

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba  
Faculté des Sciences de l'Ingénierat



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية علوم الهندسة

قسم هندسة الطرائق

Département Génie des Procédés

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

### Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle

Spécialité : Génie des Procédés Chimiques et Biotechnologiques

Filière : Génie des Procédés

Par :

**BENABBAS Khaled**

Thème :

*Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant*

Thèse soutenue 2020 devant le jury composé de

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	FERTIKH Nadia	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	ZABAT Nacéra	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	ABIDI Abdenabi	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
04	BOURANENE Saliha	Prof	Univ- Chérif Messaadia-Souk-Ahras	Examineur
05	MESSIKH Nabil	MCA	Université - 20 août 55 –Skikda	Examineur

## *Remerciements*

Premièrement, louange à « Dieu » qu'Il m'a fourni de la patience au moment du besoin, de la force au moment de la faiblesse et de la volonté contre le désespoir, je le remercie aussi car Il m'a mis entre de bonnes mains.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur « Mme Zabat Naccira » professeur à l'Université de Badji Mokhtar, d'avoir accepté d'être mon encadreur et je lui témoigne mes profondes reconnaissances pour le suivi constant et ces conseils importants dont j'ai pu profiter tout au long de cette période. Mais aussi pour sa confiance et sa grande patience pour réaliser ce projet de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Mr Fadhel Ismail professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba et chef d'équipe de notre laboratoire, pour son soutien dans les moments difficiles.

Je remercie également les membres de jury pour leur présence parmi nous et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie particulièrement tous les enseignants du département de Génie des Procédés qui ont contribué à ma formation et au développement de mon parcours scientifique.

Je remercie mes chers « **parents** » pour leur soutien moral et financier, le courage qu'ils nous ont donné pour surmonter toutes les difficultés durant nos années d'études.

Je remercie également ma femme « **Imene** » pour sa patience et son soutien moral pendant la réalisation de ce projet.

J'adresse aussi mes remerciements mes collègues de la SONATRACH pour leur compréhension et leur soutien durant les périodes difficiles.

# تكثيف امتصاص أصباغ النسيج بواسطة الكتلة الحيوية الجافة لعدسات الماء - تأثير المعالجة الكيميائية والميكانيكية المسبقة للمادة الممتصة.

## الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قدرة الامتصاص الحيوي للكتلة الحيوية المائية (LM) *Lemna Minor* فيما يتعلق بصبغتي نسيج (DR89) *Solophenyl Scarlet* و (RG12) *Cibacron Green*. أظهر تحسين معاملات الامتصاص الحيوي للكتلة الحيوية الأصلية كفاءة امتصاص حيوية قصوى أكثر أو أقل أهمية والتي كانت 77٪ و 69٪ على التوالي لأصباغ DR89 و RG12 (RG12) *Cibacron Green* على درجة حموضة حمضية تساوي 1، درجة حرارة 50 درجة مئوية، كتلة الحيوية 2 غ / لتر وتركيز أولي من الأصباغ 50 ملغ / لتر.

بعد ذلك، أظهر تكثيف قدرة الكتلة الحيوية الأصلية عن طريق المعالجة الكيميائية باستخدام الأحماض والقواعد زيادة في قدرتها على الامتصاص الحيوي خاصة مع حمض الفوسفوريك كعامل منشط، بتركيز يساوي 2 M ولفترتة المعالجة تساوي 4 ساعات. كانت كفاءة الامتصاص الحيوي تساوي 83 و 73٪ على التوالي للأصباغ DR89 و RG12 في ظل نفس الظروف المثلى الموجودة بالفعل للكتلة الحيوية الأصلية.

أخيرًا، تم إجراء تعديل كيميائي من خلال دمج جزيئات أكسيد النحاس (CuO) النانومتريًا داخل هذه الكتلة الحيوية المعالجة مسبقًا بحمض الفوسفوريك، بهدف تجديدها وإعادة استخدامها. وذلك باستخدام عملية التحفيز الضوئي التي تستغل الجزء المرئي من الطيف الشمسي. أظهرت النتائج التي تم العثور عليها احتفاظًا أفضل بالأصباغ. مقارنةً بالكتلة الحيوية الأصلية والمعالجة مسبقًا، في ظل ظروف تشغيل أقل شدة وهي: درجة حموضة تساوي 5 ودرجة حرارة 20 درجة مئوية. كانت أقصى كفاءة تم تحقيقها 90٪ و 80٪ للصبغة DR89 و RG12 على التوالي في نطاق تركيز 20-50 ملغ / لتر. حيث تم تجديد الكتلة الحيوية المعدلة وإعادة استخدامها عدة مرات في عملية امتصاص هذه الصبغة.

أظهر توصيف الكتلة الحيوية الأصلية، والمعالجة المسبقة والمعدلة عن طريق التحليل الطيفي (FT-IR و DRX و XPS و MEB (EDX) والتحليلات الكيميائية (اختبار Boehm،  $pH_{PCN}$ ، السطح المحدد) أن الكتلة الحيوية (LM) تتكون بشكل أساسي من الكربون والأكسجين والنيتروجين مع وجود وظائف الأمين والكحول والكربوكسيل والألكان والبنزين. وأن المعالجة المسبقة للكتلة الحيوية (LM) قد حسنت من قدراتها على الامتصاص من خلال ظهور وظيفة فوسفات جديدة تساهم في الاحتفاظ بالصبغين. أتاح هذا التوصيف أيضًا إمكانية تأكيد تلصيق جسيمات أكسيد النحاس النانوية على الكتلة الحيوية المعالجة مسبقًا، من خلال التغيير الملحوظ في شكلها، حيث يتوفر المزيد من التجاويف مقارنة بالكتلة الحيوية الأولية.

**كلمات مفتاحية:** التحلل، الامتصاص الحيوي، الكتلة الحيوية، الليمون الصغرى، الصبغة، المعالجة المسبقة، التحفيز الضوئي، الجسيمات النانوية، التوصيف، التحليل الطيفي.

# ***Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant***

## **Résumé :**

L'objectif de cette étude est d'évaluer en premier temps la capacité de biosorption de la biomasse aquatique *Lemna Minor*(LM) vis-à-vis de deux colorants textiles Ecarlate Solophényl (DR89) et Vert Cibacron (RG12). L'optimisation des paramètres de biosorption pour la biomasse native a montré une efficacité de biosorption maximale plus ou moins importante qui était de 77% et 69 % respectivement pour les colorants DR89 et RG12 pour un pH acide égale à 1, une température de 50 °C, une dose de biomasse de 2 g/L et une concentration initiale des colorants de 50 mg/L.

Ensuite, l'intensification de la capacité de la biomasse native par un prétraitement chimique en utilisant des acides et des bases, a montré une augmentation de sa capacité de biosorption spécialement avec l'acide phosphorique comme agent activant, à une concentration égale à 2M et pour un temps de prétraitement égale à 4 heures. L'efficacité de biosorption optimale était égale à 83 et 73% respectivement pour les colorants DR89 et RG12 sous les mêmes conditions optimales déjà trouvées pour la biomasse native.

En dernier lieu, une modification chimique a été effectuée par l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'intérieur de cette biomasse prétraitée avec l'acide phosphorique, dans le but de sa régénération et sa réutilisation. Et ceci par l'utilisation d'un procédé de photocatalyse qui exploite la partie visible du spectre solaire. Les résultats trouvés ont montré une meilleure rétention des colorants, par rapport à la biomasse native et prétraitée, sous des conditions opératoires moins sévères qui sont : un pH égale à 5 et une température de 20 °C. L'efficacité maximale atteinte était de 90 % et 80 % pour le colorant DR89 et RG12 respectivement dans un intervalle de concentration compris entre 20-50 mg/L. La biomasse modifiée a pu être régénérée et réutilisée plusieurs fois dans ce procédé de biosorption des colorants.

La caractérisation des biomasses native, prétraitée et modifiée par les moyens d'analyses spectroscopiques (FT-IR, DRX, XPS et MEB-EDX,) et chimiques (Dosage de Boehm, pH<sub>PCN</sub>, Surface spécifique) a montré que la biomasse (LM) était majoritairement constituée de carbone, d'oxygène et d'azote avec la présence de fonction amine, alcool, carboxyle, alcane et benzénique, et que le prétraitement de la biomasse (LM) a amélioré ses capacités d'adsorption par l'apparition d'une nouvelle fonction phosphate qui participe à la rétention des deux colorants.

Cette caractérisation a permis aussi de confirmer le greffage des nanoparticules d'oxyde de cuivre sur la biomasse prétraitée, par le changement important observé dans sa morphologie, d'où plus de cavités sont disponibles par rapport à la biomasse initiale.

**Mots clés :** Dégradation, biosorption, biomasse, *Lemna Minor*, colorants, prétraitement, photocatalyse, nanoparticules, caractérisation, spectroscopiques.

