Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42, p3391–3396.
- Cerquire A., Russo C., Marques M.R.C. 2009.** Electroflocculation for textile wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 26, p659–668.
- Chen G. 2004.** Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 38, p11–41.
- Chen X., Chen G.H., Yue P.L. 2000.** Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*. 19, p65–76.

**Chen X.M., Chen G., Yue P.L. 2002.** Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chemical Engineering Science*. 57, p2449–2455.

**Cherifi M., Hazourli S., Pontvianne S., Lapicque F., Leclerc J.P. 2015.** Electrokinetic removal of aluminum and chromium from industrial wastewater electrocoagulation treatment sludge. *Desalination and Water Treatment*. 57, p1-16.

**Chou W.L., 2010.** Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 177, p842-850.

**Chithra K., Balasubramanian N. 2010.** Modeling Electrocoagulation through Adsorption Kinetics. *Journal of Modelling and Simulation of Systems*. 1, p124-130.

**Daghrir R. 2010.** Développement d'un procédé hybride d'oxydation électrolytique et d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructures communautaires. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 210 p.

**Daneschvar N., Ashassi-sorkhabi H., Tizpar A. 2003.** Decolourization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*. 31, p153-162.

**Daneshvar N., Ashassi Sorkhabi H., Kasiri M. B. 2004.** Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation of Different Electrode Connections. *Journal of Hazardous Materials*. 112, p55–62.

**Daneshvar N., Khataee A.R., Djafarzadeh N. 2006a.** The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolourization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 1788-1795.

**Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N. 2006.** Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 129, p116-122.

**Darme C. 1981.** Etude de l'influence de la température dans le processus de coagulation des particules colloïdales dans l'eau. DEA, LCGE. INSA. Toulouse.

**Dia O., Drogui P., Buelna G., Dubé R., Ihsen B.S. 2017.** Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere*. 168, p1136-1141.

**Edeline F. 1996.** L'épuration physico- chimique des eaux. 3<sup>e</sup> Ed, Cebedoc- Lavoisier Tec & Doc. Liège- Paris. 1, 283p.

- 
- Edzwald J.K., Van Benschoten J.E. 1990.** Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter. *Chemical Water and Wastewater treatment*. p341-359.
- Elaissaoui I., Akrouf H., Grassini S., Fulginiti D., Bousselmi L. 2019.** Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO<sub>2</sub> anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye. *Chemosphere*. 217, p26-34.
- El-Ashtoukha E.S.Z., Amin N.K., Abdelwahhab O. 2009.** Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chemical Engineering Journal*. 146, p205-210.
- Emamjomeh M.M., Sivakumar M. 2009.** Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*. 90, p1663-1679.
- Feng J., Yang Z.H., Zeng G.M., Huang J., Xu H.Y., Zhang Y.Y., Wei S.H., Wang L.K. 2013.** The adsorption behavior and mechanism investigation of Pb(II) removal by flocculation using microbial flocculant GA1. *Bioresource technology*. 148, p414–421.
- Fukui Y., Yuu S. 1985.** Removal of colloidal particles in electroflotation. *Aiche Journal*. 31, p201-208.
- Ganesan P., Lakshmi J., Sozhan G., Vasudevan S. 2013.** Removal of manganese from water by electrocoagulation: adsorption, kinetics and thermodynamic studies. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 91, p448–458.
- Glembotskii V.A., Mamakov A.A., Ramanov A.M., Nenno V.E. 1975.** Selective separation of fine mineral slimes using the method of electric flotation. In: Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress, Cagliari, Italy. p562–581.
- Hafez O.M., Shoeib M.A., El-Khateeb M.A., Abdel-Shafy H.I., Youssef A.O. 2018.** Removal of scale forming species from cooling tower blowdown water by electrocoagulation using different electrodes. *Chemical Engineering Research and Design*. 136, p347-357.
- Hakizimana J.N., Gourich B., Chafi M., Stiriba Ch., Vial Y. Drogui P., Naja J. 2017.** Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*. 404, p1-21.
- Hanafi F., Assobhei O., Mountadar M. 2010.** Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 174, p807-812.

**Hashim K.S., Shaw A., Al Khaddar R., Pedrola M.O., Phipps D. 2017.** Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *Journal of Environmental Management*. 189, p 98-108.

**Hooshmandfar A., Ayati B., Khodadadi Darban A. 2016.** Optimization of material and energy consumption for removal of Acid Red 14 by simultaneous electrocoagulation and electroflotation. *Water Science & Technology*. 73. p192-202.

**Holt P.K., Barton G.W. Wark M., Mitchell C.A. 2002.** A quantitative comparison between chemical dosing and Electrocoagulation. *Colloids Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 211, p233-248.

**Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A. 2005.** The future of electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*. 59, p355-367.

**Hong Y., Guo J., Xu Z., Mo C., Xu M. Sun G. 2007.** Reduction and partial degradation mechanisms of naphthylaminesulfonic azo dye Amaranth by *Shewanella decolorationis* S12. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 75, p647–654.

**Irkia S., Ghernaout D., Naceura M.W. 2017.** Decolourization of Methyl Orange (MO) by Electrocoagulation (EC) using iron electrodes under a magnetic field (MF). *Desalination Water Treatment*. 79, p68-377.

**Isa M.H., Ezechi E.H., Ahmed Z., Magram S.F., Kutty S.R.M. 2014.** Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Water research*. 51,p113–123.

**Jadhav S.B., Patil N.S., Watharkar A.D., Apine O.A., Jadhav J.P. 2013.** Batch and continuous biodegradation of Amaranth in plain distilled water by *P. aeruginosa* BCH and toxicological scrutiny using oxidative stress studies. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, p2854–2866.

**Kabdashi I.I., Arslan-Alaton I., Ölmez-Hancı T., Tünay O., 2012.** Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental technology reviews*. 1, p2–45.

**Khandegar V., Saroha A.K. 2013.** Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent\_Areview. *Journal of Environmental Management*. 128, p949-963.

**Khare U.K., Bose P., Vankar P.S. 2007.** Impact of Ozonation on Subsequent Treatment of Azo Dye Solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 82, p1012–1022.



**Khorram A.G., Fallah N. 2018.** Treatment of textile dyeing factory wastewater by electrocoagulation with low sludge settling time: optimization of operating parameters by RSM. *Journal of environmental chemical engineering*. 6, p635–642.

**Kliś S., Thomas M., Barbusiński K., Gołombek K., Krzemiński L., Chyc M. 2019.** Removal of Azo Dye Acid Red 27 from Aqueous Solutions Using Classical and Modified Fenton Reagent with Zero-Valent Iron. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 27, p100-106.

**Kobyas M., Demirbas E., Can O.T., Bayramoglu M. 2006.** Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of hazardous materials*. 132, p183–188.

**Kobyas M., Demirbas E., Akyol A., 2009.** Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes. *Water Science & Technology*. 60, p2261-2270.

**Kumar N.S., Goel S. 2010.** Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of hazardous materials*. 173, p528-533.

**Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J., Lassi U., Roininen J. 2015.** Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes Techno-economic studies. *Journal of Water Process Engineering*. 8, p50-57.

**Lee W.J., Pyun S.I. 1999.** Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminum in chloride ion-containing solution. *Electrochimica Acta*. 44, p4041-4049.

**Lemlikchi W. 2012.** Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse du doctorat, université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou. 177p.

**Leyva-Ramos R., Bernal-Jacome L.A., Acosta-Rodriguez I. 2005.** Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*. 45, p41-49.

**Lin J.J., Zhao X.S., Liu D., Yu Z.G., Zhang Y., Xu H. 2008.** The decoloration and mineralization of azo dye C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*. 157, p541–546.

**Liu X., Yang J.L., Li J.H., Li X.L., Li J., Lu X.Y., Shen J.Z., Wang Y.W., Zhang Z.H. 2011.** Analysis of water-soluble azo dyes in soft drinks by high resolution UPLC–MS. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 28, p1315-1323.



**Malakootian M., Mansoorian H.J., Moosazadeh M. 2010.** Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination*. 255, p67-71.

**Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B. 1998.** Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*. 32, p1604–1612.

**Mane V.S., Deo Mall I., Chandra Srivastava V. 2007.** Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorption Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions by Rice Husk Ash. *Journal of Environmental Management*. 84, p390-400.

**Merzouk B., Bouchaib G., Sekki A., Madani K. 2009.** Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 164, p215-222.

**Mohamud A.A., Çalışkan Y., Bektaş N., Yatmaz H.C. 2018.** Investigation of shipyard wastewater treatment using electrocoagulation process with Al electrodes. *Separation Science and Technology*. 53, p2468-2475.

**Mohora E., Dalmacija M. 2012.** Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials* 235, p257-264.

**Mollah M.Y.A., Schennah R., Paraga L.R., Cock D.L. 2001.** Electrocoagulation (EC)-science and application. *Journal of Hazardous Materials*. 84, p29-41.

**Mollah M.Y.A., Pathak S.R., Patil P.K., Vayuvegula M., Agrawal T.S., Gomes J.A., Kesmez M., Cocke D.L. 2004.** Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 109, p165-171.

**Mouedhen G., Feki M., De Petris-Wery M., Ayedi H.F. 2009.** Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Material*. 168, p983–991.

**Moussa DT., 2017.** A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*. 186, p24-41.

**Murcia M.D., Gómez M., Gómez E., Gomez J.L., Hidalgo A.M., Murcia S., Campos D. 2020.** Comparison of two excilamps and two reactor configurations in the UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> removal process of amaranth. *Journal of Water Process Engineering*. 33, p101051.

- Najafi H., Pajootan E., Ebrahimi A., Arami M. 2016.** The potential application of tomato seeds as low-cost industrial waste in the adsorption of organic dye molecules from colored effluents. *Desalination Water Treatment*. 57, p15026-15036.
- Nandi B.K., Patel S. 2013.** Removal of Pararosaniline Hydrochloride Dye (Basic Red 9) from Aqueous Solution by Electrocoagulation: Experimental, Kinetics, and Modeling. *Journal of Dispersion Science And Technology*. 34, p1713-1724.
- Nariyan E., Sillanpää M., Wolkersdorfer C. 2017.** Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine—Performance, isotherm and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*. 177, p363–373.
- Nariyan E., Aghababaei A., Sillanpää M. 2017a.** Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various, parameters and studies of isotherm and kinetic. *Separation and Purification Technology*. 188, p266-281.
- Nasrullah M., Singh L., Krishnan S., Sakinah M., Zularisam A.W., 2018.** Electrodedesign for electrochemical cell to treat palm oil mill effluent by electrocoagulation process. *Environmental Technology and Innovation*. 9, p323–341.
- Neff D. 2003.** Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France. 195p.
- Nordin N., Ho L.N., Ong S.A., Ibrahim A.H., Lee S.L., Ong Y.P. 2019.** Elucidating the effects of different photoanode materials on electricity generation and dye degradation in a sustainable hybrid system of photocatalytic fuel cell and peroxi-coagulation process. *Chemosphere*. 2014, p614-622.
- Ozyonar F., Karagozoglu B., 2011.** Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Polish Journal of Environmental Studies*. 20. p173-179.
- Perry R.H., Green D.W., 1997.** Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7<sup>th</sup> Ed. McGraw Hill Professional, USA. 2640p.
- Picard T., Cathalifaud-Feuillade G., Mazet M. 2000.** Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Journal of environmental monitoring*. 2, p77-80.
- Roth H., Gendel Y., Buzatu P., David O., Wessling M. 2016.** Tubular Carbon Nanotube-based Gas Diffusion Electrode Removes Persistent Organic Pollutants by a Cyclic Adsorption – Electro-Fenton Process. *Journal of Hazardous Materials*. 307, p1-6.

**Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S.M. 2016.** Extraction, Analytical and Advanced Methods for Detection of Allura Red AC (E129) in Food and Beverages Products. *Frontiers in Microbiology*. 7, p785-798.

**Sahu O.P., Gupta V., Chaudhari P.K., Srivastava V.C. 2015.** Electrochemical treatment of actual sugar industry wastewater using aluminum electrode. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 12, p3519–3530.

**Sanchez-Calvo L., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rostan A., Lopicque F. 2003.** An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*. 22, p57–65.

**Sasson M.B., Adin A. 2009.** Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. *Journal of hazardous materials*. 171, p704-709.

**Secula M.S., Crețescu I., Petrescu S. 2011.** An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination*. 277, p227-235.

**Şengil İ.A., Özacar M. 2009.** The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of hazardous materials*. 161, p1369-1376.

**Shalaby A., Nassef E., Mubark A., Hussein M. 2014.** Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *American Journal of Environmental Engineering and Science* 1. p90-98.

**Sohrabi M.R., Khavaran A., Shariati S., Shariati S. 2017.** Removal of Carmoisine Edible Dye by Fenton and Photo Fenton Processes Using Taguchi Orthogonal Array Design. *Arab. J. Chem.* 10, p3523–3531.

**Smith B. 1999.** Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach, 1st ed. *CRC Press*, Washington, DC, 304p.

**Snehalatha M., Ravikumar C., Hubert J.I., Sekar N., Jayakumar V.S. 2009.** Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine. *Spectrochimica Acta. Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*. 72, p654-662.

**Socrates G. 1980.** Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley and Sons, New York. 153p.

**Surowiec I., Szostek B., Trojanowicz M. 2007.** HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects. *Journal of Separation Science*. 30, p2070–2079.

**Thiam A., Sirés I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E. 2015.** Effect of Anions on Electrochemical Degradation of Azo Dye Carmoisine (Acid Red 14) Using a BDD Anode and Air-diffusion Cathode. *Separation and Purification Technology*. 140, p43–52.

**Thor S.H., Ho L.N., Ong S.A., Nordin N., Ong Y.P., Yap K.L. 2020.** Explicating the Importance of Aeration and pH for Amaranth Degradation and Electricity Generation in a Viable Hybrid System of Photocatalytic Fuel Cell and Electro-Fenton Process. *Separation and Purification Technology*. 239, 1116535p.

**Tran N., Drogui P., Blais J.F., Mercier G. 2012.** Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment. *Separation and Purification Technology*. 95, p16-25.

**Turak F., Ozgur M.U. 2013.** Simultaneous determination of allura red and ponceau 4r in drinks with the use of four derivative spectrophotometric methods and comparison with high-performance liquid chromatography. *Journal of AOAC International*. 96, p1377–1386.

**Turak F., Dinç M., Dülger Ö., Özgür M.U. 2014.** Four Derivative Spectrophotometric Methods for the Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R in Drinks and Comparison with High Performance Liquid Chromatography. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2014, p1-11.

**Vepsäläinen M. 2012.** Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *VTT Science 19, 2<sup>nd</sup>*. Technical Research Centre of Finland. 90p.