## **Intensification of sorption of textile dyes by dry biomass of water lenses – Effect of chemical and mechanical pre-treatment of the biosorbent**

### **Abstract:**

The objective of this study is to first assess the biosorption capacity of the aquatic biomass *Lemna Minor* (LM) with respect to two textile dyes Solophenyl Scarlet (DR89) and Cibacron Green (RG12). The optimization of the biosorption parameters for the native biomass showed a more or less important maximum biosorption efficiency which was 77% and 69% respectively for the DR89 and RG12 dyes at an acidic pH equal to 1, a temperature of 50 ° C, a biomass dose of 2 g / L and an initial concentration of dyes of 50 mg / L.

Then, the intensification of the capacity of the native biomass by a chemical pretreatment using acids and bases, showed an increase in its capacity of biosorption especially with phosphoric acid as activating agent, at a concentration equal to 2M and for a pre-treatment time equal to 4 hours. The optimal biosorption efficiency was 83 and 73% respectively for the dyes DR89 and RG12 under the same optimal conditions already found for the native biomass.

Finally, a chemical modification was carried out by incorporating the copper oxide nanoparticles into this biomass pretreated with phosphoric acid, with the aim of its regeneration and reuse, by the use of a photocatalysis process that exploits the visible part of the solar spectrum.

The results found showed better retention of the dyes, compared to the native and pretreated biomass, under less severe operating conditions, which are a pH equal to 5 and a temperature of 20 ° C. The maximum efficiency achieved was 90% and 80% for the dye DR89 and RG12 respectively in a concentration range of 20-50 mg / L. The modified biomass could be regenerated and reused several times in this biosorption process of dyes.

The characterization of native biomass, pretreated and modified by means of spectroscopic (FT-IR, DRX, XPS and MEB-EDX,) and chemical analyzes (Boehm assay, pH<sub>PCN</sub>, specific surface) has shown that the biomass (LM) was mainly constitute of carbon, oxygen and nitrogen with the presence of amine, alcohol, carboxyl, alkane and benzene functions, and that the pretreatment of the biomass (LM) improved its adsorption capacities by the appearance of a new phosphate function which participates in the retention of the two dyes.

This characterization also made it possible to confirm the grafting of copper oxide nanoparticles on the pretreated biomass, by the significant change observed in its morphology, where more cavities were available compared to the initial biomass.

**Key words:** Degradation, biosorption, biomass, *Lemna Minor*, dye, Pretreatment, photocatalysis, nanoparticles, characterization, spectroscopic.

## Publications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu à des publications internationales

Khaled, Benabbas., Nassira, Zabat. & Imene, Hocini. (2020) Eco-friendly synthesis of self-regenerative low-cost biosorbent by the incorporation of CuO: a photocatalyst sensitive to visible light irradiation for azo dye removal. *Environ Sci Pollut Res* 27, 31074–31091. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09364-1>

Khaled Benabbas , Nassira Zabat & Imene Hocini (2020) Azo dye removal by acid pretreated biomass and its regeneration by visible light photocatalysis with incorporated CuO., *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2020.1786169

# TABLE DES MATIÈRES

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations et Symboles

Introduction générale ..... 1

## Synthèse bibliographique

### Chapitre I

#### *Pollution des eaux par les colorants textiles*

I-1 Introduction ..... 7

I-2 Enjeu de l'eau ..... 7

I-3 Définition de la pollution ainsi que les différentes sources de pollution ..... 7

I-3-1 Les types de polluants dans l'eau ..... 7

I-3-2 Polluants organiques ..... 8

I-3-3 Polluants inorganiques ..... 8

I-4 Effluent de l'industrie textile..... 8

I-4-1- Procédé de teinture ..... 9

I-4-2 Etirement ..... 9

I-4-3 Lavage ..... 9

I-4-4 Blanchiment ..... 9

I-4-5 La coloration ..... 9

I-4-6 Rinçage..... 10

I-5 Impact des colorants sur l'homme et l'environnement ..... 11

I-6 Règlementation et législation ..... 12

I-7 Conclusion..... 14

### Chapitre II

#### *Procédés de traitement des effluents textiles*

II-1- Introduction ..... 18

II-2- Epuration des effluents textiles ..... 18

II-2-1 Traitement biologique..... 18

II-2-1-1 Traitement aérobie..... 19

II-2-1-2 Traitement anaérobie ..... 19

<b>II-2-2-Le traitement chimique</b> .....	19
II-2-2-1 Procédés d'oxydation .....	19
II-2-2-2 Procédés d'oxydation avancée .....	20
II-2-2-3 Procédé Fenton .....	20
II-2-2-4 Procédé photo Fenton .....	20
II-2-2-5 Ozonation couplé à UV .....	21
II-2-2-6 Photocatalyse hétérogène .....	21
<b>II-1-3-Le traitement physique</b> .....	22
II-1-3-1 Coagulation floculation .....	22
II-1-3-2 Procédé membranaire .....	23
II-1-3-3 Adsorption sur charbon actif .....	24
<b>II-2 Définition de l'adsorption</b> .....	24
II-2-1 Charbon actif .....	26
II-2-1-1 Carbonisation.....	26
II-2-1-2 Activation .....	26
II-2-1-3 Activation physique.....	26
II-2-1-4 Activation chimique .....	27
II-2-4 Propriété du charbon actif.....	27
II-2-4-1 Le volume poreux et la taille des pores .....	27
II-2-4-2 Surface spécifique .....	28
II-2-4-3 Fonction de surface .....	28
II-2-4-3-1 Groupements acides .....	28
II-2-4-3-2 Groupements basiques .....	30
II-2-4-4 Le point de charge nul (pHPCN).....	29
II-2-5 Régénération du charbon actif .....	29
II-2-5-1 Régénération physique .....	29
II-2-5-2 Régénération biologique.....	30
II-2-5-3 Régénération chimique.....	31
<b>II-3 Conclusion</b> .....	32

**Chapitre III**  
*Biosorbants et Procédés de biosorption*

<b>III-1 Introduction</b> .....	39
<b>III-2 Définition de la biosorption</b> .....	39
<b>III-3 Biosorbant</b> .....	40
III-3-1 Biosorbants d'origine agro industrielle .....	40
III-3-2 Biosorbants composés essentiellement de matière polysaccharides .....	41
III-3-2-1 Bactéries.....	42
III-3-3 Biosorbants d'origine aquatique.....	42
III-3-3-1 Algues .....	42
III-3-3-2 Présentation de la biomasse <i>Lemna Minor</i> .....	43
III-3-3-3 Utilisation de la biomasse <i>Lemna Minor</i> .....	44
<b>III-5 Prétraitement des biosorbants</b> .....	45
III-5-1 Effets de prétraitement des biosorbants sur leurs propriétés physico-chimiques .....	45
<b>III-6 Conclusion</b> .....	48

**Partie expérimentale**

**Chapitre IV**  
*Biosorption des colorants textiles par la biomasse native et prétraitée*

<b>IV-1 Introduction</b> .....	56
<b>IV-2 Dispositif expérimental et échantillonnage</b> .....	57
IV-2-1 Préparation des solutions des colorants.....	57
IV-2-2 Dispositif expérimental .....	58
IV-2-3 Protocole expérimental.....	58
IV-2-4 Exploitation des résultats de biosorption .....	59
<b>IV-3 Biosorption des colorants textiles par la biomasse native</b> .....	59
IV-3-1 Optimisation de la biosorption des colorants par la biomasse native .....	59
IV-3-1-1 Effet de la dose de biomasse native .....	59
IV-3-1-2 Effet de la vitesse d'agitation.....	60
IV-3-1-3 Effet de la concentration initiale des colorants .....	61
IV-3-1-4 Effet du pH de la solution .....	62
IV-3-1-5 Effet de la température de la solution .....	63

IV-3-1-6 Etude thermodynamique .....	64
IV-4 Biosorption des colorants textiles par la biomasse prétraitée.....	65
IV-4-1 Préparation et prétraitement des biosorbants .....	65
IV-4-2 Effet du prétraitement sur la biosorption des colorants .....	66
IV-4-2-1 Effet du prétraitement basique .....	66
IV-4-2-2 Effet du prétraitement acide.....	67
IV-4-2-3 Optimisation des paramètres du prétraitement .....	68
IV-4-2-3-1 Effet de la concentration de l'acide phosphorique .....	68
IV-4-2-3-2 Effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium.....	69
IV-4-2-3-3 Effet du temps de prétraitement .....	69
<b>IV-5 Modélisation des isothermes et cinétique de la biosorption des colorants .....</b>	<b>71</b>
IV-5-1 Modélisation des isothermes de biosorption par la biomasse prétraitée .....	71
IV-5-2 Etude cinétique de la biosorption des colorants .....	72
<b>IV-6 Conclusion.....</b>	<b>74</b>

## **Chapitre V**

### *Caractérisation des biosorbants*

<b>V-1 Introduction.....</b>	<b>77</b>
<b>V-2 Caractérisation des biosorbants .....</b>	<b>77</b>
V-2-1 Dosage de Boehm.....	77
V-2-2 Point de charge nul $pH_{PCN}$ .....	79
V-2-3 Détermination de l'indice bleu de méthylène (Surface spécifique) .....	80
V-2-4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	82
V-2-5 Spectroscopie photoélectron à rayon-X (XPS).....	83
V-2-6 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	85
V-2-7 Analyse EDX de la biomasse prétraitée .....	87
V-2-8 La diffraction aux rayons X (DRX).....	88
V-3 Mécanisme de biosorption des colorants par analyse spectroscopiques .....	89
<b>V-4 Conclusion .....</b>	<b>92</b>

**Chapitre VI**  
*Photocatalyse de biosorption des colorants par biomasse modifiée*

<b>VI-1-Introduction</b> .....	96
<b>VI-2-Synthèse de la biomasse modifiée par CuO</b> .....	96
VI-2-1 Analyse FTIR de la biomasse modifiée .....	97
VI-2-2 Analyse XPS de la biomasse modifiée.....	98
VI-2-3 Analyse MEB de la biomasse modifiée .....	100
VI-2-4 Analyse EDX de la biomasse modifiée.....	102
VI-2-5 Analyse DRX de la biomasse modifiée .....	103
VI-2-6 Détermination du band gap .....	104
<b>VI-3 Optimisation des paramètres de la biomasse modifiée</b> .....	106
VI-3-1 Effet du rapport massique .....	106
VI-3-2 Effet du pH sur la biosorption des colorants .....	107
VI-3-3 Effet de la concentration initiale des colorants .....	108
VI-3-4 Photocatalyse et minéralisation des colorants.....	109
VI-3-5 Photodégradation catalytique .....	109
VI-3-6 Minéralisation des colorants .....	111
VI-3-7 Evolution spectrale de dégradation des colorants .....	112
<b>VI-4 Régénération et mécanisme de la biomasse modifiée</b> .....	113
VI-4-1 Régénération de la biomasse modifiée.....	113
VI-4-2 Mécanisme de régénération de la biomasse .....	116
<b>VI-5 Modélisation des isothermes et cinétique de la biosorption</b> .....	117
VI-5-1 Modélisation des isothermes pour la biomasse modifiée.....	117
VI-5-2 Etude cinétique de la biosorption des colorants pour la biomasse modifiée.....	118
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	125

## Listes des figures

### Chapitre 2

<b>Figure. II. 1</b> Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide .....	<b>29</b>
<b>Figure. II. 2</b> Fonctions de surfaces a la surface des charbons actifs (a) fonctions acides (b) fonctions basiques.....	<b>28</b>

### Chapitre 3

<b>Figure. III. 1.</b> Images de la biomasse aquatique <i>Lemna Minor</i> .....	<b>43</b>
---	-----------

### Chapitre 4

<b>Figure. IV. 1.</b> Structure chimique des colorants (a) Ecarlate solophényl (b) Vert cibacron.....	<b>57</b>
<b>Figure. IV. 2.</b> Image du dispositif expérimental pour les essais de biosorption .....	<b>58</b>
<b>Figure. IV. 3.</b> Effet de la dose de biomasse native sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 .....	<b>59</b>
<b>Figure. IV.4.</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12..	<b>60</b>
<b>Figure. IV.5.</b> Effet de la concentration initiale sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 .....	<b>61</b>
<b>Figure. IV.6.</b> Effet du pH de la solution sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 .....	<b>62</b>
<b>Figure. IV.7.</b> Effet de la température de la solution sur la biosorption du colorant (a) DR89, (b) RG12 .....	<b>63</b>
<b>Figure. IV.8</b> La courbe $\ln(k_d) = f(T)$ pour la biosorption du colorant (a) DR89 et (b) RG12.....	<b>65</b>
<b>Figure. IV.9.</b> Effet du prétraitement basique sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.	<b>66</b>
<b>Figure. IV.10.</b> Effet du prétraitement acide sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12..	<b>67</b>
<b>Figure. IV.11.</b> Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.....	<b>68</b>
<b>Figure. IV.12.</b> Effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 .....	<b>69</b>
<b>Figure. IV.13.</b> Effet du temps de prétraitement sur la biosorption des colorants (a, b) DR89, (c, d) RG12 .....	<b>70</b>

## Chapitre 5

<b>Figure. V. 1.</b> Détermination du point de charge nul pour les biomasses prétraitées avec (a) les acides et (b) les bases.....	<b>80</b>
<b>Figure.V. 2.</b> Spectre FTIR de la biomasse native et prétraitée avec les acides et les bases.....	<b>82</b>
<b>Figure.V. 3.</b> (a) Spectre XPS de la biomasse native et prétraitée, spectre XPS relative à (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Azote, (e) Phosphore. ....	<b>84</b>
<b>Figure.V. 4.</b> Images FE-SEM de (a, b) BM-Native, (c, d) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -2M-4H, (e, f) BM-NaOH-4M-4H.....	<b>86</b>
<b>Figure.V. 5.</b> Analyse EDX de la biomasse (a) BM-Native, (b) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (c) BM-NaOH, (d, e) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> et BM-NaOH après la biosorption du colorant DR89.....	<b>87</b>
<b>Figure. V. 6.</b> Diffractogramme de la biomasse native BM-Native et prétraitée BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	<b>88</b>
<b>Figure. V. 7.</b> Spectre FTIR de la biomasse BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> avant et après biosorption du (a) colorant DR89 (b) colorant RG12 (c) .....	<b>90</b>
<b>Figure. V. 8.</b> Images MEB de la biomasse BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> après biosorption des colorants (a, c) DR89, (b, d) RG12 respectivement. ....	<b>90</b>
<b>Figure. V. 9.</b> Images MEB de la biomasse BM-NaOH après biosorption des colorants (a,) DR89, (b) RG12 respectivement.....	<b>91</b>
<b>Figure V. 10.</b> Différentes interactions de la biomasse avec les colorants.....	<b>91</b>

## Chapitre 6

<b>Figure. VI. 1.</b> Spectre FTIR de (a) oxyde de cuivre, (b) BM-Native,(c) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (d-f) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (CuO) <sub>x</sub> %. ....	<b>97</b>
<b>Figure. VI. 2.</b> Spectre XPS de BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>40-60%</sub> , (a), (b) spectre XPS relative au Carbone, (c) Oxygène, (d) Azote, (e) Cuivre, (f) Phosphore.....	<b>99</b>
<b>Figure. VI. 3.</b> Images MEB de (a) l'oxyde de cuivre (b) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -(CuO) <sub>40%</sub> , (c) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -(CuO) <sub>60%</sub> , (d) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -(CuO) <sub>80%</sub> , (e, f) images MEB en mode CBS de BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -(CuO) <sub>40-60%</sub> .....	<b>101</b>
<b>Figure. VI. 4.</b> L'analyse EDX de BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (a), (b) CuO pur, (c) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>40%</sub> , (d) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>60%</sub> , (e) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>80%</sub> .....	<b>102</b>
<b>Figure. VI. 5.</b> (a) Diffractogramme de la biomasse modifiée et de l'oxyde de cuivre, (b) diffractogramme de la biomasse modifiée avec agrandissement.....	<b>103</b>

<b>Figure. VI.6.</b> Tracé de la band gap pour (a) CuO pur, (b) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>40%</sub> , (c) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO 60%, (d) BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>80%</sub> .....	<b>105</b>
<b>Figure. VI. 7.</b> Effet du rapport massique sur la biosorption du (a) colorant DR89, (b) RG12. ....	<b>106</b>
<b>Figure. VI. 8.</b> Effet du pH sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 par la biomasse modifiée. ....	<b>107</b>
<b>Figure. VI. 9.</b> Effet de la concentration initiale sur la biosorption des colorants DR89, (b) RG12 par la biomasse modifiée.....	<b>108</b>
<b>Figure. VI. 10.</b> (a, b) Dégradation des colorants DR89 et RG12 par photocatalyse, (c, d) images des solutions des colorants lors de la photodégradation.....	<b>110</b>
<b>Figure. VI.11.</b> Degré de minéralisation du colorant (a) DR89 et (b) RG12 par la biomasse modifiée et l'oxyde de cuivre CuO. ....	<b>111</b>
<b>Figure. VI.12.</b> Evolution spectrale des colorants (a) DR89, (b) RG12 Lors de la photocatalyse...	<b>112</b>
<b>Figure. VI.13.</b> Réutilisation de la biomasse modifiée pour la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 .....	<b>113</b>
<b>Figure. VI.14.</b> (a) Spectre FTIR de la biomasse modifier avant et après 5 cycles, (b) l'analyse EDX et (c) images FESEM de la biomasse modifier après 5 cycles, (d) diffractogramme de la biomasse modifiée avant et après utilisation. ....	<b>115</b>
<b>Figure. VI.15.</b> Spectre FTIR de la biomasse modifiée avant et après biosorption du colorant RG12. ....	<b>116</b>
<b>Figure. VI.16.</b> Schéma représentant le mécanisme de dégradation des colorants par la photocatalyse. ....	<b>117</b>

# Liste des tableaux

## Chapitre 1

**Tableau. I. 1** Potentiel de fixation des différents colorants utilisés dans l'industrie textile ..... 10

**Tableau. I. 2** Le seuille de tolérance des différents polluants suivant la norme algérienne ..... 14

## Chapitre 3

**Tableau. III. 1** Utilisation des différents biosorbant pour l'élimination des colorants..... 40

**Tableau. III. 2** Elimination des colorants anioniques par la chitosane et le charbon actif..... 41

**Tableau. III. 3** Traitement des effluents chargés en ion métalliques ou en colorants par diverses biomasses bactériennes ..... 42