**Vik E.A., Carlson D.A., Eikum A.S., Gjessing E.T. 1984.** Electrocoagulation of potable water. *Water research*. 18, p1355–1360.

**Vlyssides A.G., Karlis K.P., Zorpas A.A. 1999.** Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes. *Environment International*. 25, p663-670.

**Wang C.T., Chou W.L., Kuo Y.M. 2009.** Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of hazardous materials*. 164, p81-86.

**Zaidi S., Chaabane T., Sivasankar V., Darchen A., Maachi R., Msagati T.A.M. 2019.** Electro-coagulation coupled Electro-floatation process: Feasible choice in Doxycycline removal from Pharmaceutical effluents. *Arabian Journal of Chemistry*. 12, p2798-2809.

**Zazouli M.A., Taghavi M. 2012.** Phenol removal from aqueous solutions by electro-coagulation technology using Iron electrodes: effect of some variables. *Journal of Water Resource and Protection*. 4, p980–983.

**Zeng L.X., Chen Y.F., Zhang Q.Y., Kang Y., Luo J.W. 2013.** Adsorption of congo red by cross-linked chitosan resins. *Desalination and Water Treatment*. 52, p7733-7742.

**Zhou Y., Liang Z., Wang Y. 2008.** Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*. 225, p301-311.

**CHAPITRE V:**  
***RESULTATS D'ADSORPTION DE  
L'AR.14 ET L'AR.27 SUR DES  
NOYAUX DE DATTES BRUTES ET  
GREFFEES***

## V.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés comme suit : tout d'abord une caractérisation nécessaire des  $ND_{\text{Brute}}$  et greffées au sel de diazonium ( $ND_{\text{SD}}$ ). Cette caractérisation concerne : la surface spécifique (BET), Microscopie à balayage (MEB), spectroscopie (IR). Les résultats vont permettre de mieux appréhender l'adsorption des colorants étudiés (AR.14 et AR.27) sur les  $ND_{\text{Brute}}$  et  $ND_{\text{SD}}$ . Dans ce contexte, deux séries d'essais d'adsorption sont considérés, l'adsorption de l'AR.14 suivie de celle de l'AR.27 sur les  $ND_{\text{Brute}}$  et  $ND_{\text{SD}}$  respectivement. Les effets de la concentration initiale en  $ND_{\text{Brute}}$  et  $ND_{\text{SD}}$ , de la concentration initiale en colorant et du temps de contact, du pH et de la température initiale de la solution, ont été étudiés pour optimiser le processus d'adsorption. Les résultats de capacités d'adsorption des colorants sont discutés et comparés à d'autres matériaux. La modélisation et la justification des résultats sont réalisées à partir des modèles de Langmuir, Freundlich. L'étude cinétique de l'adsorption a été analysée en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre. L'aspect thermodynamique de l'adsorption est observé et discuté.

## V.2. Caractérisation des Noyaux de Dattes (ND) brutes et greffées

Afin d'observer les différences de structure et texture des  $ND_{\text{Brute}}$  et  $ND_{\text{SD}}$ , il a été nécessaire de les confondre par rapport aux analyses effectuées à savoir la surface BET, MEB et IR. Il est à noter que la caractérisation des  $ND_{\text{Brute}}$ , a été abordée en partie dans notre laboratoire par (Khelaifia et al., 2016; Hachani et al., 2017). A cet effet de comparaison avec les  $ND_{\text{SD}}$ , il est important de reprendre les résultats d'analyses des  $ND_{\text{Brute}}$  obtenus par ces auteurs.

### V.2.1. Composition, texture, et état de surface

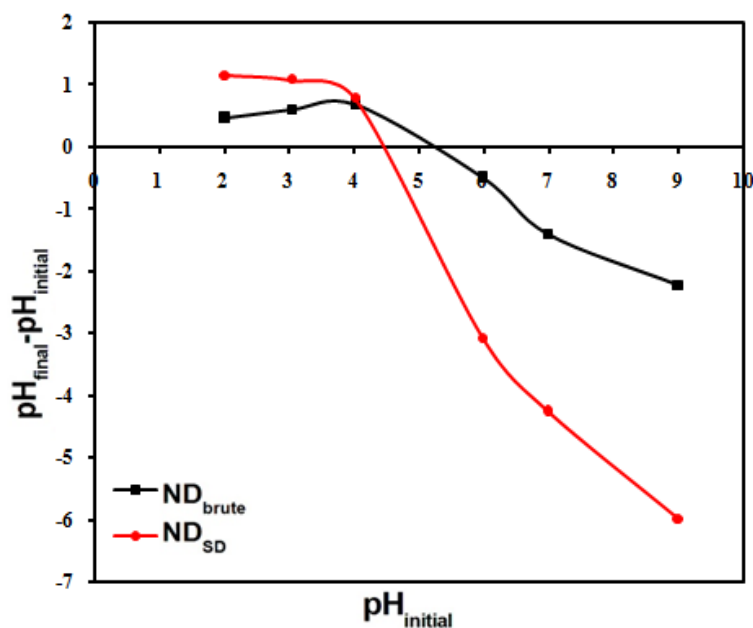
L'ensemble des résultats de mesure des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation d'un matériau ligno-cellulosique sont représentés dans le **Tableau V.1**. Comme on peut le constater sur ce tableau, les  $ND_{\text{Brute}}$  ont une teneur élevée en cellulose et lignine: 18,32 % et 23,30 % respectivement. On peut remarquer aussi que les éléments de carbone et d'oxygène représentent une partie importante de ce biomatériau avec des rapports massiques de 42,31 % et 46,36 % respectivement, suivi de l'hydrogène avec un rapport de 6,73 %. D'autre part, seulement 0,98 % d'azote a été détecté dans le biomatériau. Ceci est cohérent avec le fait que les constituants importants de  $ND_{\text{Brute}}$  sont la cellulose et la lignine. Une observation similaire

a été trouvée par Shen et al., 2012 dans les fibres de noix de coco. Les paramètres de texture du ND<sub>Brute</sub> montrent une surface spécifique BET de 1,2 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux total de 0,02 cm<sup>3</sup>/g. Le greffage au diazonium des ND<sub>Brute</sub>, n'a pas affecté la texture du biomatériau d'une manière significative puisque les valeurs de la surface BET et du volume poreux total sont proches de celles du ND<sub>Brute</sub>. Afin d'observer l'état de surface des ND<sub>Brute</sub> et greffées, les pH<sub>pcz</sub> ou points de charge zéro ont été mesurés. Les résultats Fig V.1, montrent que les pH<sub>pcz</sub> des ND<sub>Brute</sub> (Hachani, 2019) et greffées (ND<sub>SD</sub>) sont respectivement de 5,10 et 4,50. Par conséquent, en dessous de ces pH, la charge de surface des adsorbants est positive; au-dessus de ces pH, les adsorbants présentaient une charge négative. Un résultat similaire est rapporté par Ezechi et al., 2015 sur une poudre de feuilles (*Ageratum conyzoides*) ; celui du greffage ND<sub>SD</sub> n'a pas été rapporté pour le moment.

**Tableau V.1.** Caractéristiques des ND<sub>Brute</sub> (Hachani, 2019)

Paramètres et valeurs												
<b><u>Physico-chimiques</u></b>												
pH	pH <sub>pcz</sub>	Teneur en humidité			Teneur en cendres			Conductivité				
6,11	5,10	5 %			1,78 %			1079 μS/cm				
<b><u>Propriétés de texture</u></b>												
Surface spécifique BET					Volume poreux							
1,2 m <sup>2</sup> /g					0,02 cm <sup>3</sup> /g							
<b><u>Analyse élémentaire (%)</u></b>												
C	H	N	S	Ca	Si	Mg	Al	P	O	Fe	Na	K
42,31	6,73	0,98	0,25	0,16	1,20	0,25	0,05	0,38	46,36	0,57	0,17	0,59
<b><u>Teneur en cellulose-lignine (%)</u></b>												
Cellulose					Lignine							
18,32					23,30							



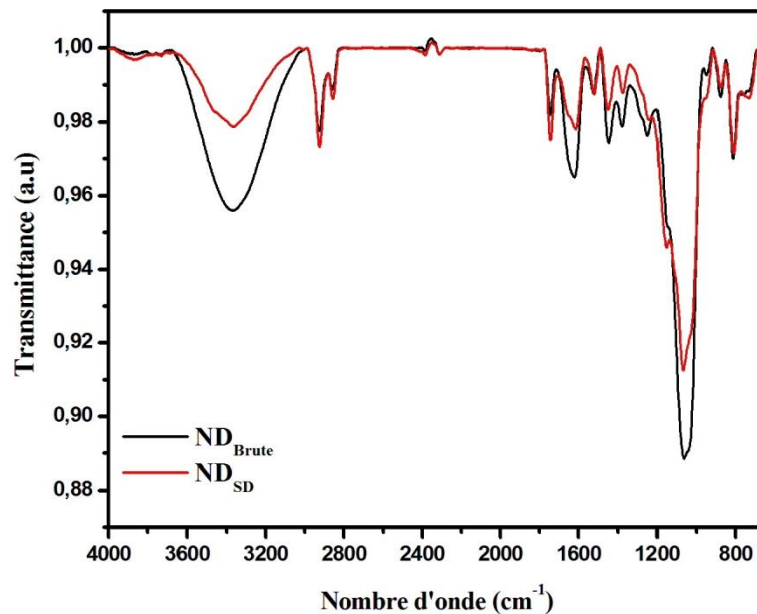


**Figure V.1** : Point de Charge Nul des ND<sub>Brute</sub> (Hachani, 2019) et ND<sub>SD</sub>

### V.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'IR a été réalisé dans le but de confirmer la présence de fonctions de surface et d'obtenir des informations sur la structure chimique de ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>. Le spectre Infrarouge de ND<sub>Brute</sub> est représenté sur la **Fig V.2**. Il révèle la présence d'une large bande à 3435 cm<sup>-1</sup> pour ND<sub>Brute</sub>, ce qui correspond à la liaison O–H de la vibration d'élongation (Belala et al., 2011). Les bandes à 2921 cm<sup>-1</sup> et 2852 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration d'étirement asymétrique et symétrique, respectivement bandes C–H de cellulose (Thamer et al., 2015). La bande due à la présence de groupes (C=C) peut être observée à 2360 cm<sup>-1</sup>. Le pic autour de 1747 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la vibration d'étirement de C=O des acides carboxyliques du xylane présents dans les hémicelluloses. La vibration à 1616 cm<sup>-1</sup> ou 1517 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la déformation (C=C) aromatique de la lignine. Les bandes observées à 1315 cm<sup>-1</sup> et 1262 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration C–O des groupes méthoxy de lignine. Les pics entre 1147 cm<sup>-1</sup> et 937 cm<sup>-1</sup> correspondent à des vibrations d'étirement des liaisons C–O et C–O–C de la cellulose (Al-Ghouti et al., 2010). Le pic à 1064 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'allongement S–O alors que la bande à 869 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la déformation C–H de la cellulose. Un spectre d'IR similaire a été trouvé par (El-Messaoudi et al., 2016) sur des noyaux de dattes tunisiennes. Pour l'IR ND<sub>SD</sub>, on peut observer (**Fig V.2**) un spectre identique à celui du ND<sub>Brute</sub> mais avec des élongations réduites des principales fonctions. Il est à rappeler que le sel de diazonium a été préparé en milieu acide (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> : agent réducteur) avec barbotage

intensif à l'azote ; ceci a permis de réduire les principaux étirements du ND<sub>Brute</sub>. L'absence du mode d'étirement N<sub>2</sub><sup>+</sup> vers 2280 cm<sup>-1</sup> valide le greffage sur ND<sub>Brute</sub>. D'autre part, des bandes sont observées entre 1334 et 1517 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupes nitro attachés au ND<sub>Brute</sub>. Ces bandes ont été indiquées par [Fioresi et al., 2017](#) sur du diazonium greffé sur du cacao. Ces résultats permettent de conclure que le diazonium a bien été fixé sur les ND<sub>Brute</sub>. De tels processus spontanés ont été décrits dans la littérature où les ions diazonium sont décomposés dans des milieux acides en présence d'une surface de matériau avec des fragments nucléophiles tels que le carbone noir ou des surfaces métalliques ([Adenier et al., 2006](#) ; [Toupin et Balamger, 2008](#)), des fibres naturelles ([Haque et al., 2009](#) ; [Rahman et al., 2010](#)), sur cellulose ([Islam et al., 2010](#); [Schroll et al., 2013](#); [Credou et al., 2014](#)), et sur lignine ([Deng et al., 2016](#)).

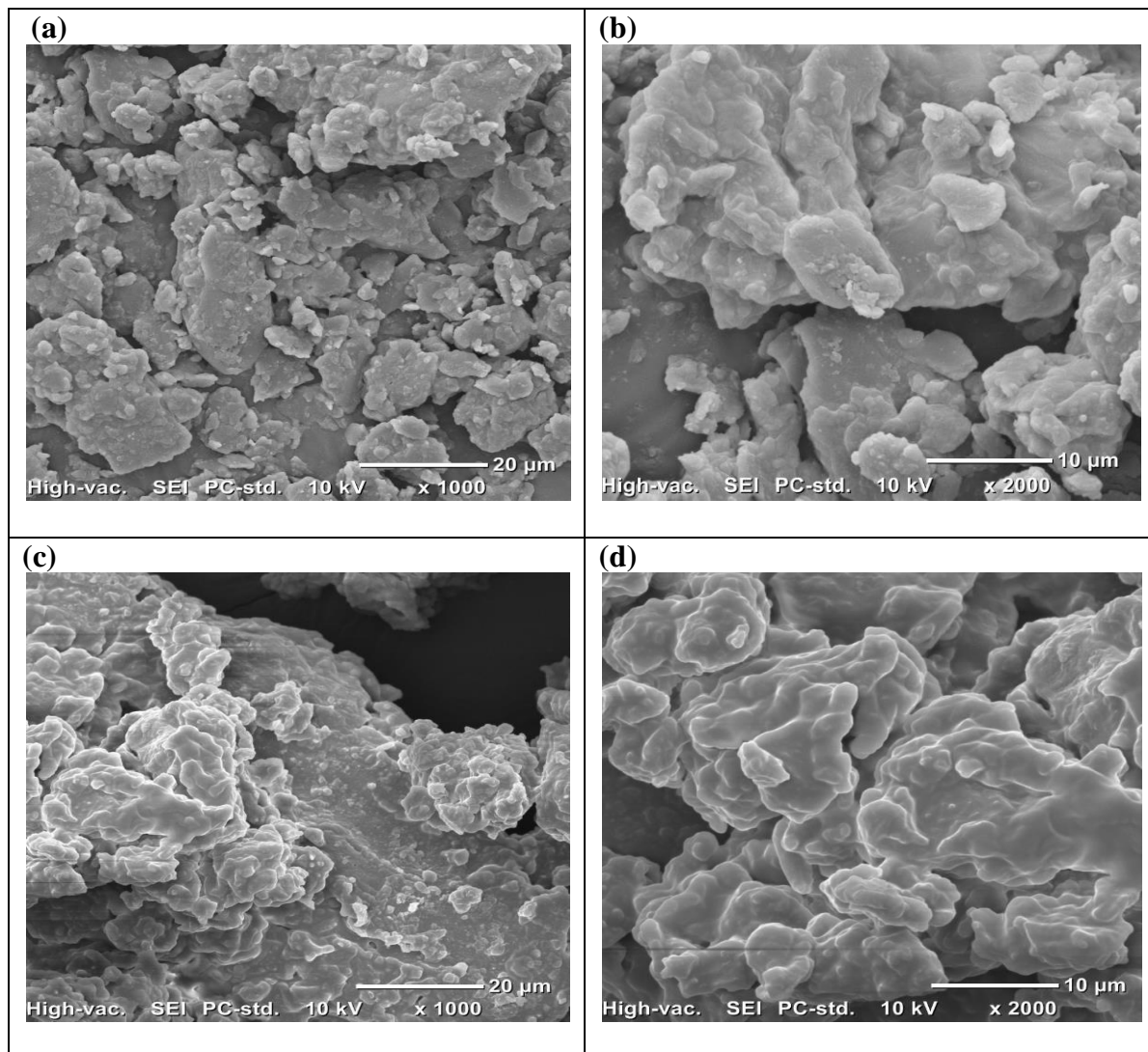


**Figure V.2.** Spectres IR du ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

### V.2.3. Analyse MEB

Pour cette étude, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour visualiser la morphologie des ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>. La **Fig V.3** montre un changement significatif dans la morphologie. Les ND<sub>Brute</sub> **Fig V.3 (a, b)**, se présentent tel un cristal sans facettes, avec de petites particules sur la surface, indiquant des structures microporeuses et irrégulières. Après greffage au sel de diazonium **Fig V.3 (c, d)**, la morphologie de surface du ND<sub>SD</sub> est fortement modifiée par rapport au ND<sub>Brute</sub>. La surface devient lisse, avec formation cristalline plus nette et des parois plus ou moins grandes pouvant loger ou adsorber des substances polluantes. Ceci

peut s'expliquer par l'introduction des chaînes de greffage dans les noyaux des dattes. De plus, le greffage chimique a fourni de petites cavités cellulaires dans la micrographie, produisant une porosité développée par l'agent d'activation. On peut observer aussi un film polymère étalé sur la surface avec des rugosités censées augmenter la surface spécifique du  $ND_{Brute}$ .



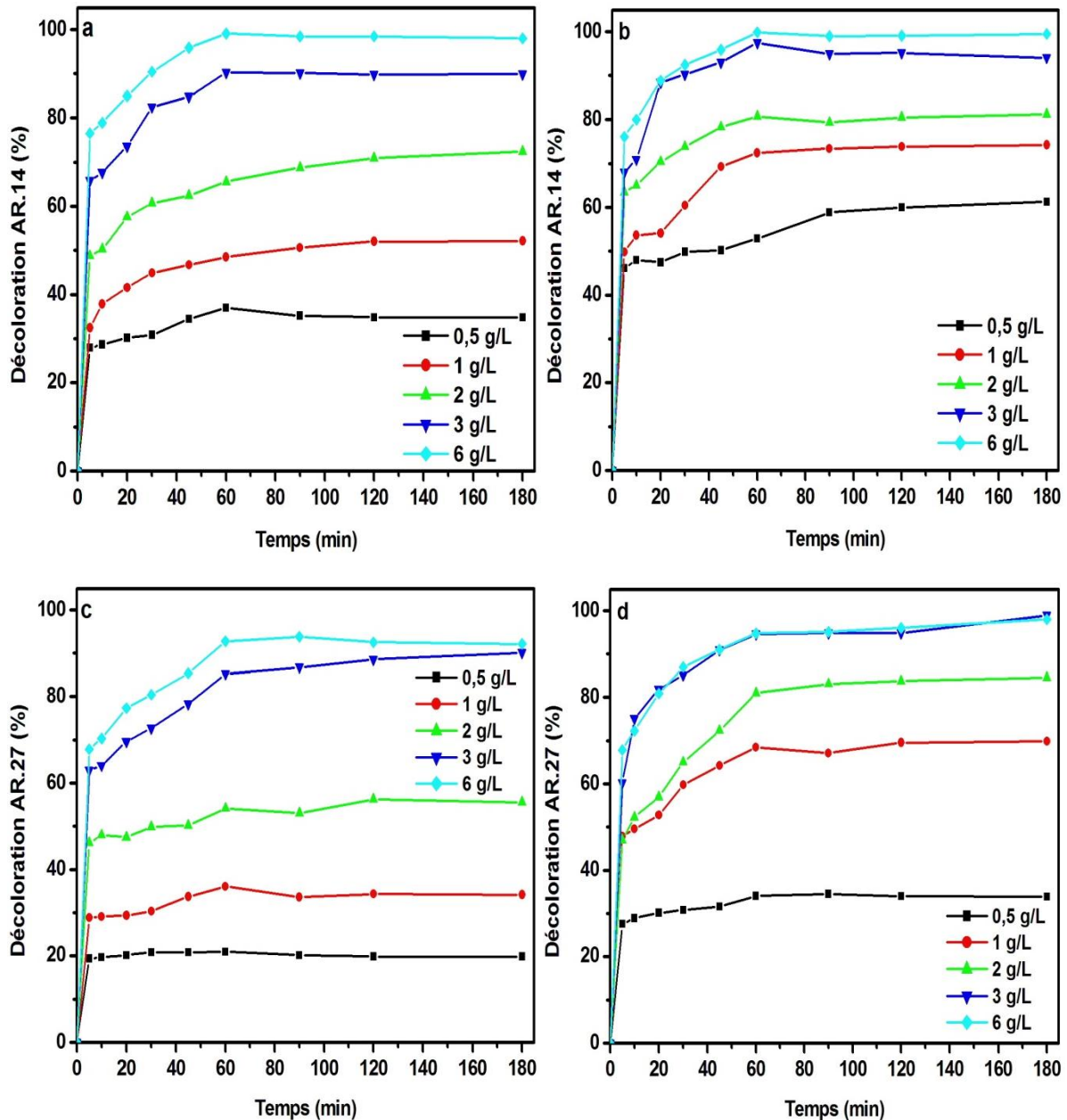
**Figure V.3.** Micrographie MEB des  $ND_{Brute}$  (a, b) et  $ND_{SD}$  (c, d)

### V.3. Résultats d'adsorption de l'AR.14 ou l'AR.27 sur ND brutes et greffées

#### V.3.1. Résultats d'optimisation

##### V.3.1.1. Influence de la concentration de l'adsorbant

L'optimisation de la quantité nécessaire et suffisante en adsorbant est une étape primordiale à toute recherche dans le domaine de chimie de surface et plus particulièrement en adsorption (Dawood et Sen, 2012). La concentration de l'adsorbant permet d'avoir une information capitale sur la capacité ultime d'adsorption, donc de l'efficacité du traitement. L'effet de la concentration de ND<sub>Brute</sub> ou greffé ND<sub>SD</sub> sur l'adsorption de l'AR.14 ou l'AR.27, a été étudié en faisant varier leurs concentrations de 0,5 à 6 g/L en fonction de temps de contact compris entre 5 à 180 min tout en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentrations initiales en AR.14 ou AR.27 de 50 mg/L, température ambiante 20 °C, et pH de la solution à 2). Les résultats d'adsorption (Fig V.4) permettent de constater que quel que soit l'utilisation du matériau brute ou greffé, l'adsorption de l'AR.14 ou l'AR.27, augmente avec le temps de contact ou d'adsorption et que l'augmentation de la concentration du matériau augmente favorablement la capacité d'adsorption de l'AR.14 ou l'AR.27. En effet, l'augmentation de la concentration de l'adsorbant brute ou greffé de 0,5 à 6 g/L, favorise la décoloration de la solution d'AR.14 ou l'AR.27. Pour l'AR.14, des taux d'efficacité de traitement allant de 34,8 à 98% pour les ND<sub>Brute</sub> et 61,63 à 99,45 % pour ND<sub>SD</sub> sont observés pour un temps de contact ou d'équilibre de 60 min. Pour ce même temps d'équilibre, l'AR.27, donne des taux de décoloration comparables à ceux de l'AR.14 pour les ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>. Une augmentation de l'adsorption avec la dose d'adsorbant est attribuée à l'augmentation de la surface et des sites d'adsorption disponibles pour l'adsorbat (Somasekhara Reddy et al., 2012). Ainsi, pour l'élimination quantitative de l'AR.14 ou l'AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> ou greffé ND<sub>SD</sub>, une concentration optimale de 6 g/L d'adsorbant est nécessaire. Cependant une dose de 3 g/L a été adoptée pour la suite des essais, pour rester dans de valeurs de concentration d'adsorbant économiquement viables. Il est à noter qu'à 3 g/L d'adsorbant et au temps d'équilibre de 60 min, la décoloration est sensiblement plus importante pour les ND<sub>SD</sub> comparée au ND<sub>Brute</sub> (96 % contre 90 % successivement). Ceci pourrait être interprété comme étant la création de nouveaux sites d'adsorption pour l'AR.14 ou l'AR.27, apportés par le greffage. Ce phénomène a été expliqué par (Montanier et al., 2019) sur le changement de l'état de surface par la modification de la densité de greffage sur les polysaccharides naturels.



**Figure V.4.** Effet de la concentration des ND<sub>Brute</sub> (a, c) et greffés ND<sub>SD</sub> (b, d) sur l'adsorption de l'AR.14 et l'AR. 27

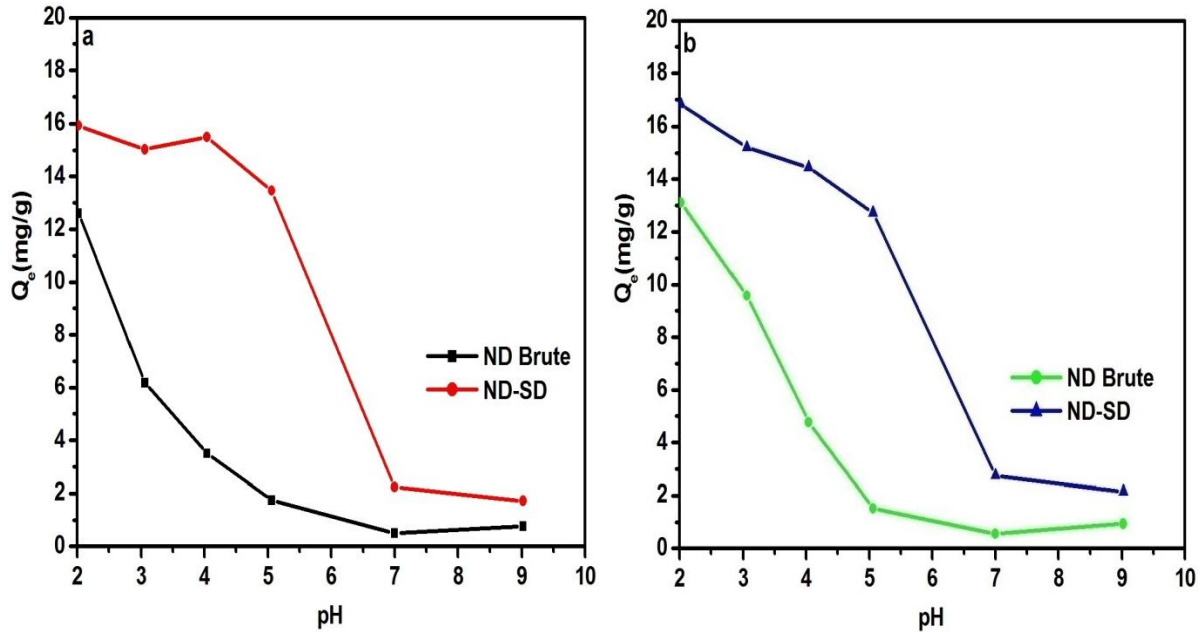
### V.3.1.2. Influence du pH

Le pH est l'un des paramètres qui influence le plus le processus d'adsorption. Pour l'adsorption de colorants, le pH de la solution affecterait à la fois la stabilité structurale de la molécule de colorant et la charge superficielle de l'adsorbant (Ahmed et Theydan, 2012). A cet effet, le pH initial de la solution sur l'adsorption du AR.14 ou AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> a été étudié en faisant varier le pH de 2 à 9 en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale en AR.14 ou AR.27 égal à 50 mg/L,



température 20 °C, temps de contact de 60 min et concentration de l'adsorbant à 3 g/L). Les résultats (**Fig V.5**) indiquent clairement que quel que soit le colorant testé, la capacité d'adsorption sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> tend à diminuer en passant d'un pH 2 à 9. Pour l'AR.14, la capacité d'adsorption est maximale à pH 2 soit ~12 mg/g pour les ND<sub>Brute</sub> et ~16 mg/g pour ND<sub>SD</sub>. Pour l'AR.27, les résultats de capacité d'adsorption à pH 2 sont sensiblement identiques. Il est à noter que pour les deux colorants testés, le greffage au diazonium a permis d'améliorer la capacité d'adsorption des ND<sub>Brute</sub> d'environ 5 mg/g à pH optimal de 2. Deux interactions d'adsorption sont à discuter : la première interaction entre ND<sub>Brute</sub> et les deux colorants anioniques et la seconde interaction ND<sub>SD</sub> avec ces mêmes colorants. Pour le comportement lié à l'adsorption importante entre ND<sub>Brute</sub> et les colorants anioniques en milieu acide (pH 2); ceci peut être attribué principalement aux forces électrostatiques de Van Der Waals entre la majorité des groupes acides (phénolique (Ph-OH), carboxylique (-COOH)) sur la surface du ND<sub>Brute</sub>, et les groupes sulfonâtes des deux colorants. Plusieurs auteurs ([Pandurangan et al., 2018](#) ; [Samarghandil et al., 2012](#) ; [Valderama et al., 2008](#)) ont mis en évidence et confirmé que sur des matériaux autres que le notre, les groupements sulfonâtes de l'AR.14 et l'AR.27 étaient impliquées dans l'adsorption. Pour ce qui est de la protonation de la surface du matériau (pH= 2), la présence des groupes -OH et -COOH sur la surface de ND<sub>Brute</sub>, conduit toujours à la formation des groupes acides stables (phénoliques et carboxyliques). Selon [Ahmed, 2016](#), aucune dénaturation ou déformation structurelle du ND<sub>Brute</sub> à pH agressif est observé, seule l'activation thermique entre 715 et 885 °C provoque une décomposition des matériaux cellulosiques et hémicellulosiques et une perte des éléments volatils. En milieu basique, les groupes phénol et carboxyliques du ND<sub>Brute</sub> sont ionisés totalement. Les bases conjuguées de ces groupes deviennent phénoxyde (Ph-O<sup>-</sup>) et carboxylate (R-COO<sup>-</sup>) successivement. La forme basique de tels groupes de surface a pour conséquence de favoriser les forces électrostatiques de répulsion entre les groupes sulfonâtes des colorants et la surface anionique de ND<sub>Brute</sub>, donc l'adsorption des colorants étudiés en milieu basique est défavorisée. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption de Rouge Congo (colorant anionique) sur ND<sub>Brute</sub> ([Hachani et al., 2017](#)). Pour ce qui est de la seconde interaction ND<sub>SD</sub> avec ces mêmes colorants, les discussions sont nuancées comparativement au ND<sub>Brute</sub> puisqu'en milieu acide (pH 2 à 5) la capacité d'adsorption de l'AR.14 ou l'AR.27 est sensiblement constante. Néanmoins pour l'AR.27, il est observé une capacité d'adsorption plus grande de presque 1 mg/g ; ceci serait attribué au sulfonâte existant en plus dans la structure de l'AR.27 et qui mettrait en jeu une attraction de plus avec le site

libre d'adsorption de la surface du ND<sub>SD</sub>. Au-delà du pH=5, l'adsorption des deux colorants est défavorisée ; la discussion serait similaire à celle du ND<sub>Brute</sub>. En fin, les conditions acides sont plus favorables pour l'application du procédé d'adsorption de l'AR.14 et l'AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>.