**Tableau. III. 4** Traitement des effluents chargés en colorants par les différentes algues..... 43

**Tableau. III. 5** Effet de prétraitement sur la chimie de surface des biosorbants ..... 4

## Chapitre 4

**Tableau. IV. 1.** Propriétés physicochimiques des colorants ..... 57

**Tableau. IV. 2.** Résultats des paramètres thermodynamiques de la biosorption des deux colorants.  
..... 64

**Tableau. IV. 3.** Résultats de la modélisation des isothermes de biosorption des deux colorants par la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. ..... 72

**Tableau. IV. 4.** Résultats des paramètres cinétiques de la biosorption des colorants DR89 et RG12 par la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. ..... 73

## Chapitre 5

**Tableau.V. 1.** Résultats du titrage de Boehm et du point de charge nul pour les biomasses prétraitée avec les acides ..... 78

**Tableau.V. 2.** Résultats du titrage de Boehm et du point de charge nul pour les biomasses prétraitée avec les bases ..... 78

**Tableau.V. 3.** Surface spécifique de la biomasse native et prétraitée..... 81

## Chapitre 6

<b>Tableau. VI. 1.</b> Résultats de la taille des particules calculés par l'équation de Debye-Scherrer....	<b>104</b>
<b>Tableau. VI.2.</b> Résultats de la modélisation des isothermes de biosorption des deux colorants par la biomasse modifiée BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>60%</sub> .....	<b>118</b>
<b>Tableau. VI.3.</b> Résultats des paramètres cinétiques de la biosorption des colorants DR89 et RG12	
<b>Tableau. VI.3.</b> Résultats des paramètres cinétiques de la biosorption des colorants DR89 et RG12 par la biomasse modifiée BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>60%</sub> .....	<b>119</b>

## LISTES DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

<b>Abs</b>	Absorbance
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>mg/L</b>	Milligramme par litre
<b>mg/g</b>	Milligramme par gramme
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	Mètre carré par gramme
<b>még/g</b>	Milliéquivalent par gramme
<b>eV</b>	Electron volt
<b>tr.min<sup>-1</sup></b>	Tour par minute
<b>T</b>	Température
<b><math>\lambda_{\max}</math></b>	Longueur d'onde maximale
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde du rayon X
<b>LM</b>	Lemna Minor
<b>BM-Native</b>	Biomasse native
<b>BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Biomasse prétraitée par l'acide phosphorique
<b>BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Biomasse prétraitée par l'acide sulfurique
<b>BM-HCl</b>	Biomasse prétraitée par l'acide chlorhydrique
<b>BM-NaOH</b>	Biomasse prétraitée par l'hydroxyde de sodium
<b>BM-NaHCO<sub>3</sub></b>	Biomasse prétraitée par le bicarbonate de sodium
<b>BM-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Biomasse prétraitée par le carbonate de sodium
<b>BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40%</sub></b>	Biomasse modifiée avec l'oxyde de cuivre a 40 %
<b>BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub></b>	Biomasse modifiée avec l'oxyde de cuivre a 60 %
<b>BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>80%</sub></b>	Biomasse modifiée avec l'oxyde de cuivre a 80 %
<b>Espèces oxydantes</b>	Oxygène super oxyde
<b>CA</b>	Charbon actif
<b>IUPAC</b>	Union internationale de la chimie pure et appliquée
<b>B.E.T</b>	Brunauer, Emmett et Teller
<b>pH<sub>PCN</sub></b>	Point de charge nul
<b>pH<sub>i</sub></b>	pH initial
<b>pH<sub>f</sub></b>	pH finale
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>DR89</b>	Direct Red 89
<b>RG12</b>	Reactive Green 12
<b>C<sub>t</sub></b>	concentrations du colorant au temps (t)
<b>C<sub>0</sub></b>	concentrations initiales du colorant
<b>C<sub>e</sub></b>	concentrations du colorant a l'équilibre
<b>V</b>	Volume réactionnel en litre (L)
<b>M</b>	Masse du biosorbant (mg)
<b>q<sub>t</sub></b>	quantités biosorbée du colorant au temps t
<b>q<sub>e</sub></b>	quantités biosorbée du colorant a l'équilibre
<b>q<sub>exp</sub></b>	quantité biosorbée expérimentale et calculer
<b>q<sub>cal</sub></b>	quantité biosorbée calculée par un modèle mathématique
<b>EB</b>	Efficacité de biosorption
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infra rouge a transformé de Fourier
<b>XPS</b>	Spectroscopie photoélectron à rayon X
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>EDX</b>	Dispersion d'énergie de rayons X
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>F<sub>x</sub></b>	Concentration des sites actifs (mmol/g)
<b>V<sub>ex</sub></b>	Volume de titrage a blanc (mL)
<b>V<sub>bx</sub></b>	Volume de titrage en présence de biosorbant (mL)
<b>M<sub>t</sub></b>	Concentration molaire (mol/g)

## Liste des abréviations

<b>FD</b>	Facteur de dilution
<b>m</b>	Masse du biosorbant (g)
<b>BM</b>	Bleu de méthylène
<b>S<sub>BM</sub></b>	Surface spécifique déterminée par l'adsorption du bleu de méthylène
<b>M<sub>BM</sub></b>	Masse molaire du colorant bleu de méthylène
<b>A<sub>m</sub></b>	Aire moléculaire de la molécule du bleu de méthylène
<b>N<sub>A</sub></b>	Nombre d'Avogadro
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>D</b>	Diamètre du cristal (nm)
<b>β</b>	Largeur pleine à mi-hauteur maximale
<b>θ</b>	L'angle de diffraction des rayons X
<b>OH<sup>•</sup></b>	Radicaux hydroxyles
<b>O<sub>2</sub><sup>•-</sup></b>	Oxygène superoxyde
<b>hν</b>	Energie d'un photon de lumière
<b>A</b>	Constante de proportionnalité
<b>E<sub>g</sub></b>	Energie du band gap
<b>F(R)</b>	La fonction de Kubelka-Munk
<b>R</b>	La réflectance
<b>χ</b>	Electronégativité de Mullikan
<b>E<sub>e</sub></b>	Energie des électrons libres
<b>E<sub>CB</sub></b>	Potentiel de la bande de conduction
<b>E<sub>VB</sub></b>	Potentiel de la bande de valence
<b>E<sub>g</sub></b>	Energie du band gap
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>ENH</b>	Électrode normale à hydrogène
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>ε</b>	Coefficient d'extinction molaire
<b>β</b>	Constante de désorption

### Introduction générale

L'eau est un élément essentiel à la vie ayant une importance au niveau planétaire, si son abondance est subsistante, sa qualité qui est en grand péril doit être nécessaire pour une utilisation saine par la nature et l'homme. Parmi les différents dangers qui concernent l'utilisation de l'eau, la pollution par les activités industrielles de l'homme [1].

Le terme pollution est qualifié comme étant un apport d'éléments toxiques engendrant une élévation de leur teneur dans l'eau, pouvant constituer un danger potentiel pour l'équilibre écologique et la santé publique limitant ainsi son utilisation.

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est un souci majeur pour les organismes nationaux et internationaux. Car si la demande en eau pure est importante, son épuration n'est pas valorisée financièrement, du fait qu'un grand débit doit être traité avec des normes de plus en plus exigeantes et une réduction maximum des coûts de traitement.

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses, en particulier les colorants est un problème d'actualité. Une grande variété de colorants est utilisée par différentes industries comme la peinture, le papier et le textile. Il a été révélé par l'association de l'écologie et de toxicologie des colorants industrielles (AETC) que 90 % des colorants utilisés par l'industrie textile ont leur dose létale LD50 supérieure à  $2 \times 10^3$  mg kg<sup>-1</sup> [2]. Leur présence dans l'eau vient du procédé de coloration, où 10-15% de ces polluants sont perdus et rejetés dans le réseau d'assainissement. Une fois dans l'environnement, leur élimination est difficile à cause de leur faible biodégradabilité, par conséquent ceci pose un sérieux problème environnemental étant donné que ces composés organiques sont cancérogènes, mutagènes, et nocifs pour la faune et la flore [3]. Ceci a donc encouragé les chercheurs à améliorer les différents procédés de dépollution existants, ainsi qu'au développement de nouveaux procédés permettant l'épuration des rejets tous en respectant les normes de rejet internationales.

Actuellement différentes méthodes ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels ou domestiques qui peuvent être classés en trois classes : les procédés chimiques, biologiques et physiques englobant les procédés d'oxydation avancée, l'usage de boue activée, l'électrolyse, l'échange ionique, la précipitation, la flottation, la filtration membranaire ainsi que l'adsorption.

L'adsorption sur charbon actif est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination de ces polluants, à cause de sa grande capacité de rétention due à sa grande surface spécifique. Mais le problème avec le charbon actif est qu'il est très onéreux et nécessite une régénération une fois utilisée, car le procédé ne fait que transférer la pollution d'une phase à une autre, constituant ainsi un autre facteur limitant [4]. De plus la difficulté à récupérer l'énergie mise en jeu pour l'activation du charbon et sa régénération, a poussé les travaux de recherche à s'orienter vers des procédés de traitement, faisant appel à des matériaux naturels abondants, moins coûteux et qui peuvent avoir une grande affinité vis-à-vis de ces polluants [5-10]. Parmi ces matériaux, les biosorbants qui constituent de nos

jours un intérêt majeur dans le domaine de dépollution des eaux. On peut citer par exemple les résidus d'agriculture comme l'écorce de citron [11], écorce d'orange [12], grain de papaye [13], coquille de cacahouète [14], les polysaccharides comme la chitine [15], marc de café [16], sciure de bois [17], tiges de banane [18].

Concernant ce travail, notre choix a opté sur une petite plante aquatique flottante, type lentille d'eau, qui appartient à la famille des lemnacées [19], appelée *Lemna minor* (LM) ; elle se trouve dans les surfaces d'eau douce immobile à mouvement lent, sous forme de fronde flottante avec des racines minces provenant de chaque fronde [20]. Cette plante a plusieurs avantages, elle peut s'étendre très rapidement tout en s'adaptant à diverses conditions climatiques, elle est peu coûteuse et sa culture est facile [21]. Plusieurs études ont rapporté son utilisation en tant que bioindicateur dans les tests de toxicité et pour l'évaluation du stress causé par les métaux lourds [22] et des nanoparticules [23] à cause de leur grande capacité d'accumulation. Les lentilles d'eau ont aussi été utilisées dans le traitement des eaux pour l'élimination des nitrates, phosphates, ammoniacaux [24], les métaux lourds [25] ainsi que des polluants organiques tels que les colorants [26].

Ce travail vise un double objectif, le premier consiste à utiliser un matériau d'origine biologique, et d'étudier l'effet de son prétraitement chimique par différents acides et bases sur sa capacité de rétention vis-à-vis des colorants anioniques qui sont l'écarlate solophényl DR89 et le Vert Cibacron RG12, deux colorants utilisés dans l'industrie textile de Constantine. Ces polluants sont classés comme des colorants azoïques à cause de la présence de la fonction (N=N), ils ont une toxicité importante et sont résistants à la biodégradation et sont irritants pour la peau. De plus, ils peuvent entraîner des risques cancérigènes et mutagènes [27, 28].

Le second objectif est d'utiliser le biosorbant prétraité ayant la meilleure efficacité de biosorption pour le modifier en faisant incorporer des nanoparticules CuO, qui serviront à régénérer le biosorbant une fois saturé par les deux colorants étudiés, en utilisant un procédé de photocatalyse exploitant les irradiations visibles qui constitue 40 % du spectre solaire [29].

Pour répondre à la problématique évoquée précédemment, ce manuscrit a été réparti en 6 chapitres dont les trois premiers chapitres constituent la partie bibliographique, et les trois derniers chapitres représentent la partie expérimentale.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la caractérisation des effluents de l'industrie textile, la pollution des eaux par ces effluents et leur dangerosité sur l'homme et l'environnement.
- Le deuxième chapitre est consacré aux différents procédés de traitement des effluents textiles.
- Le troisième chapitre est dédié à l'utilisation de la biosorption pour l'élimination des polluants ainsi que le prétraitement des biosorbants utilisé dans la littérature.

## **Introduction générale**

- Le quatrième chapitre est centré sur la biosorption des colorants textiles par la biomasse native et prétraînée, où on voit la nature de l'effet du prétraitement par l'optimisation de ses paramètres, ainsi que la modélisation des isothermes de biosorption.
- Le cinquième chapitre présente les résultats de la caractérisation des biosorbants utilisés dans ce travail.
- Le sixième chapitre traite la biosorption des colorants par la biomasse modifiée avec les nanoparticules (CuO), où il décrit la synthèse, la caractérisation et la régénération du biosorbant modifié par un procédé photocatalytique.

En conclusion nous avons discuté les résultats expérimentaux obtenus avec des perspectives suggérées pour mieux s'orienter dans ce procédé.

## Références bibliographiques

- [1] Debnath S, Ballav N, Nyoni H, Maity A, Pillay K (2015) Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite. *Appl Catal B Environ* 163:330–342. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.011>.
- [2] Anliker, R (1979) Ecotoxicology of Dyestuffs-A Joint Effort by Industry. *Ecotoxicol. Environ.Saf* 3: 59–74. [doi.org/10.1016/0147-6513\(79\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0147-6513(79)90060-5).
- [3] Uddin MT, Islam MA, Mahmud S and Rukanuzzaman M (2009) Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste. *J.Hazard. Mater.* 2009; 164:53-60.
- [4] Wu G, Zhao L, Liang H, Yan Y and Tan H (2019) Janus hollow polymeric hairy microspheres as efficient adsorbents and catalyst scaffolds. *Mater. Chem. Front.* 3:922-930 DOI: 10.1039/C9QM00057G.
- [5] Marques BS, Frantz TS, Sant'Anna Cadaval Junior TR, Almeida TRP, Dotto LA (2019) Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents. *Environ Sci Pollut Res* 26:28584–28592. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3587-5>.
- [6] George G, Saravanakumar MP (2018) Correction to: Facile synthesis of carbon-coated layered double hydroxide and its comparative characterisation with Zn – Al LDH: application on crystal violet and malachite green dye adsorption — isotherm, kinetics and Box- Behnken design. *Environ Sci Pollut Res* 25(30):30255–30256. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3115-7>.
- [7] Santos DO, De Lourdes M, Santos N, Costa JAS, Jesus RA, Navickiene S, Sussuchi EM, Mesquita ME (2013) Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. *Environ Sci Pollut Res* 20(7):5028–5035. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1346-6>.
- [8] Jamshidi M, Ghaedi M, Dashtian K, Hajati S (2015) mesoporous SBA-15 for selective separation and preconcentration of Cr ( III ) ions: modeling and optimization. *RSC Adv* 5:105789–105799. <https://doi.org/10.1039/C5RA17873H>.
- [9] Xiong W, Zeng Z, Li X, Zeng G, Xiao R, Yang Z, Zhou Y, Zhang C, Cheng M, Hu L, Zhou C, Qin L, Xu R, Zhang Y (2018) Multiwalled carbon nanotube/amino-functionalizedMIL-53(Fe) composites: remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions. *Chemosphere* 210:1061–1069. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.084>.
- [10] Hsini A, Essekrei A, Aarab N, Laabd M (2020) Elaboration of novel polyaniline @ Almond shell biocomposite for effective removal of hexavalent chromium ions and Orange G dye from aqueous solutions. *Environnement Science Pollution Research*.
- [11] Jain AK, Hemant S, Garima C, Sharma SK (2016) Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.030>.

- [12] Sivaraj R, Namasisvayam C, Kadirvelu K (2001) Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management* 21: 105-110.
- [13] Unuabonah EI, Adedapo AO, Nnamdi CO, Adewuyi A, Omorogie MO, Adebowale KO, Olu-Owolabi BI, Ofomaja AE, Taubert A (2015) Successful scale-up performance of a novel papaya-clay combo adsorbent: up-flow adsorption of a basic dye, *Desalin. Water. Treat.* 56: 536 - 551.
- [14] Sadaf S, Bhatti HN (2016) Response surface methodology approach for optimization of adsorption process for the removal of Indosol Yellow BG dye from aqueous solution by agricultural waste, *Desalin. Water. Treat.* 57: 11773 - 11781.
- [15] Chiou MS, Ho PY, Li HY (2004) Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads”, *Dyes and Pigments*, (60):69-84.
- [16] Franca A, Leandro S, Oliveira S, Mauro E, Ferreira F (2009) Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249: 267– 272 (2009).
- [17] Rafatullah CM, Othman S, Rokiah H, Anees A (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review , *Journal of Hazardous Materials* 177:70–80.
- [18] Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL (2008) Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials* 158: 499–506.
- [19] Wang W, Yang C, Tang X, Gu X, Zhu Q, Pan K, Hu Q, Ma D (2014) Effects of high ammonium level on biomass accumulation of common duckweed *Lemna minor*. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (24):14202–14210. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3353-2>.
- [20] Linda B, Lim L, Priyantha N, Chan CM, Matassan D, Chieng HI, Kooh MRR (2014) Adsorption Behavior of Methyl Violet 2B Using Duckweed: Equilibrium and Kinetics Studies. *Arab J Sci Eng* 39:6757–6765. DOI 10.1007/s13369-014-1224-2.
- [21] Wahman R, Grabmann J, Sauvetre A, Schroder P, Letzel T (2020) *Lemna minor* Studies Under Various Storage Periods Using Extended-Polarity Extraction and Metabolite Non-Target Screening Analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113362>.
- [22] Drost W, Matzke M, Backhaus T (2007) Heavy metal toxicity to *Lemna minor*: studies on the time dependence of growth inhibition and the recovery after exposure, *Chemosphere*, 67: 36-43.
- [23] Gubbins EJ, Batty LC, Lead JR (2011) Phytotoxicity of silver nanoparticles to *Lemna minor* L, *Environmental Pollution*, 159:1551-1559.
- [24] Mehrdad S, Omid S (2020) Phytoremediation of nutrients from water by aquatic floating duckweed (*Lemna minor*) in rearing of African cichlid (*Labidochromis lividus*) fingerlings. *Environmental Technology & Innovation* 18 :100-747.
- [25] Miretzky P, Saralegui A, Fernández Cirelli A (2004) Aquatic macrophytes potential for simultaneous removal of heavy metals (Buens, Argentina), *Chemosphere*, 2004, 57: 997 1005.