**Figure V.5.** Effet du pH sur l'adsorption d'AR.14 (a) et d'AR.27 (b) par ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

### V.3.1.3. Influence la concentration initiale et du temps de contact pour AR.14 et AR.27

Le processus de bioadsorption dépend grandement de la concentration initiale en colorant et du temps de contact. Ils nous permettent de comprendre la cinétique d'adsorption d'un processus ainsi que l'effet diffusionnel ou pas du gradient de concentration vers l'adsorbant (Khelaifia et al. 2016, Hachani et al. 2017). A cet effet, des essais d'adsorption ont été conduits avec les colorants étudiés sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>. Tous les autres paramètres opératoires ont été gardés constants à 3 g/L (ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>), à température ambiante 20 °C et pH= 2 des solutions aqueuses en colorant (AR.14 et AR.27). Les concentrations initiales en colorant et le temps de contact ont été variés de 25 à 60 mg/L et de 0 à 180 min, respectivement. Les résultats indiquent que l'adsorption des deux colorant sur les ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> est très rapide pendant les dix premières minutes puis a continué à augmenter lentement jusqu'à atteindre l'équilibre entre 60-180 min (**Fig V.6**). Cependant 60 min de temps de contact ou d'équilibre, peut être considéré comme étant le temps optimal pour les essais ultérieurs. A ce temps d'équilibre ou saturation, que ce soit pour l'AR.14 ou L'AR.27, la

capacité d'adsorption augmente en passant des  $ND_{Brute}$  aux  $ND_{SD}$ . En effet pour l'AR.14, la capacité d'adsorption est de 12,8 mg/g sur  $ND_{Brute}$  et de 16 mg/g sur  $ND_{SD}$ . Pour l'AR.27, la capacité d'adsorption est de 13,17 mg/g sur  $ND_{Brute}$  et de 16,91 mg/g sur  $ND_{SD}$ . Pour les deux colorants, une telle augmentation de la capacité d'adsorption sur  $ND_{SD}$ , peut être attribuée à la libération de sites d'adsorption sur le diazonium. [Callonec, 2014](#), a montré que le diazonium, en se greffant, peut libérer son  $N^{2+}$  pour se lier à un anion. Dans cette étude, les sulfonâtes pourraient se lier au diazonium qui est lié à son tour sur un groupement anionique  $ND_{Brute}$ . [Fioresi et al. 2017](#), ont montré ce type de liaison sur du cacao greffé au diazonium. Etant donné que les concentrations initiales de 50 et 60 mg/L en colorant, donnent des résultats d'adsorption sensiblement identiques que ce soit pour  $ND_{Brute}$  ou  $ND_{SD}$ ; il est choisi alors de travailler avec la concentration de 50 mg/L comme valeur de concentration optimale.



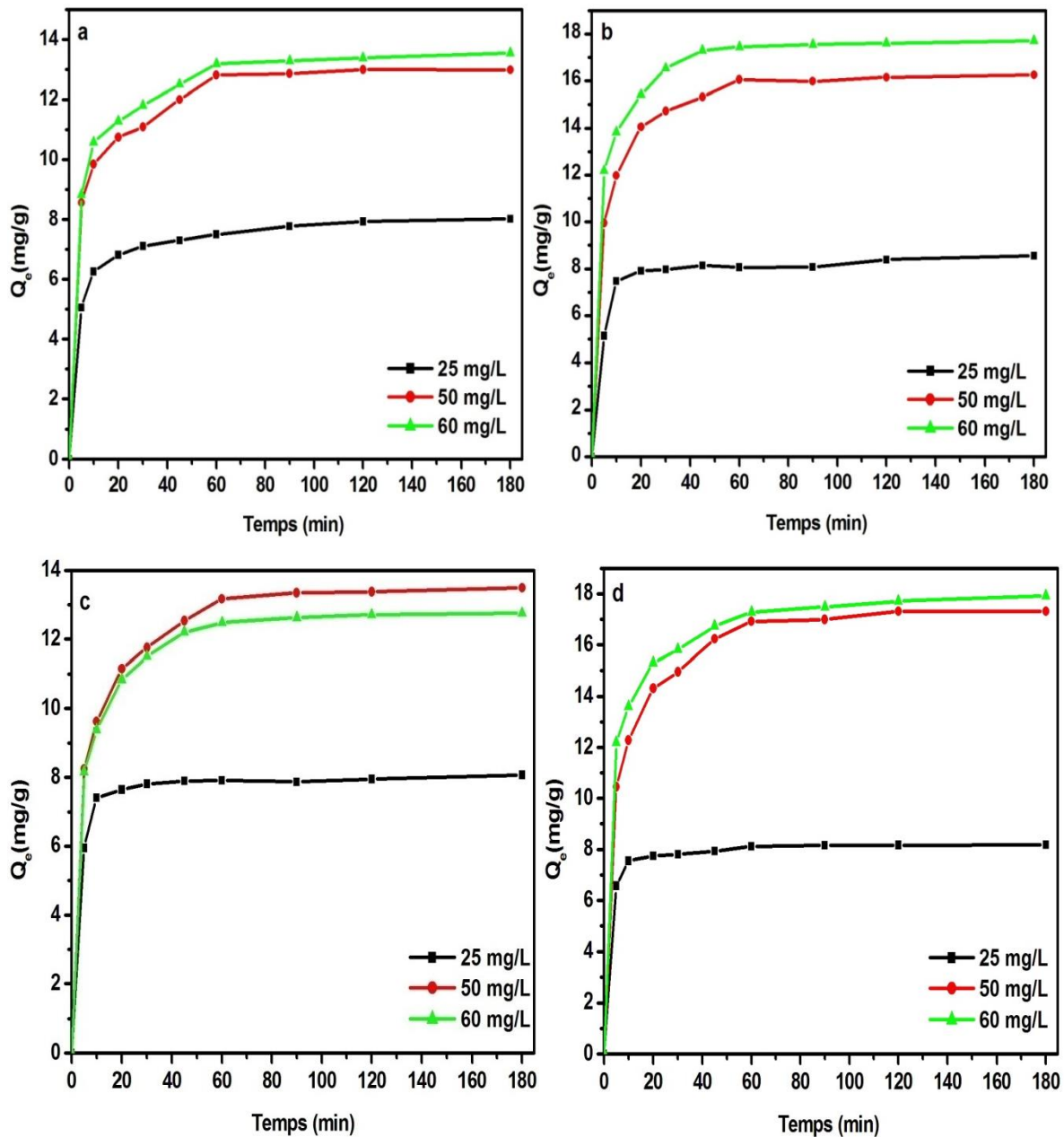
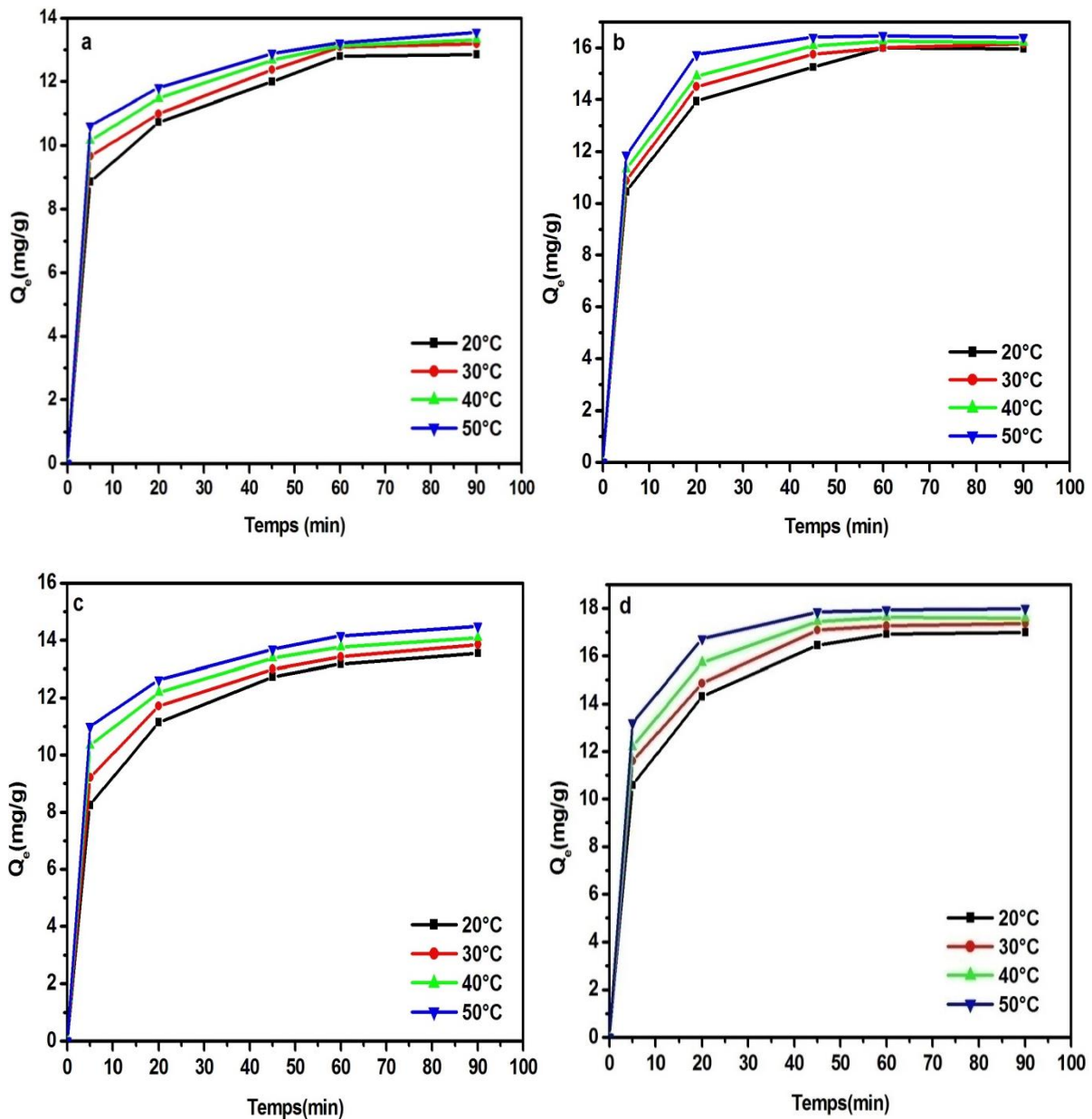


Figure V.6. Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'AR.14 (a, b) et l'AR. 27 (c, d) sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> successivement

#### V.3.1.4. Influence de la température

La température est un paramètre important qui influence la mobilité, la solubilité et l'effet thermodynamique en solution (Aldegs et al. 2008). Dans cette étude, l'effet de la température entre 20 et 50°C, a été réalisée pour les mêmes colorants et les mêmes matériaux bruts et greffés que précédemment. Les autres paramètres comme la concentration initiale en colorant (50 mg/L) la concentration initiale en adsorbant brute ou greffé à 3g/L, pH=2, ont été gardés constants. Comme le montre la Fig V.7, que ce soit pour les colorants AR.14 ou AR.27,

ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui indique que l'adsorption des deux colorants sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> suit un processus endothermique. L'élévation de température augmenterait la mobilité des colorants étudiés, induisant un effet de gonflement dans la structure interne des ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>, ce qui faciliterait la pénétration des colorants plus loin dans la structure. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption d'un colorant anionique le Rouge Congo, sur des adsorbants autres que les ND (Acemioğlu, 2004).



**Figure V.7.** Effet de la température sur l'adsorption de l'AR.14 (a, b) et l'AR. 27 (c, d) sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> successivement.

### V.3.2. Modélisation cinétique

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée en utilisant les données obtenues dans des conditions optimisées (**Fig V.6 a, b, c, d**) : concentration des deux colorants de 25 à 60 mg/L, pH=2, 20 °C et concentration de l'adsorbant 3g/L. Les données expérimentales ont été analysées en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (équations (II.36), (II.37)), pseudo-deuxième ordre (équations (II.38), (II.39), (II.40)). Les résultats de la modélisation et les paramètres cinétiques sont résumés dans la **Fig V.8** pour l'AR.14 la **Fig V.9** pour l'AR.27, et les **Tableaux V.2 et V.3** pour l'AR.14 et AR.27 successivement. On peut observer que, les modèles cinétiques de pseudo-deuxième ordre fournissent un excellent ajustement entre les courbes prédites et les données expérimentales respectives du  $ND_{Brute}$  ou  $ND_{SD}$  pour la concentration initiale à 50 mg/L d'AR.14 (**Fig V.8 c, d**) ou AR.27 (**Fig V.9 c, d**), confirmant une bonne linéarisation avec des coefficients de corrélation  $R^2$  proches de l'unité (**Tableaux V.2 et V.3**). Des résultats cinétiques similaires ont également été rapportés pour les mêmes colorants mais sur d'autres matériaux ([Samarghandil et al., 2012](#) ; [Khodam et al., 2015](#) ; [An et al., 2020](#)). A partir des **Tableaux V.2, V.3**, on peut observer également qu'avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant les valeurs de  $q_e$  augmentent, alors que les valeurs de  $k_2$  diminuent, ce comportement pourrait être dû à l'augmentation de la force motrice pour le transfert de masse. Une tendance similaire a été également rapportée pour l'adsorption d'un colorant anionique (Rouge Congo) sur une cendre volante riche en calcium ([Acemioğlu, 2004](#)).