[26] Reema RM, Saravanan P, Dharmendra MK, Renganathan S (2011) Accumulation of Methylene Blue Dye by Growing Lemna minor , Separation Science and Technology, 46(6):1052-1058, DOI: 10.1080/01496395.2010.528503.

[27] Desoille H, Scherrer J, Truhauter R (1987) Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 838-845.

[28] Suzuki CKI (1993) Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 421-434.

[29] Bhowmik T, Kundu MK, Barman S. (2015) Ultra-small gold nanoparticles–graphitic carbon nitride composite: an efficient catalyst for ultrafast reduction of 4-nitrophenol and removal of organic dyes from water. RSC Adv. (5): 38760. DOI: 10.1039/c5ra04913j.

# Partie I

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## *Chapitre I Pollution des eaux par les colorants textiles*

### **I-1 Introduction**

Dans ce chapitre nous allons connaître l'importance de l'eau dans notre planète une définition de la pollution et ces différentes classes sont données pour nous aider à identifier les menaces auxquelles elle est soumise. Ce chapitre va aussi se focaliser sur les procédés utilisés dans l'industrie textile afin d'examiner les produits chimiques utilisés lors de la coloration du tissu. Nous allons aussi examiner les différents impacts causés par les colorants textiles. Les mesures prises par les autorités algériennes pour contrer ce problème d'envergure mondiale.

### **I-2 Enjeu de l'eau**

L'eau est un élément essentiel à la vie sur terre, il faut noter que 97,2 % de l'eau sur terre est une eau salée qui vient des mers ainsi que des océans, mais ces propriétés rendent cette eau inutilisable aux usages domestiques, industriels ou à la consommation quotidienne.

Dans le cas de l'eau douce plus de 99,4 % des réserves sont piégées dans la glace ou bien situées dans les nappes souterraines profondes avec seulement 0,2 % situé à la surface [1], mais sa mal répartition dans le monde est devenue un enjeu géopolitique important, faisant d'elle une ressource rare. D'où l'importance de la préserver des différents types de pollution pouvant porter atteinte à la santé humaine et à l'écosystème avec l'utilisation de traitements efficaces pouvant se conformer aux normes de rejet.

### **I-3 Définition de la pollution et les différentes sources de pollution**

Le terme pollution peut être défini comme étant une modification du milieu par des impuretés solides liquide et gazeux, conduisant à des effets directs ou indirects qui altère la constitution physico-chimique du milieu. Cette pollution provient de différentes sources telles que la pollution urbaine constituée de  $\frac{3}{4}$  des eaux usées ou ménagères, pollution agricole du fait de l'utilisation des engrais et des pesticides et la pollution industrielle générée lors de l'extraction et de la transformation des matières premières en produit final. Les effluents industriels peuvent venir de plusieurs types d'industries telles que : l'industrie agroalimentaire, papeteries, usine textile.

#### **I-3-1 Les types de polluants dans l'eau**

Les contraintes exercées sur l'eau par l'homme et ses activités industrielles sont la cause principale à la pollution des ressources en eaux, et la présence de polluants dans l'eau peut être d'origine chimique et/ou biologique [2], les polluants peuvent aussi être classés suivant leur niveau de toxicité en macro ou micro polluants composés, présents en faible concentration qui sont dangereux vis-à-vis de

l'homme et de l'environnement. Une autre distinction peut également être faite entre les polluants bioaccumulables et non biodégradables, où ces derniers nécessitent un traitement spécifique et adéquat pour leur élimination.

### **I-3-2 Polluants organiques**

Les rejets pharmaceutiques, colorants, détergents, désinfectants sont des molécules synthétiques produites industriellement de façon quotidienne et posent un sérieux problème, à cause de leur résistance au traitement biologique. Ces polluants vont se retrouver dans les cours d'eau, car l'absence des infrastructures de traitement des eaux, fait que la plupart des industries algérienne déversent leurs effluents directement dans les cours d'eau, en les exposants ainsi à la nature et l'homme. Les pesticides, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques sont eux aussi considérés comme des polluants organiques, ces composants sont des molécules stables dangereuses pour l'homme. Les pesticides sont très utilisés en agricultures spécialement pour l'exploitation de certaines cultures comme banane, le café, le riz et le coton. Leur rôle est de la protection et l'augmentation des récoltes agricoles, mais leur présence dans l'eau peut causer certain cancer ou des problèmes de fertilité [3].

### **I-3-3 Polluants inorganiques**

Les métaux lourds sont considérés comme étant les principaux polluants inorganiques ils peuvent être présents dans l'eau sous forme ionique, et l'origine de leur présence vient du phénomène d'érosion qui les met en solution lors de la circulation de l'eau. Leur présence dans l'eau peut aussi être provoquée par les activités industrielles de l'homme telles que les industries électroniques ou par les activités métallurgiques, car celles-ci se trouvent généralement près des fleuves ou de la mer du fait de l'accessibilité de l'eau qui va servir au refroidissement des équipements, ou bien pour le lavage faisant de l'eau l'exutoire pour le rejet des différents effluents fortement pollués.

Les minéraux comme l'arsenic (As), les cyanures ( $\text{CN}^-$ ), le Plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le chrome (Cr) sont des micropolluants toxiques issus de diverses industries chimiques et métallurgiques. Ils sont susceptibles de porter atteinte à la santé de l'homme, car ils sont bioaccumulables dans l'organisme. D'autres éléments comme le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe), le fluor (F) les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sont présents naturellement dans les eaux, car ce sont des polluants d'origine anthropiques et peuvent être toxiques quand ils sont présents à une certaine concentration.

### **I-4 Effluents de l'industrie textile**

Dans notre travail nous sommes intéressés à la pollution engendrée par l'industrie textile, car c'est un secteur très diversifié en termes de procédés et de produits. De plus, il dispose d'une longue chaîne de procédé compliqué qui peut engendrer une pollution importante [4] avec des effluents ayant une

haute concentration en polluants organiques et inorganiques tels que des sels, des métaux et des agents oxydants. Ces effluents ont aussi une très forte coloration et des pH extrêmes [5].

### **I-4-1 Procédé de teinture**

L'industrie textile utilise un procédé de teinture qui implique une interaction entre le colorant et la fibre pour obtenir un produit répondant aux exigences du consommateur, qui sont la beauté de la couleur, la résistance au lavage ainsi qu'à l'oxydation de l'air [6].

Le procédé de teinture passe par une série d'étapes durant laquelle la matière à teindre (coton, fibre, la laine) est préparée avant sa coloration, l'étape de préparation consiste à un étirement, un lavage, un blanchiment, une coloration et un rinçage.

### **I-4-2 Etirement**

C'est une opération durant laquelle la matière à teindre est étirée pour gagner en force afin d'éviter la rupture des fibres, elle s'effectue avec un rouleau [7] et dans 75 % des opérations d'étirements, on utilise des substances chimiques persistantes, qui se retrouvent dans l'eau en fin de traitement tel que les polyvinyle alcool (PVA), polycrylates [8].

### **I-4-3 Lavage**

Le lavage est l'étape où les fibres sont lavées, car elles contiennent des impuretés naturelles qui peuvent interférer dans la coloration telle que les huiles, des graisses, de la cire [9]. Leur présence génère une pollution importante provoquant une augmentation de la DCO et vient s'ajouter à cela certaines substances chimiques telles que les détergents [10].

### **I-4-4 Blanchiment**

Le blanchiment est généralement utilisé pour enlever la couleur du coton, la laine et certain fibre synthétique à l'aide du peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium, ces rejets sont caractérisés par une faible DBO, mais ils ont un taux de matière en suspension élevé.

### **I-4-5 La coloration**

Une fois préparé, le tissu va être coloré, en plus des colorants générés au cours de cette étape d'autres polluants peuvent aussi se retrouver dans les rejets telle que des sels (NaCl, NaSO<sub>3</sub>, sels d'ammoniaque), métaux (Cuivre, Chrome, Zinc, cadmium) utilisés comme agent de fixation entre la fibre et le colorant [5]. La concentration du colorant dans l'eau rejetée et le type de pollution va dépendre du colorant utilisé.

En effet, le pourcentage de fixation des colorants est un paramètre très important, car il nous permet d'avoir une idée sur la quantité de colorant qui se trouve dans les rejets, ces pertes sont de l'ordre de 2-10 % pour les colorants basiques et directs, à l'égard des colorants réactifs qui peuvent atteindre 50

% [11]. Le **Tab. I.1** représente le potentiel de fixation des différents colorants utilisés dans l'industrie textile.