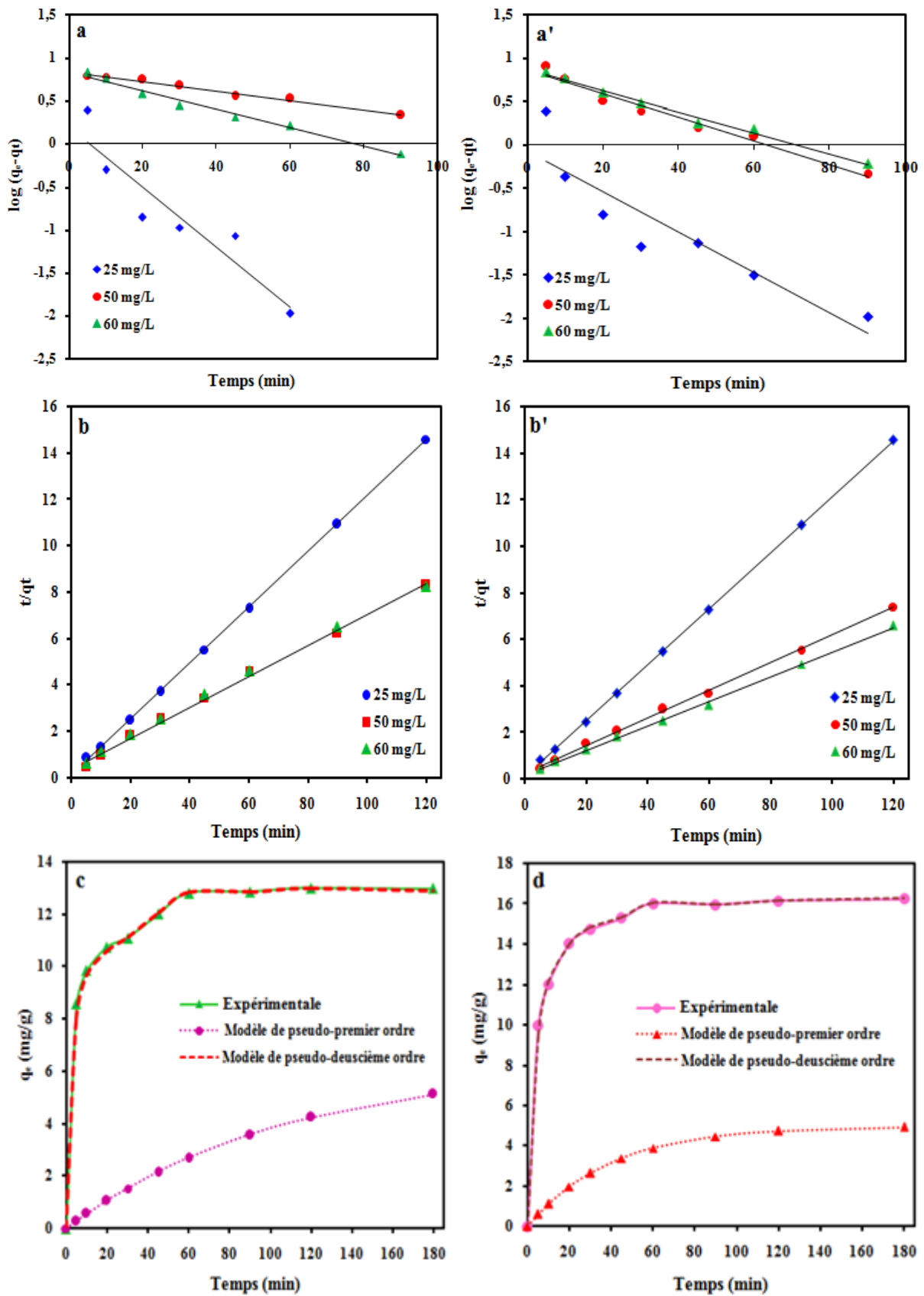


Figure V.8. Cinétique d'adsorption d'AR.14 sur les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> successivement: (a, a') pseudo-premier ordre, (b, b') pseudo-deuxième ordre, (c, d) Expérimental à 50mg/L.

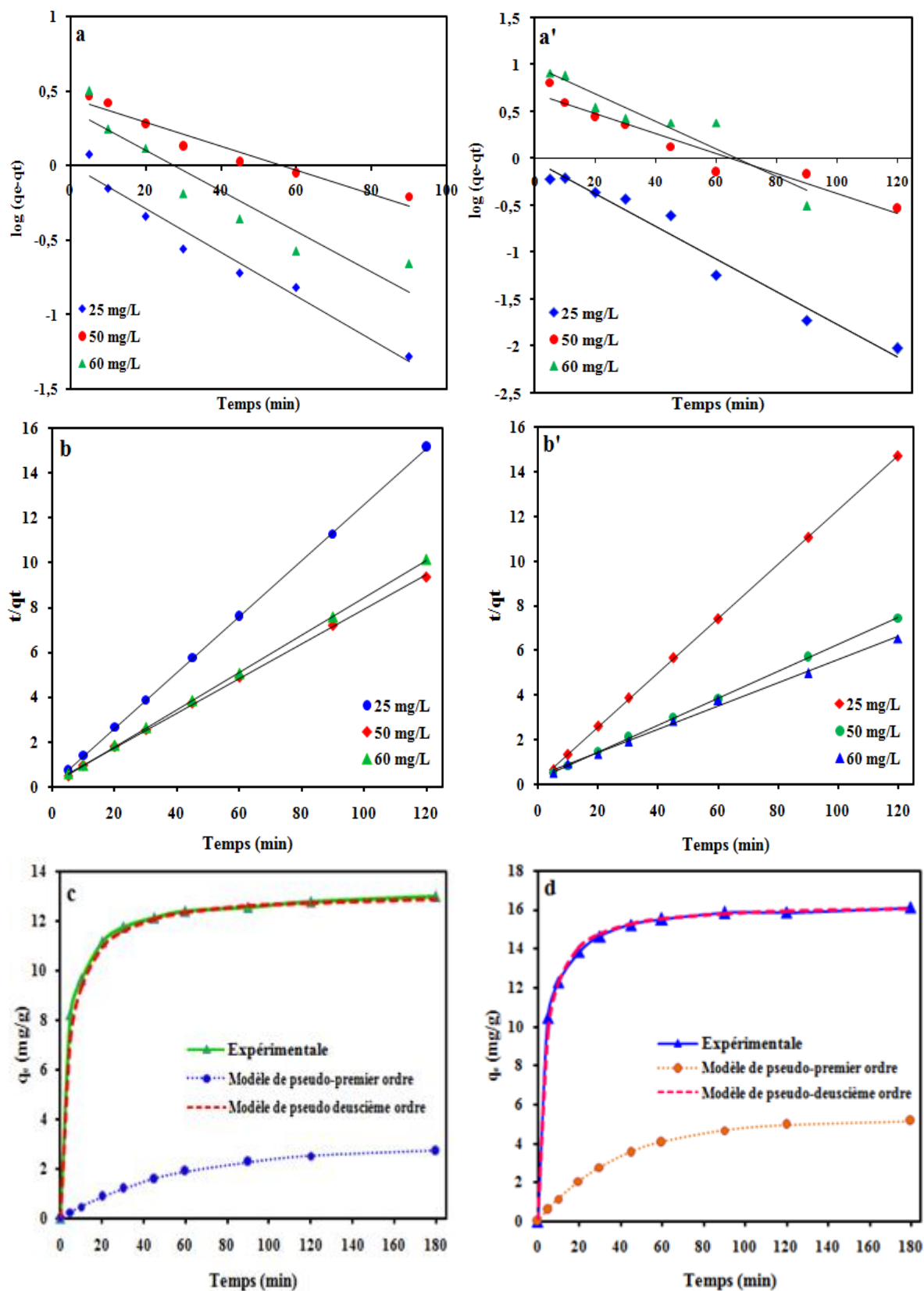


Figure V.9. Cinétique d'adsorption d'AR.27 sur les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> successivement: (a, a') pseudo-premier ordre, (b, b') pseudo-deuxième ordre, (c, d) Expérimental à 50 mg/L.

Tableau V.2. Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption d'AR.14 sur les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

Modèles	Paramètres	Concentrations d'AR.14 (mg/L)					
		ND <sub>Brute</sub>			ND <sub>SD</sub>		
		25	50	60	25	50	60
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_{ec}$ (mg/g)	7,55156	12,9743	14,5495	8,26265	16,24985	18,8533
	$q_{ec}$ (mg/g)	1,55238	6,33869	6,74528	0,65917	4,97737	10,3276
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,08061	0,00921	0,02303	0,03915	0,02533	0,06909
	$R^2$	0,873	0,985	0,981	0,831	0,973	0,988
<b>Pseudo-deuxième ordre</b>	$q_{ec}$ (mg/g)	8,33333	15,1515	15,3846	8,33333	16,6666	18,8679
	$k_2$ (g/mg.min)	0,13584	0,01161	0,00820	0,13090	0,01600	0,01885
	$h$ (mg/g.min)	9,43396	2,66666	1,94174	9,09090	4,44448	6,71140
	$R^2$	0,999	0,997	0,997	0,999	0,998	0,999

**Nomenclature**

$q_{ec}$  La quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g).

$k_1$  : La constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

$k_2$  : La constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

$h$ : Le taux d'adsorption initial.

Tableau V.3. Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption d'AR.27 sur les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

Modèles	Paramètres	Concentrations d'AR.27 (mg/L)					
		ND <sub>Brute</sub>			ND <sub>SD</sub>		
		25	50	60	25	50	60
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_{ec}$ (mg/g)	8,0047	12,575	11,923	8,1619	15,809	18,133
	$q_{ec}$ (mg/g)	1,0046	2,8248	2,3496	0,9440	4,9431	9,5060
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0322	0,0184	0,0299	0,03915	0,0230	0,0322
	$R^2$	0,961	0,946	0,884	0,966	0,937	0,887
<b>Pseudo-deuxième ordre</b>	$q_{ec}$ (mg/g)	8,0645	13,157	12,195	8,2644	16,666	19,230
	$k_2$ (g/mg.min)	0,1450	0,0273	0,0498	0,1100	0,0151	0,052
	$h$ (mg/g.min)	9,4338	4,7393	7,4074	7,5187	4,2016	19,230
	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,814

**Nomenclature**

$q_{ec}$  est la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$k_1$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

$k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

$h$  est le taux d'adsorption initial.

### V.3.3. Modélisation de l'adsorption

La modélisation de l'adsorption des colorants étudiés sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>, a été réalisée à partir des résultats expérimentaux (pour l'AR.14 **Figs V.7 a, b** et pour l'AR.27 **Figs V.7 c, d**) à des températures variables (20, 30, 40 et 50 °C), concentration initiale en colorant 50 mg/L et à pH=2. Ces résultats expérimentaux ont été validés par deux modèles les plus utilisés à savoir les modèles de Langmuir et Freundlich ; leurs équations respectives II.34 et II.32 et leurs formes linéarisées II.35 et II.33, ont permis d'obtenir les résultats représentés sur les **Figs V.10** pour l'AR.14 et les **Figs V.11** pour l'AR.27. Si l'on considère les conditions habituelles de température de travail à 20 °C, on peut voir (**Figs V.10 c, d**) (**Figs V.11 c, d**) que, le modèle de Langmuir présente le mieux les données expérimentales que ce soit pour l'adsorption de L'AR.14 ou AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>. En outre, pour toutes les températures étudiées, on peut voir à partir des **Tableaux V.4, V.5** que, les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  (~ 0,99) obtenus, vérifient l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir, indiquant que le processus d'adsorption se produit sur une surface homogène en monocouches sur les sites adsorbants ([An et al., 2020](#)).



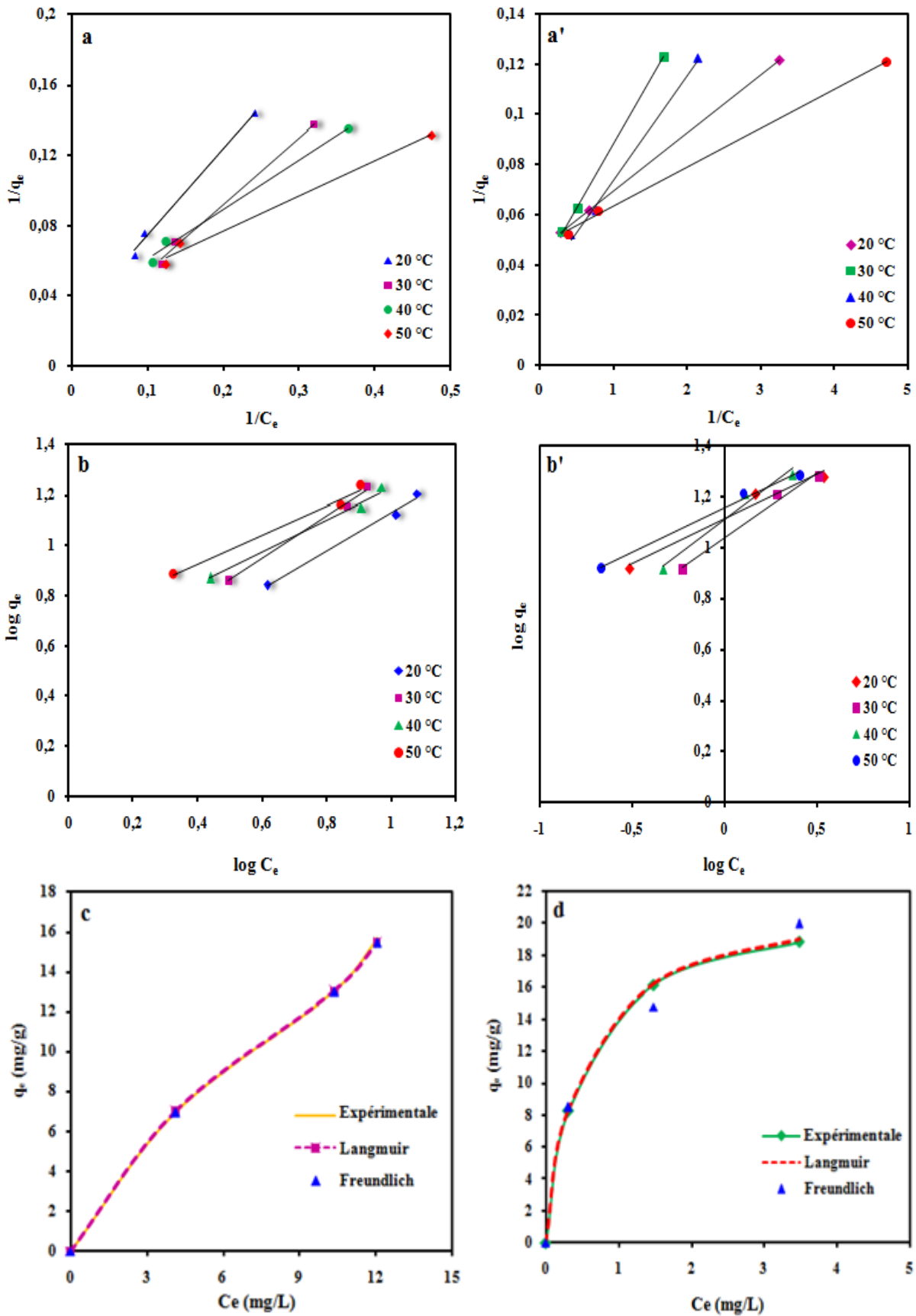


Figure V.10. Modèles isothermes pour l'adsorption d'AR.14 sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> successivement: (a; a') Langmuir, (b; b') Freundlich, (c, d) Expérimental à 20 °C.

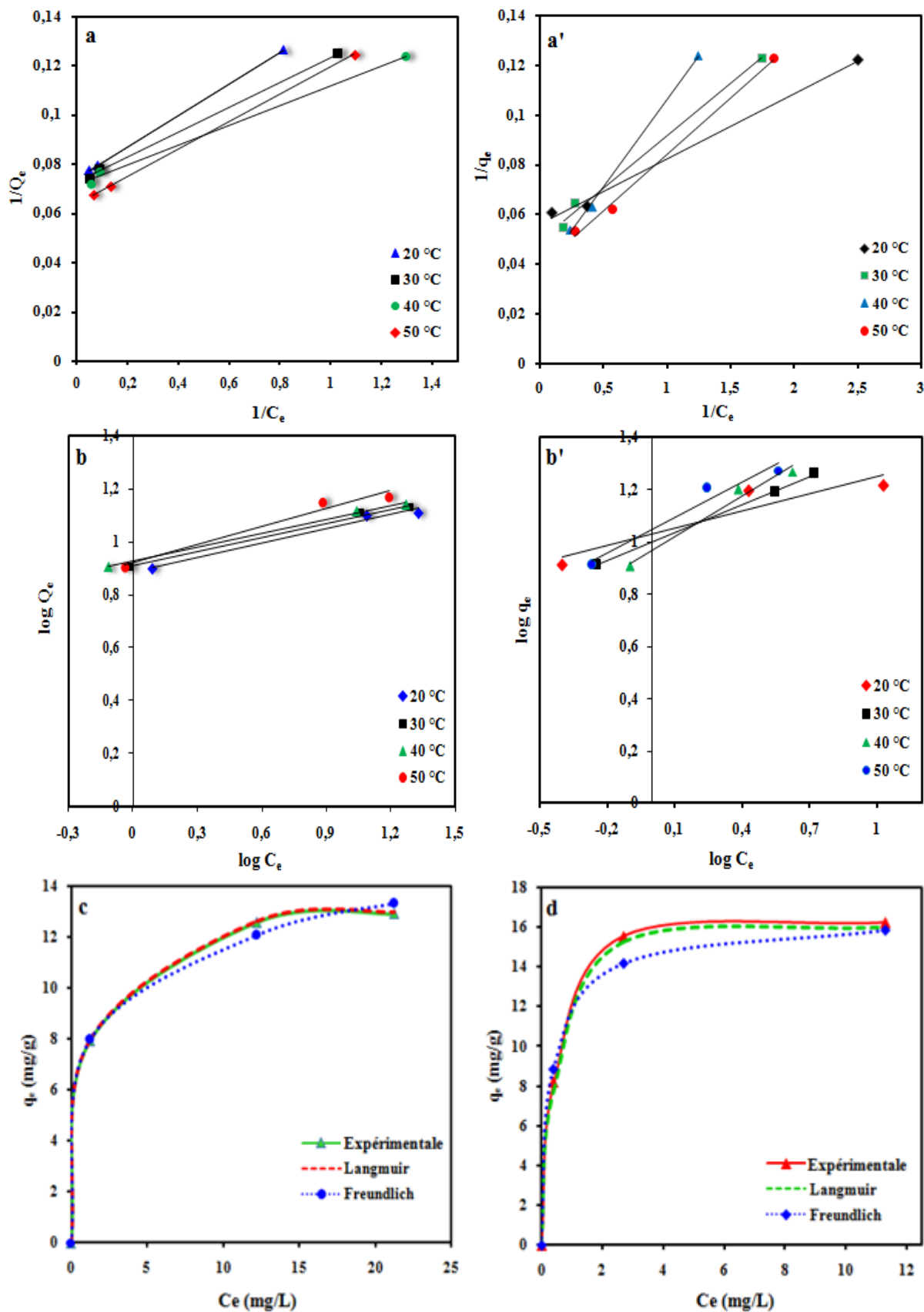


Figure V.11. Modèles isothermes pour l'adsorption d'AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> successivement: (a; a') Langmuir, (b; b') Freundlich, (c, d) Expérimental à 20 °C.

Tableau V.4. Paramètres des modèles d'adsorption appliqués à l'adsorption d'AR.14 sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

Modèles	Paramètres	Températures (°C)							
		ND <sub>Brute</sub>				ND <sub>SD</sub>			
		20	30	40	50	20	30	40	50
<b>Langmuir</b>	$K_L$ (L/mg)	0,0486	0,0394	0,1107	0,1859	2	0,7058	0,7560	3,1333
	$q_{\max}$ (mg/g)	41,666	66,666	31,250	27,027	21,739	27,7777	32,258	21,27
	$R^2$	0,994	0,995	0,990	0,988	1	0,999	0,995	0,998
	$\chi^2$	0,0642	0,0574	0,1113	0,1368	0,0018	0,0098	0,1022	0,0368
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	2,3823	2,7925	3,8547	4,9090	12,882	10,814	12,852	14,321
	$n_F$	1,3333	1,1961	1,5576	1,7241	2,8409	1,9685	1,8348	2,8985
	$R^2$	0,991	0,992	0,986	0,983	0,967	0,985	0,966	0,991
	$\chi^2$	0,0445	0,0451	0,0745	0,0929	0,2028	0,0984	0,2261	0,0593

**Nomenclature**

$q_{\max}$  est la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ou quantité maximale d'adsorption.

$K_F$ ,  $n_F$ , sont des constantes d'isothermes d'adsorption de Freundlich.

$K_L$  est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Tableau V.5. Paramètres des modèles d'adsorption appliqués à l'adsorption d'AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

Modèles	Paramètres	Températures (°C)							
		ND <sub>Brute</sub>				ND <sub>SD</sub>			
		20	30	40	50	20	30	40	50
<b>Langmuir</b>	$K_L$ (L/mg)	01,174	01,411	01,775	01,145	2,1538	0,9333	0,50	0,8666
	$q_{max}$ (mg/g)	13,513	13,888	14,084	15,873	17,857	23,809	28,357	25,641
	$R^2$	1	0,999	0,997	1	0,933	0,993	0,996	0,996
	$\chi^2$	0,0009	0,0043	0,0135	0,0049	0,0232	0,0552	0,0374	0,0485
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	07,691	08,072	08,452	08,317	10,715	9,9311	9,2682	11,168
	$n_F$	05,555	05,586	05,780	03,610	4,7393	2,7855	1,9378	2,2222
	$R^2$	0,981	0,992	0,997	0,970	0,854	0,999	0,967	0,955
	$\chi^2$	0,0352	0,0159	0,0057	0,0979	0,6953	0,0034	0,1481	0,2832

**Nomenclature**

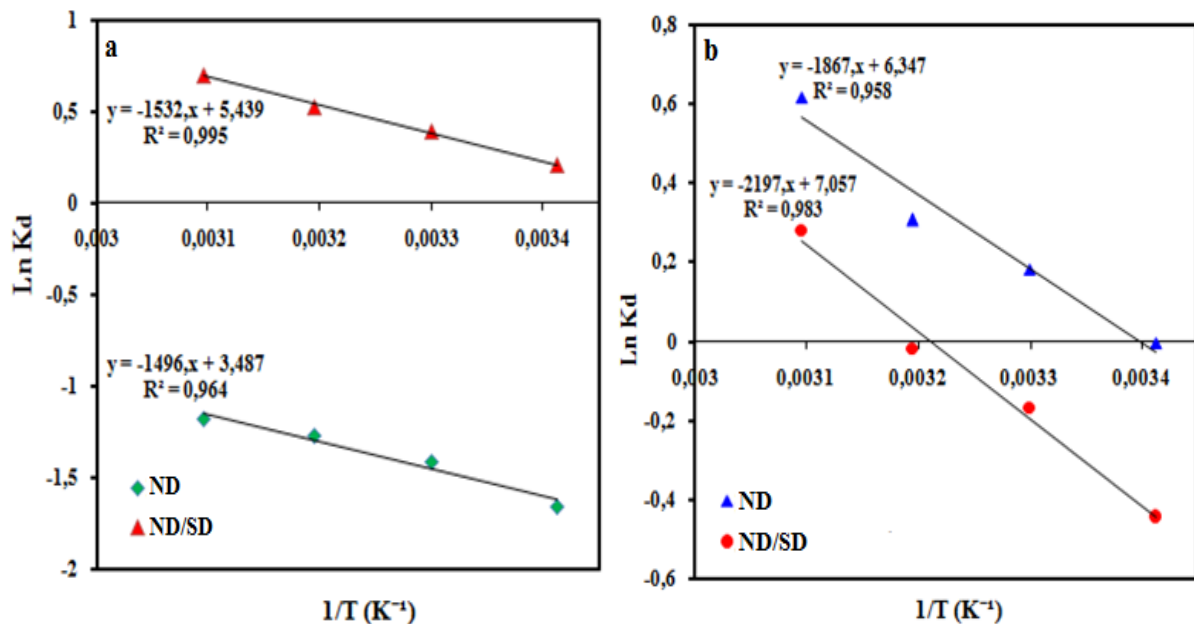
$q_{max}$  est la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ou la quantité maximale d'adsorption.

$K_F$ ,  $n_F$ , sont des constantes d'isothermes d'adsorption de Freundlich.

$K_L$  est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

## V.3.4. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^0$ , et l'entropie standard  $\Delta S^0$ , ont été étudiés pour trouver la nature du processus d'adsorption mais aussi pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. A cet effet, les expériences utilisant 50 mg/L d'AR.14 ou AR.27 à différentes températures 20, 30, 40 et 50 °C ont été considérées pour ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  calculées à partir des équations II.41 à II.44 sont mentionnées dans le **Tableau V.6** et la courbe de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$  de la **Fig V.12**. Les valeurs  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'interception des courbes de van't Hoff de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ . A partir des résultats obtenus, on peut observer que les valeurs de  $\Delta H^0$  sont positives pour les deux colorants et les deux adsorbants étudiés, confirmant ainsi la nature endothermique de l'adsorption. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption sur charbon actif, d'un colorant anionique contenant dans sa structure des sulfonates à savoir le Rouge Congo (Namasivayam et Kavithal, 2002).



**Figure V.12.** La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption (a) AR.14 et (b) AR.27 sur les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>

**Tableau V.6.** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'AR.14 et AR.27 sur les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>.

Colorants	$\Delta G^0$ (kJ/mol)				$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)	
	293K	303K	313K	323K			
AR.14	ND <sub>Brute</sub>	4,0320	3,5505	0,3027	3,1631	12,4384	0,02899
	ND <sub>Greffée</sub>	-0,4976	-0,9929	-1,4634	-1,8827	13,0620	0,04635
AR.27	ND <sub>Brute</sub>	5,0504	4,6467	4,4444	3,5914	18,3584	0,04522
	ND <sub>Greffée</sub>	1,0802	0,4187	0,0435	-0,7561	18,2669	0,05867

**Nomenclature**

$\Delta G^0$ : La variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).

$\Delta H^0$ : La variation d'enthalpie standard (kJ/mol).

$\Delta S^0$ : La variation d'entropie standard (kJ/mol.K).

**V.4. Etude comparative des résultats d'adsorption obtenus**

Cette partie vise à évaluer les performances d'adsorption de nos matériaux ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> par rapport à d'autres matériaux utilisant les mêmes colorants AR.14 et AR. 27 en solution aqueuse. Le **Tableau V.7**, présente les résultats de capacité d'adsorption de différents matériaux pour la réduction de la coloration ou capacité d'adsorption de chacun des colorants étudiés. Il est à noter que le paramètre de DCO, n'a pas été pris en compte dans la comparaison en raison d'absence de travaux sur la réduction de la DCO. De plus sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> aucun travail n'a été rapporté pour étayer davantage cette comparaison. A partir des résultats de ce tableau, il peut être constaté qu'à concentration identique de 50ppm, pH acide, et température ambiante, les ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub> sont compétitifs par rapport à d'autres matériaux. Cependant le charbon actif donne de meilleurs résultats d'adsorption pour l'AR.14 (Valderrama et al., 2008) et l'AR.27 (Fu et al., 2017). Les microbilles de verre synthétisés, donnent aussi des résultats considérables pour l'AR.27 (An et al., 2020). Dans tous les cas, ces travaux référenciés, génèrent des boues contenant l'adsorbant et le colorant fixé pouvant constituer une pollution supplémentaire à traiter nécessairement. Des solutions existent déjà tel le couplage de techniques électrochimiques comme l'électrosorption, l'électromigration etc (Hazourli et al., 1996 ; Cherifi et al., 2015).