**Tableau I.1** Potentiel de fixation des différents colorants utilisés dans l'industrie textile.

Type de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80-95	5-20
Basique	Acrylique	95-100	0-5
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Direct	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	90-100	0-10
Réactif	Cellulose	50-90	10-50
Soufré	Cellulose	60-90	10-40
Métallifère	Laine	90-98	2-10

#### I-4-6 Rinçage

Le rinçage est effectué après le procédé de coloration dans le but d'enlever le surplus de colorant qui n'est pas fixé sur le tissu à colorer. L'eau utilisée dans cette opération est différente de celle qu'on utilise dans la coloration, elle représente environ 50 % de la consommation totale en eau et dans certains cas elle peut atteindre 70 à 80 % [12].

Toutes ces étapes font qu'à la fin, on se retrouve avec des rejets fortement pollués avec différents types de polluants, où la plupart d'entre eux viennent de l'étape de teinture et de rinçage. Car elles requièrent des quantités importantes de produits chimiques et de colorants, composés organiques ayant une structure complexe résistant à la biodégradation [4].

Au cours de ces étapes, des quantités importantes de produits chimiques sont utilisées telle que des métaux, des sels, des agents oxydants, des matières en suspension ainsi que des colorants qui se retrouvent dans l'effluent.

Plusieurs études ont été menées sur les rejets de l'industrie textile afin de connaître la composition de ces rejets [5]. Parmi eux les rejets de l'industrie textile de (Tenmar) situés au Maroc avec des prélèvements mensuels tous au long de l'année et ont trouvés que les effluents rejetés sont caractérisés par un pH alcalin compris en 9,5-9,9, une température qui avoisine les 40 °C, mais aussi une très grande concentration en sels, métaux, nitrate, phosphate, matière en suspension et une grande demande en oxygène avec un débit moyen de 150 m<sup>3</sup> par jour.

Des chercheurs ont aussi [13] étudié la composition des rejets de l'industrie textile au niveau de la ville de Batna, et ont trouvé que ces rejets ont des températures, pH et une demande en oxygène dépassant les normes algériennes avec un débit moyen de 470 m<sup>3</sup> par jour.

Une étude roumaine [4] ou des scientifiques ont tenté d'analyser la source de pollution dans les rejets de l'industrie textile en Roumanie, avec des prélèvements journaliers effectués pendant une durée d'un mois dans chaque étape du procédé de teinture. Les résultats de caractérisation ont montré que les rejets de l'industrie textile sont des effluents avec une demande en oxygène élevés, un pH compris entre (5,6 – 11,6), une forte concentration en sels et matière en suspension.

### **I-5 Impact des colorants sur l'homme et l'environnement**

Lors de ces divers processus de fabrication, l'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité importante de colorants et une bonne partie d'entre eux est perdue par manque d'affinité avec les surfaces à teindre au cours de l'étape de teintures.

Plusieurs travaux de recherche ont été effectués afin de déterminer les effets toxiques des colorants, ces résultats ont abouti à la conclusion que les colorants du groupe azoïques peuvent provoquer des irritations de la peau et des dermites [14]. Il a aussi été observé que la production d'eczéma et d'ulcération a été diagnostiquée chez des ouvriers de l'usine de fabrication de colorants du groupe triphénylméthane [15].

Les colorants azoïques peuvent aussi entraîner des risques cancérigènes, des tumeurs bénignes et malignes de la vessie et peuvent causer l'apparition de lépatomes chez l'homme [14, 16]. Leur effet cancérigène, ou mutagène peut apparaître après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation comme les amines cancérigènes [17-20].

Une étude sur la tartrazine a montré qu'elle provoque le développement de l'asthme, l'urticaire ainsi que l'œdème chez certains individus [21].

En raison de leur toxicité élevée les colorants métallifères peuvent causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les STEP [22], ils peuvent aussi provoquer des troubles digestifs, des nausées, diarrhée, irritations de la peau [14].

En 1978, des symptômes d'allergie respiratoire, d'asthme et de rhinite ont été constatés chez des travailleurs de l'industrie textile, dans les postes de la pesée et mélange des colorants de type réactif en poudre [23].

Certains colorants à faible concentration ont un caractère toxique vis-à-vis du milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. Ils sont aussi responsables de l'inhibition de la photosynthèse, car les colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau [24], la fuchsine présente en milieux aquatiques à une concentration de 1 mg/L ralentie l'activité vitale des algues empêchant leur développement [25].

L'opération de coloration contribue à enrichir les cours d'eau en azote (nitrates, ammonium) et phosphates ou ils sont ajoutés sous forme de sels pour augmenter la fixation des colorants [26]. Ces sels sont considérés comme source de nutriment pour les algues conduisant à leur prolifération anarchique, celle-ci sont décomposées par les bactéries ce qui a pour conséquence la réduction de la quantité d'oxygène dans les cours d'eau conduisant à la mort des poissons et l'apparition de mauvaise odeur [27].

D'autres polluants peuvent être retrouvés dans les effluents textiles tels que Zn, Cd, Cr et Cu utilisés dans l'étape de coloration pour augmenter le potentiel de fixation des colorants acide, basique, direct [28]. Ces métaux lourds ont la caractéristique d'être non biodégradable et ont des effets néfastes sur l'environnement par exemple le cadmium et le plomb présents à une dose de 5 µg/L et 50 µg/L sont responsable du saturnisme, d'atteinte neurophysiologique se manifestant par une fatigue ou un retard intellectuel chez l'enfant, des troubles rénaux et cardio-vasculaires, mais surtout d'hypertension artérielle [29]. D'autres études s'accordent à dire qu'une longue exposition au cuivre serait responsable du déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents [30], quant au zinc au-delà de la valeur admissible il peut endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer l'artérioclose [31].

### **I-6 Règlementation et législation**

Vu le grand impact de l'utilisation des colorants sur la santé de l'homme et l'environnement, le gouvernement algérien a mis en évidence la loi n° 09-209 publiée dans le journal officiel de la République algérienne n°36 fixant les modalités de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques, telles que les rejets textiles dans un réseau public ou dans une station d'épuration avec l'obligation de contrôler ces effluents.

La loi n° 09-209 stipule que tout déversement d'eaux usées autres que domestiques dans l'environnement est soumis à une autorisation octroyée par l'administration chargée des ressources en eau de la wilaya, l'autorisation de déversement est accordée à toute entreprise ayant des rejets qui se conforme aux valeurs limites maximales (**Tab. I.2**) [32].

Dans le cas où les rejets ne se conforment pas aux valeurs maximales fixées par la présente loi, devra subir un traitement avant chaque déversement.

La loi oblige aussi les représentants de la wilaya chargée des ressources en eau à faire des prélèvements d'échantillon à des fins d'analyse pour vérifier la conformité des caractéristiques des rejets aux valeurs maximales autorisées qui seront faits par des laboratoires agréés par le ministre chargé des ressources en eau.

Lorsque les résultats d'analyse montreront que les rejets ne sont pas en conformité avec les valeurs fixées, l'administration de la wilaya chargée des ressources en eau met en demeure le propriétaire de l'établissement afin de prendre les mesures nécessaires pour le déversement de ces effluents dans un

délai fixé. Si l'exécution des mesures prescrites n'a pas été faite dans les délais accordés, l'administration chargée des ressources en eau doit procéder à la fermeture de l'établissement jusqu'à la résolution du problème. Le **Tab. I.2** résume le seuil de toxicité des différents polluants selon les normes de rejet algériennes.

**Tableau I.2** Le seuil de tolérance des différents polluants suivant la norme algérienne [32].

Paramètres	Valeurs limites maximales	Unités
Aluminium	5	mg/L
Magnésium	300	mg/L
Fer	1	mg/L
Chrome total (Cr <sup>3+</sup> et Cr <sup>6+</sup> )	1,5	mg/L
Cuivre	1	mg/L
Nickel	2	mg/L
Zinc	2	mg/L
Plomb	0,5	mg/L
Cadmium	0,1	mg/L
Azote total	150	mg/L
Cl <sup>-</sup>	3	mg/L
Phosphore total	50	mg/L
NO <sup>2-</sup>	0,1	mg/L
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	400	mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	mg/L
Matière en suspension	600	mg/L
Détergent	2	mg/L
Huile	20	mg/L
Hydrocarbure	20	mg/L
DBO5	500	mg O <sub>2</sub> /L
DCO	1000	mg O <sub>2</sub> /L
Température	30°C	° C
pH	5,5 et 8,5	-

**I-7 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons vu que l'eau est considérée comme une ressource rare dans notre planète, de plus sa pureté est menacée par les différents types de polluants qui peuvent être présents dans l'eau qui peuvent porter atteinte à la santé humaine et toucher l'environnement par la même occasion. Les procédés textiles actuellement utilisés une grande quantité d'eau pour teindre les tissus en utilisant un cocktail de produit chimique comme les métaux lourds et les sels comme agent de fixation, des polymères pour augmenter leur résistance mécanique. Cependant, l'inconvénient majeur de ces procédés de teinture est qu'une grande partie des colorants vont se retrouver à la fin du traitement dans l'eau à cause de leur faible degré de fixation sur la surface à teindre, provoquant de ce fait un risque pour l'homme et l'environnement.