Tableau V.7. Comparaison de l'adsorption de l'AR.14 et l'AR.27 sur des adsorbants

Colorants	Matériaux	Condition opératoire	Capacité d'adsorption $Q_{\max}$ (mg/g)	Isotherme adaptée	Cinétique	Thermodynamique	Références
Acid red 14 (AR.14)	Surface sols	Dose= 10 g, pH= (6,3-7,3), t= 48h ; C= 300 mg/L; T= 20°C	DG06: 0,823 GSE17201: 0,37 GSE17200: 0,49	Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	-	Baocheng et al, 2008
	Bottom ash activated	Dose= 0,1g/25mL, pH= 2,5 ; t=5h ; C= 10 .10 <sup>-5</sup> mol/L; T= 323K	1,78*10 <sup>-5</sup> mol/g	Langmuir et Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	Endothermique	Cupta et al., 2009
	Deoiled soya	Dose= 0,05g/25mL, t=4h ;	5,62*10 <sup>-5</sup> mol/g	Freundlich			
	Acid Treated Okara (ATO)	Dose= 2 g/L, pH=2, T= 20°C C= 100–500 mg/L;	217,39	Langmuir Freundlich	-	-	Gao et al., 2011
	Acidic treated pumice	Dose= 0,5 g/L, pH=3,5 ; t= 60min ; T= 20°C ; C= 100mg/L;	3,125	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Exothermique Pas spontanée	Samarghandi et al, 2012a
	Pumice stone natural	Dose= 2 g/L ; pH= 3,5 t= 390min;T= 20°C; C= 50-100mg/L;	50ppm= 14,47 75ppm= 22 100ppm= 28,4	Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	-	Samarghandi et al, 2012

<b>Acid red 27 (AR.27)</b>	<b>Granular activated carbon(GAC)</b>	Dose= 0,1-0,3 g, pH= 2 et 7, T= 20°C ; C=3,5 mol.dm <sup>3</sup> ;	31	Freundlich Redlich- peterson	pseudo- premier ordre	-	Valderrama et al., 2008
	<b>NiCoAl-LDH/MWCNTs nanohybrid</b>	Dose= 0,015 g/ pH=3,5, t=60min ; C=50 mg/L; T= 25°C	196,08	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	-	Khodam et al., 2015
	<b>ND<sub>Brute</sub></b>	Dose= 3 g/L,	12,8	Langmuir			
	<b>ND<sub>SD</sub></b>	pH= 2, t=60min ; C=50 mg/L; T= 20°C	16	et Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	Endothermique	Cette étude
	<b>Egg-shell</b>	Dose= 6g ; pH= 4, C=300mg/L; T=60°C ; t=168h	97,61%	Langmuir Freundlich et Temkin	-	-	Pandurangan et al., 2018
	<b>Buoyant (ALG/3-APTS/HGMs)</b>	Dose= 0,24g ; pH= 1, C=2 mg/L; T=30°C, t=7h	97,93%	-	-	-	Wu et al., 2020
	<b>Activated carbon via grafting polyethyleneimine</b>	Dose= 2 mg/ml, pH= 1,08, t=180min ; C=150 mg/L	72,68	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	-	Fu et al., 2017
	<b>Self-floating</b>	C=125 mg/L; pH= 2 ; t=10min	145,62	Langmuir Freundlich et Temkin	Pseudo- premier ordre	-	An et al., 2020
<b>ND<sub>Brute</sub></b>	Dose= 3 g/L ; pH= 2 ; t=60min ;	13	Langmuir et	Pseudo- deuxième ordre	Endothermique	Cette étude	
<b>ND<sub>SD</sub></b>	C=50 mg/L; T= 20°C	17	Freundlich	deuxième ordre			



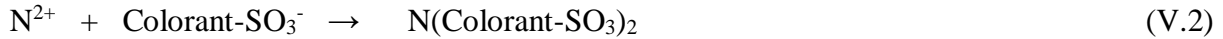
### V.5. Mécanismes

L'explication du mécanisme d'adsorption des colorants étudiés sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>, passe nécessairement par les interactions entre les colorants, les adsorbants ainsi que les conditions opératoires expérimentées. Pour les colorants ou adsorbats, il est impératif de connaître leurs structures, les dimensions des chaînes organiques, au nombre et au positionnement des groupes fonctionnels (par exemple, groupes sulfonates). Pour les adsorbants, ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>, il est important de connaître les fonctions ou oxydes de surface tapissant leurs surface, étant donné que leurs surfaces spécifiques et volumes poreux ne sont pas considérables et que l'efficacité d'adsorption serait liée à ces oxydes de surface. Les conditions opératoires participent aussi à la performance du procédé de traitement par adsorption via les effets des variables de temps de contact, concentration initiale du colorant, concentration des biosorbants et vitesse d'agitation (Crini et Badot., 2008; Gao et al., 2011). Le paramètre pH est un paramètre clé ; par sa variation, il influence non seulement la chimie du colorant en solution, mais également la charge de surface du biosorbant et la dissociation de ses sites actifs (Crini et Badot., 2008). A partir de ces composantes des colorants anioniques (2 groupements sulfonates pour l'AR.14 et 3 pour l'AR.27), de biosorbants ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>, avec des oxydes de surface principalement acides, le mécanisme (Fig V.13) est ainsi présenté. Il peut être constaté que ND<sub>SD</sub> possède les mêmes groupements fonctionnels ou sites de surface acides que ND<sub>Brute</sub> avec en plus la fonction N<sup>+</sup> lié au greffage par le sel de Diazonium. L'ensemble des groupements présentés, peuvent s'ioniser en fonction du pH milieu. Ainsi si le pH de la solution colorée est acide, la surface des matériaux peut avoir alors, une protonation supplémentaire et devient positive et inversement pour un pH basique où la surface des matériaux est déprotonée et devient négative. Ce changement de charge de surface du matériau avec le pH, est bien montré par le pH<sub>pcz</sub> (Fig V.1); il est bien connu pour n'importe lequel matériau (Kosmulski, 2009). L'adsorption proprement dite est alors physique du type électrostatique entre le colorant anionique et les oxydes de surface du matériau ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>. Tout d'abord dès que le colorant est mélangé en solution aqueuse, il est dissocié selon l'Eq V.1:



Les AR.14 et AR.27 chargés négativement via les sulfonates de leurs structures, présenteraient une attraction électrostatique vers ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> chargées positivement, ce

qui pourrait expliquer la raison de la biosorption maximale dans des conditions de pH fortement acides. Pour ND<sub>SD</sub>, la capacité d'adsorption est plus importante que ND<sub>Brute</sub> en raison du greffage. En effet le site N<sup>2+</sup> créée par le greffage, permet la poursuite du processus d'adsorption et l'interaction électrostatique de DSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et N<sup>2+</sup> en tant que deux contre-groupes qui a lieu selon l'Eq V.2:



De plus, en milieu acide ou présence d'ions H<sup>+</sup>, la surface de l'adsorbant (ND<sub>SD</sub>) est protonné augmentant ainsi l'adsorption des colorants (Eq V.3).



Aussi, compte tenu de la valeur du pKa des groupes amines (pKa compris entre 8 et 10 dans divers matériaux (Yun et Volesky., 2003)), ils devraient être entièrement protonnés à un pH inférieur 7. A pH proche de la neutralité et basique, l'adsorption est moindre qu'en milieu acide en raison de l'ionisation des groupes de surface qui deviennent négatifs créant une répulsion entre les sulfonâtes des colorants et les sites ionisés des adsorbants ND<sub>Brute</sub> et ND<sub>SD</sub>. Selon Yun et Volesky., 2003; Gao et al., 2011, à pH 7, le pKa des groupes carboxyliques dans les polymères biologiques variait de 3,5 à 5,0, ce qui rendrait la surface de l'adsorbant négative. En fin, des recherches supplémentaires doivent encore être effectuées pour montrer comment la taille moléculaire, les dimensions des chaînes organiques, la position et le nombre des groupes fonctionnels des colorants et des adsorbants affectent la performance de l'adsorption.

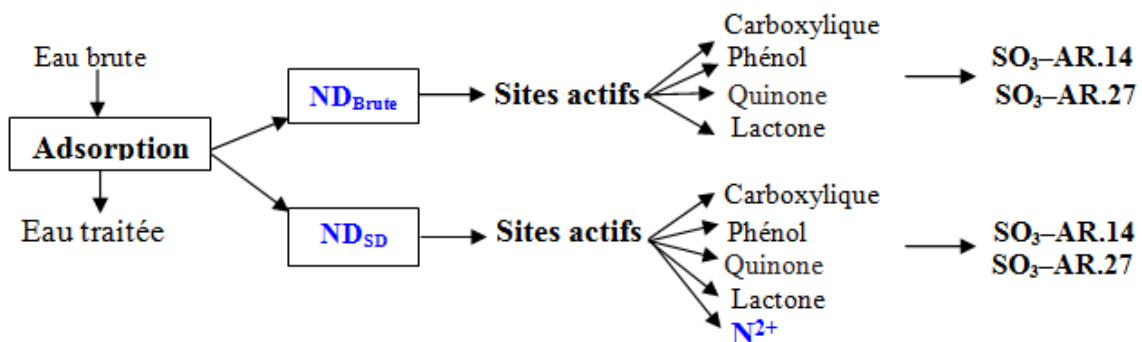


Figure V.13. Représentation des mécanismes impliqués dans le traitement d'adsorption des colorants étudiés sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>

**V.6. Conclusion**

Cette étude de traitement d'adsorption de deux colorants azoïques à savoir l'AR.14 et l'AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> a nécessité une caractérisation préalable de ces matériaux. Les résultats ont montré que ces matériaux sont aptes à adsorber les colorants choisis via leurs sites de surface étant donné leurs faibles surfaces spécifiques et volumes poreux. Les résultats des essais d'adsorption des colorants sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>, ont montré que l'optimum d'adsorption est obtenu à température ambiante de 20°C, une concentration en ND de 3 g/L, un pH égal à 2 ; un temps de contact de 60 min et une concentration initiale en colorant de 50 mg/L que ce soit pour l'AR.14 ou l'AR.27. Dans ces conditions, que ce soit pour l'AR.14 ou L'AR.27, la capacité d'adsorption augmente en passant des ND<sub>Brute</sub> aux ND<sub>SD</sub>. En effet pour l'AR.14, la capacité d'adsorption est de 12,8 mg/g sur ND<sub>Brute</sub> et de 16 mg/g pour ND<sub>SD</sub>. Pour l'AR.27, la capacité d'adsorption est de 13,17 mg/g sur ND<sub>Brute</sub> et de 17 mg/g sur ND<sub>SD</sub>. Ces matériaux comparés à d'autres pour l'adsorption de l'un ou l'autre des colorants étudiés, ne permettent pas de conclure ou d'affirmer quant à leurs prééminences ou supériorités absolues étant donné les différences fondamentales dans les paramètres opératoires envisagés dans chaque étude référenciée. Les modèles cinétiques de pseudo-deuxième ordre fournissent un excellent ajustement entre les courbes prédites et les données expérimentales respectives du ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> pour la concentration initiale à 50 mg/L d'AR.14 ou AR.27. Pour la modélisation de l'adsorption, le modèle de Langmuir présente le mieux les données expérimentales que ce soit pour l'adsorption de L'AR.14 ou AR.27 sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>. L'étude thermodynamique, a montré la nature exothermique de l'adsorption des colorants sur ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub>. Pour ce qui est du mécanisme d'adsorption des colorants étudiés, il est purement physique, principalement électrostatique entre ND<sub>Brute</sub> ou ND<sub>SD</sub> et les colorants AR.14 ou AR.27 anioniques chargés négativement via les sulfonâtes contenus dans la structure de chaque colorant. En fin cette étude de traitement par adsorption des deux colorants étudiés, a prouvé que cette technique pourrait être utilisée efficacement et à moindre coût étant donné que les matériaux employés sont des déchets naturels sans valeur marchande actuellement. Cependant le chaulage en fin de traitement, serait nécessaire pour atteindre les pH des eaux naturelles.

---

**Références bibliographiques**

**Acemioğlu B. 2004.** Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*. 274, p371–379.

**Adenier A., Barré N., Cabet-Deliry E., Chaussé A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C. 2006.** Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts. *Surface science*. 600, p4801–4812.

**Ahmed M.J. 2016.** Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. *Process Safety and Environmental Protection*. 102, p168–182.

**Ahmed M.J., Theydan S.K. 2012.** Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder Technology*. 229, p237–245.

**Aldegs Y., Elbarghouthi M., Elsheikh A., Walker G. 2008.** Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*. 77, P16–23

**Al-Ghouti M.A., Li J., Salamh Y., Al-Laqtah N., Walker G., Ahmad M.N.M. 2010.** Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 176, p510–520.

**An Y., Zheng H., Sun Q., Zheng X., Liu W., Tang X., Xiong Z. 2020.** Two-step synthesis of a single-layer grafting self-floating adsorbent for anionic dyes adsorption, surface separation and concentration. *Journal of Hazardous Materials*. 384, p121-262.

**Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Trouvé G. 2011.** Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*. 271, p80–87.

**Baocheng Q.U., Zhou J., Xiang X., Zheng C., Zhao H., Zhou X. 2008.** Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *Journal of Environmental Sciences*. 20, p704–709.

**El-Messaoudi N., El Khomri M., Bentahar S., Dbik A., Lacherai A., Bakiz B. 2016.** Evaluation of performance of chemically treated date stones: Application for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 67, p244–253.

**Callonec F. 2014.** Nouveaux développements dans la chimie des sels de diazonium en catalyse organométallique : catalyse hétérogène en milieux aqueux. Thèse doctorat. Université de Bordeaux. 187p.

**Cherifi M., Hazourli S., Pontvianne S., Lapicque F., Leclerc J.P. 2015.** Electrokinetic removal of aluminum and chromium from industrial wastewater electrocoagulation treatment sludge. *Desalination and Water Treatment*. 57, p1–16.

**Credou J., Faddoul R., Berthelot T. 2014.** One-step and eco-friendly modification of cellulose membranes by polymer grafting. *RSC Advances*. 4, p60959–60969.

**Crini G., Badot P.M. 2008.** Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 3, p399–447.

**Dawood S., Sen T.K. 2012.** Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*. 46, p1933–1946.

**Deng Y., Zhao H., Qian Y., Lü L., Wang B., Qiu X. 2016.** Hollow lignin azo colloids encapsulated avermectin with high anti-photolysis and controlled release performance. *Industrial Crops and Products*. 87, p191–197.

**Ezechi E.H., Kutty S.R.M., Malakahmad A., Isa M.H. 2015.** Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Process Safety and Environmental Protection*. 98: 16–32.

**Fioresi F., Vieillard J., Bargougui R., Bouazizi N., Fotsing P.N., Woumfo E.D., Brun N., Mofaddel N., Derf F.L. 2017.** Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 494, p92–97.

**Fu L., Zhang G., Wang S., Zhang L., Peng J. 2017.** Modification of activated carbon via grafting polyethyleneimine to remove amaranth from water. *Applied water science*. 7, p4247–4254.

**Gao J.F., Wang J.H., Yang C., Wang S.Y., Peng Y.Z. 2011.** Binary biosorption of Acid Red 14 and Reactive Red 15 onto acid treated okara: Simultaneous spectrophotometric determination of two dyes using partial least squares regression. *Chemical Engineering Journal*. 171. p967–975.

**Gupta V.K., Mittal A., Malviya A., Mittal J. 2009.** Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya. *Journal of Colloid and Interface Science*. 335, p24–33.

**Hachani R., Hazourli S., Nouacer S., Khelaifia F.Z., Nait Merzoug N. 2017.** Performance Study of a Low-cost Adsorbent—Raw Date Pits—for Removal of Azo Dye in Aqueous Solution. *Water Environment Research*. p827-839.

**Hachani R. 2019.** Valorisation des déchets ligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des colorants de l'eau, Thèse de Doctorat, université de Badji-Mokhtar, Annaba (Algérie), 144p.

**Hazourli S., Bonnacaze G., Astruc M. 1996.** Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie I : « Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles ». *Environmental Technology*. 17, p1275–1283.

**Haque M.M., Hasan M., Islam M.S., Ali M.D.E. 2009.** Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Bioresource Technology*. 100, p4903–4906.

**Islam M.N., Rahman M.R., Haque M.M., Huque M.M. 2010.** Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. *Composites A*. 41, p192–198.

**Khelaifia F.Z., Hazourli S., Nouacer S., Hachani R., Ziati M. 2016.** Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 114, p76–86.

**Khodam F., Rezvani Z., Ghadim A.R.A. 2015.** Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21. p1286–1294.

**Kosmulski M. 2009.** The pH Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. IV. Update and New Approach. *Journal of Colloid and Interface Science*. 337, p439-448.

**Montanier C.Y., Fanuel M., Rogniaux H., Ropartz D., Di-Guilmi A.M., Bouchoux A. 2019.** Changing surface grafting density has an effect on the activity of immobilized xylanase towards natural polysaccharides. *Scientific Reports*. 9, p5763, 1-12.

**Namasivayam C., Kavithal D. 2002.** Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments*. 54, p47–58.

**Pandurangan P., Bhavisha V., Sharmily G J., Nerella S.K., Dhana M., Gopakumaran N. 2018.** Adsorption of Amaranth Dye from Aqueous Solution Using Environmental Friendly Biosorbents-eggshell Powder. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 21, p414-422.

**Rahman M.R., Islam M.N., Huque M.M., Hamdan S., Ahmed A.S. 2010.** Effect of chemical treatment on rice husk (RH) reinforced polyethylene (PE) composites. *Bioresources*. 5, p854–869.

**Samarghandi M.R., Zarrabi M., sepehr M.N., Fanahi R., Foroghi M. 2012.** Removal of Acid Red 14 by Pumice Stone as a Low Cost Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Study. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 31, p19-27.

**Samarghandi M.R., Zarrabi M., Sepehr M.N., Amrane A., Safari G.H., Bashiri S. 2012a.** Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*. 9, p1-10.

**Schroll P., Fehl C., Dankesreiter S., König B. 2013.** Photocatalytic surface patterning of cellulose using diazonium salts and visible light. *Organic Biomolecular Chemistry*. 11, p6510-6514.

- 
- Shen Y.S., Wang S.L., Tzou Y.M., Yan Y.Y., Kuan W.H. 2012.** Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. *Bioresource Technology*. 104, p165–172.
- Somasekhara Reddy M.C., Sivaramakrishna L., Varada Reddy A. 2012.** The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. 203–204: 118–127.
- Thamer J.M., Rana A.A., Tagreed L. 2015.** Biosorption of copper from synthesized wastewater using agriculture waste (roasted date pits). *International journal of recent scientific research*. 6, p3063–3068.
- Toupin M., Bélanger D. 2008.** Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations. *Langmuir*. 24, p1910–1917.
- Valderrama C., Cortina J. L., Farran A., Marti V., Gamisans X., Heras F.X.D.L. 2008.** Characterization of Azo Dye (Acid Red 14) Removal with Granular Activated Carbon: Equilibrium and Kinetic Data. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 26, p271–288.
- Wu S., Yu Y., Zhang C., Chen F. 2020.** Colorimetric determination of amaranth followed enrichment and separation using buoyant adsorbents. *Journal of Analytical Science and Technology*. 11, p1-9.
- Yun Y., Volesky B. 2003.** Modeling of lithium interference in cadmium biosorption. *Environmental Science & Technology*. 37, p3601–3608.

***CONCLUSION  
GENERALE***



Cette étude de traitement d'EC et d'adsorption sur noyaux de dattes brutes et greffées au sel de diazonium de deux colorants azoïques à savoir l'AR.14 et l'AR.27, a montré son efficacité en termes de décoloration et de réduction de la DCO pour EC et décoloration pour l'adsorption. Pour le premier traitement ou EC, sous des conditions optimisées à température ambiante de 20°C, à pH proche de la neutralité, une concentration en colorant de 50 mg/L (AR.14 ou AR.27), une densité de courant comprise entre 50 et 70 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'électrolyse ou de réaction compris entre 60 et 90 min, des taux supérieurs à 90 % sont obtenus que ce soit pour la réduction de la coloration ou de la DCO. Les résultats expérimentaux faisant suite à l'interaction de l'hydroxyde d'aluminium produit par EC et les groupes sulfonâtes faisant partie de la structure des colorants étudiés, sont bien modélisés par les isothermes de Langmuir et Freundlich. La cinétique de réaction du premier ordre obtenue est influencée par les modifications de la concentration en colorant, de la densité de courant et par conséquent de Al(OH)<sub>3</sub> produit. Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est de nature endothermique et spontanée. Les mécanismes EC/(AR.14 ou AR.27) s'expliquent par des phénomènes d'adsorption et complexation/précipitation où les différentes interactions essentiellement électrostatiques entre les sulfonâtes des colorants et l'adsorbant Al(OH)<sub>3</sub>(s), sont fortes. Les analyses LC/MS avant et après traitement EC des deux colorants étudiés, ont prouvé que la technique d'EC adopté pourrait être utilisée efficacement et à moindre coût (~ 2 \$/m<sup>3</sup> d'eau traitée) pour éliminer ces types de colorants azoïques. Cependant, le traitement d'EC a pour inconvénients la perte de masse aux électrodes et la formation de boue. Pour cette étude la perte de masse est beaucoup plus importante à l'anode sacrificielle ce qui est tout à fait cohérent avec le principe de la technique d'EC. Pour les volumes de boues liquides formées après EC, ils sont considérables mais ne constituent pas de nuisances remarquables liées au stockage des boues étant donné qu'elles ne représentent qu'environ 1g de boue sèche par litre d'eau traitée. Le risque majeur de ces boues formées est la présence d'aluminium qui pourrait être éliminé moyennant un couplage d'une autre technique comme l'électromigration. Pour les résultats d'adsorption conduits à 3 g/L de noyaux de dattes brutes ou greffées, pH 2, un temps d'équilibre de 60 min, la température à ~ 20 °C, la concentration initiale en AR.14 et AR.27 à 50 mg/L, ils ont donné des capacités d'adsorption de ~13 mg/g pour le matériau brute et ~17 mg/g pour le greffage au diazonium. La caractérisation préalable de ces matériaux a montré leurs aptitudes à adsorber les colorants choisis via leurs sites de surface étant donné leurs faibles surfaces spécifiques et volumes poreux. Les résultats d'adsorption obtenus sont

modélisés par les isothermes de Langmuir et Freundlich, et les mécanismes de traitement sont purement physique, principalement électrostatique tout comme le traitement d'EC. Pour les inconvénients de cette technique d'adsorption, c'est la concentration des colorants traités dans l'adsorbant constituant une pollution qu'il faut traiter par les différentes techniques de régénération existantes : thermique, chimique et même électrochimique. Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus, et en dépit des inconvénients de chacun des procédés appliqués, il peut être conclu que les traitements par EC ou d'adsorption constitueraient des alternatives pratiques, rapides et économiques pour l'élimination des colorants étudiés. En perspective, il serait souhaitable d'appliquer les techniques de traitement étudiées à d'autres colorant azoïques mais aussi trouver des solutions aux inconvénients cités principalement le traitement des boues formés par EC et la régénération des noyaux de dattes saturés en colorant.

# ***RESUMES***

## Résumé

Les colorants azoïques étudiés tels l'acide Red 14 (AR.14) et l'acide Red 27 (AR.27), ont un impact négatif sur la santé publique, la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines. En effet ils sont reconnus comme étant des colorants persistants, peu biodégradables et cancérogènes. Très peu de travaux sur les techniques de traitement de ces colorants en solution aqueuse et encore moins par les méthodes d'électrocoagulation (EC) et d'adsorption choisis dans cette étude, ont été rapportés. Pour l'EC, les expériences, ont été menées dans un réacteur discontinu à l'échelle du laboratoire avec des électrodes en aluminium (Al). Pour l'adsorption elle a été conduite avec des noyaux de dattes brutes ( $ND_{\text{Brute}}$ ) et greffées au sel diazonium ( $ND_{\text{SD}}$ ). Les résultats d'EC, dans les conditions optimisées à densité de courant entre 50-70 mA/cm<sup>2</sup>, temps de réaction de 60-90 min, pH neutre, la température à ~ 20°C, la concentration initiale en AR.14 et AR.27 à 50 mg/L, ont donné des taux de réduction satisfaisants à savoir 95% pour la décoloration et de 90% pour l'élimination de la DCO. Pour les résultats d'adsorption, conduits à 3g/L de noyaux de dattes brutes ou greffées, pH de 2, un temps d'équilibre de 60 min, la température à ~ 20°C, la concentration initiale en AR.14 et AR.27 à 50 mg/L, ils ont donné des capacités d'adsorption de 12,7mg/g sur le matériau brute et 16 mg/g sur le greffage au diazonium. Que ce soit pour l'EC ou l'adsorption, les résultats expérimentaux obtenus sont bien compatibles avec les isothermes de Langmuir et Freundlich, et les mécanismes de traitement sont purement physique, principalement électrostatique. Sur la base de ces résultats, il peut être conclu que les traitements par EC ou d'adsorption pourraient être appliqués facilement, rapidement et économiquement pour l'élimination des colorants étudiés.

**Mots-clés: Electrocoagulation; Adsorption; Colorant; Electrode d'Aluminium; Noyaux de dattes; Greffage.**

## **Abstract**

The azo dyes studied, such as Red 14 acid (AR.14) and Red 27 acid (AR.27), have a negative impact on public health, the quality of surface water and groundwater. Indeed they are recognized as being persistent dyes, not very biodegradable and carcinogenic. Very little work on the treatment techniques of these dyes in aqueous solution, and even less by the electrocoagulation (EC) and adsorption methods chosen in this study, has been reported. For the EC, the experiments were carried out in a laboratory scale batch reactor with (Al) aluminum electrodes . For adsorption it was carried out with raw date stones (ND) grafted with diazonium salt (ND<sub>SD</sub>). The EC results, under the optimized conditions at current density between 50-70 mA/cm<sup>2</sup>, reaction time 60-90 min, neutral pH, temperature at ~ 20 °C, initial concentration of AR.14 and AR.27 at 50 mg/L, gave satisfactory reduction rates, namely 95% for the discoloration and 90 % for the removal of COD. For optimized adsorption results, conducted at 3g/L of raw or grafted date stones, pH of 2, equilibrium time of 60 min, temperature at ~ 20 °C, initial concentration of AR.14 and AR.27 at 50 mg/L, gave adsorption capacities of 12,7 mg/g on the raw material and 16 mg/g on the diazonium grafting. Whether for EC or adsorption, the results obtained are modeled, and the processing mechanisms are purely physical, mainly electrostatic. Based on these results, it can be concluded that EC or adsorption treatments could be applied easily, quickly and economically for the removal of the dyes studied.

**Keywords: Electrocoagulation; Adsorption; Dye; Aluminium electrode; Date stones; Grafting.**

## ملخص

أصباغ الأزو المدروسة هما حمض الأحمر 14 (AR.14) وحمض الأحمر 27 (AR.27) ، هتان الصبغتان لهما تأثير سلبي على الصحة العامة ونوعية المياه السطحية والمياه الجوفية. في الواقع تم التعرف عليها على أنها أصباغ دائمة ، ليست قابلة للتحلل البيولوجي و مسرطنة. تم الإبلاغ عن القليل من الأعمال حول تقنيات معالجة هذه الأصباغ في المحلول المائي، وكذلك عن طريق التخثر الكهربائي (EC) وطرق الإدمصاص المختارة في هذه الدراسة. بالنسبة لـ EC، أجريت التجارب في مفاعل دفعي حسب المعايير المخبرية باستخدام أقطاب من الألومنيوم (AI). أما الإدمصاص فقد تم إجراؤه باستخدام نواة التمر الخام (ND<sub>Brute</sub>) و نواة التمر الخام التي تم تطعيمها بملح الديازونيوم (ND<sub>SD</sub>). أعطت نتائج (EC) في ظل الظروف المثلى عند الكثافة الحالية بين 50-70 ملي أمبير/سم<sup>2</sup>، زمن التفاعل 60-90 دقيقة، درجة الحموضة محايدة (أساسية)، درجة الحرارة 20 درجة مئوية، وتركيز الصبغة الأولي (AR.14 و AR.27) 50 ملغ/لتر، معدلات جد مرضية 95 % (لإزالة الصبغة) و 90 % (لإزالة DCO). النتائج المتحصل عليها من تجارب الإدمصاص في الشروط العملية 3 غ/لتر من نواة التمر الخام أو المطعمة بملح الديازونيوم، درجة الحموضة تساوي 2، زمن الاتصال يساوي 60 دقيقة، درجة الحرارة 20 درجة مئوية ، والتركيز الأولي لـ AR.14 و AR.27 50 ملغ/لتر، أعطت كمية امتصاص قدرت ب 12.7 ملغ/غ على نواة التمر الخام و 16 ملغ/غ على التطعيم بالديازونيوم. سواء بالنسبة لـ EC أو الإدمصاص ، يتم نمذجة النتائج التي تم الحصول عليها ، وآليات معالجة فيزيائية بحتة ، كهرباء بشكل رئيسي. بناءً على هذه النتائج ، نستنتج أنه يمكن تطبيق علاجات EC أو الإدمصاص بسهولة استعمالهما، سرعتهما وبدون تكلفة لإزالة هذه الأصباغ المدروسة.

**الكلمات المفتاحية :** التخثر الكهربائي ، الإدمصاص ، الملون ، أقطاب الألومنيوم ، نوى التمر ، التطعيم.