**Référence bibliographique**

- [1] Catherine Ayrat (2009) Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France, 186 pages.
- [2] Ndounla j (2013) Disinfection of Drinking Water by Helio-Photocatalytic Process in Sahelian Zone: Chemical, Physical and Technological Aspects, EPFL.
- [3] Atheba P, Robert D, Trokourey A, Bamba D, Weber JV (2009) Design and study of a cost-effective solar photoreactor for pesticide removal from water. *Water Sci. Technol.* 60: 2187-93.
- [4] Irina IS, Romen B (2008) Wastewater Characteristics In Textile Finishing Mills. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2008, Vol.(7): 859-864.
- [5] Berçot P, Mountassir Y, Benyaich A, Rezrazi M, Gebrati L (2013) Wastewater effluent characteristics from Moroccan textile industry. *Water science and technology* 12:2791-2799.
- [6] Moore JA (1975) Chimie organique moderne, travaux pratiques. Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON.
- [7] BTTG (British Textile Technology Group) (1999) Textile Processing Techniques Manchester, UK Report 3.
- [8] Correia VM, Stephenson T, Judd SJ (1994) Characterisation of textile wastewaters – A review. *Environ. Technol.*, 15: 917- 929.
- [9] Tomasino C (1992) Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing, Department of Textile Engineering, Chemistry & Science College of Textiles, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA.
- [10] UNIDO & Ministry of International Trade and Industry Japan (1992) Handy Manual Textile Industry - Output of a Seminar on Energy Conservation in Textile Industry, Organised by The Energy Conservation Center (ECC) Japan, Malaysia & Indonesia.
- [11] Al-Degs YS, Khraishen MAM, Allen SJ, Ahmad MN (2000) Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res* 34:927–935.
- [12] Laursen SE, Hansen J, Bagh J, Jensen OK, Weither I (1997) Environmental Assessment of Textiles – Life cycle screening of textiles containing cotton, wool, viscose, polyester or acrylic fibres, Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.

- [13] Abdelhakim H, Rachid G (2017) Environmental Context of the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of Batna (Algeria). *Int J Waste Resour* 7: 274. doi: 10.4172/2252-5211.1000274.
- [14] Desoille H, Scherrer J, Truhauter R (1987) Précis de médecine du travail. 5ème Edition Masson, 838-845.
- [15] Abouzaid A (2001) Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc.
- [16] Hansser L (1984) Tartrazine on trial. *Fd. Chem. Toxicol.* 22:1019-1026.
- [17] Suzuki CKI (1993) Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 421-434.
- [18] Mathur N, Bhatnagar P, Bakre P (2003) Assessing mutagenicity of textile dyes from Pali(Rajasthan) using Ames bioassay. *Appl Ecol Environ Res* 4(1):111–118.
- [19] Nilsson R, Rolf N, Urban W, Birgitta M, Lars B (1993) Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. *British Journal of Industrial Medicine*, 50:65-70.
- [20] Oliveira C, Ana MF, Mafia ST, Gonçaves, Elisa MM, Pinto , Paula MSP, Maria JRP (1999) Queiroz Photochemical Treatment Of Solutions Of Azo Dyes Containing TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, Vol. (39): 781-786.
- [21] Han R, Ding D, Xu Y, Zou W, Wang Y, Li Y, Zou L (2008) Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol*, Vol 99: 2938–2946.
- [22] Norseth T (1981) The carcinogenicity of chromium. *Environ. Health prespect*, 15: 255-270.
- [23] Rosenberg N, Rousselin X, Gervais P (1988) Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, *Documents pour le Médecin du Travail*, 34: 111-114.
- [24] Ibrahim MB, Poonam N, Datel S and Roger M 1996 Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*. 58: 217-227.
- [25] Howard LN (1986) textile fibers, dyes, finishes, and processes University of California, Davis Davis.
- [26] Bisschops I, Spanjers H (2003) Literature Review On Textile Wastewater Characterisation. *Environmental Technology*, (24):1399-1411.
- [27] Glibert PM (2014) Harmful Algal Blooms in Asia: an insidious and escalating water pollution phenomenon with effects on ecological and human health. *ASIANetwork Exchange: A Journal for Asian Studies in the Liberal Arts*, 21: 52-68.

[28] Pinheiro HM, Wouter D, Cliona ON, Freda RH (1988) Anaerobic Treatment of Textile Effluents: Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 73: 323-335.

[29] Gaujous D (1998) *La pollution des milieux aquatiques ; aide-mémoire 2è Edition*, Paris.

[30] Ryu YK, Kim KL, Lee CH (2000) Adsorption and Desorption of n-Hexane, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene on an Activated Carbon Fiber from Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem.* 39, 2510 – 2518.

[31] Tay JH, Chen XG, Jeyaseelan S, GrahamN (2001) Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere* 44:45 – 51.

[32] *Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire*, 2009. Décret n° 09-209 du 28 JoumadaEthania 1430 correspondant au 11 Juin 2009 relative à l'eau définissant les valeurs limites des rejets industriels.

## *Chapitre II Procédés de traitement des effluents textiles*

### **II-1 Introduction**

Différents procédés de traitement des eaux peuvent être utilisés pour l'épuration des eaux, dans cette partie nous allons voir ces différentes méthodes qui sont regroupés en trois classes (chimique, biologique, physique). De plus, nous allons détailler les procédés physiques et plus précisément le procédé d'adsorption. Etant donné que le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans ce domaine nous allons parler de sa production, ses caractéristiques, en passant par son mode d'activation ainsi que l'influence du précurseur utilisé. Nous passerons aussi par les méthodes utilisées pour la régénération du charbon actif épuisé (chargé en polluant) une fois l'adsorption terminée.

### **II-2 Epuration des effluents textiles**

L'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau est un domaine d'importance croissante depuis quelques années, car l'eau est une ressource vitale et fragile ce qui impose sa valorisation ainsi que sa protection.

Le traitement des rejets textiles se compose d'une chaîne de traitement pouvant éliminer différents polluants par étapes successive. Le traitement primaire consiste à éliminer les polluants insolubles (déchets plastique, caillot) par des opérations de dégrillage et dessablage assurant ainsi une séparation solide liquide, quant au traitement secondaire il sera consacré uniquement à la dépollution et épuration des rejets.

Durant ces dernières années, différents procédés ont été utilisés pour éliminer les colorants, ces techniques sont classées en trois catégories à savoir biologique, chimique et physique.

#### **II-2-1 Traitement biologique**

Le procédé de traitement biologique est très utile pour la dégradation des contaminants à cause de sa faible consommation énergétique, un minimum d'usage de produits chimiques. Ils comprennent notamment les procédés aérobies et anaérobies où la plupart des composés organiques pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre sont détruits ; on parle de minéralisation dans la plupart des cas lorsque la matière organique se transforme en dioxyde de carbone et en eau. Le principe du traitement biologique repose sur la conversion des composés organiques en substance non toxique par différents microorganismes (boue activée, lit bactérien).

### II-2-1-1 Traitement aérobie

Dans le traitement aérobie les polluants sont décomposés par certain type de bactérie dite aérobie ainsi que d'autre microorganismes contenus dans une boue activée, transformant de ce fait les polluants organiques en dioxyde de carbone, à la fin du traitement la boue est séparée du liquide épuré par sédimentation dans un décanteur pour être recycler. Cette méthode peut être utilisée pour un grand nombre de polluants organiques [1]. Cependant la présence de certains types de colorants azoïques, colorants acides, colorants réactifs sont résistant à ce type de traitement, car les bactéries n'arrivent pas à rompre la liaison azoïque de ces derniers [2], mais malgré cela on peut observer une diminution de la concentration du polluant due essentiellement à la biosorption des colorants sur les boues et non pas à leur dégradation.

### II-2-1-2 Traitement anaérobie

La décomposition anaérobie s'effectue en absence d'oxygène transformant la matière organique en dioxyde de carbone, de l'eau et du méthane qui peut être utilisée à des fins énergétiques (source de chaleur). Ce type de traitement est très bien adapté pour les colorants azoïques, car ils entraînent la rupture de la liaison azoïque [3]. Des recherches ont été effectuées sur la dégradation des colorants de type anthraquinone et phtalocyanine par combinaison du traitement aérobie et anaérobie conduisant à un pourcentage de dégradation égale à 87% pour une durée de deux jours d'incubation pour le colorant anthraquinone, tandis qu'une décoloration partielle a été observée avec les colorants phtalocyanine à cause de leur stabilité chimique et leur résistance à la biotransformation dans ces conditions opératoires [4]. Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne causant la destruction des microorganismes, par exemple, les phénols peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées des 400 mg. L<sup>-1</sup> [5, 6], mais aussi la présence de métaux lourds, nitrate, phosphate, sulfate a une action inhibitrice sur l'efficacité de la méthode [7].

### II-2-2 Traitement chimique

Il existe plusieurs procédés chimiques qui ont été développés pour lutter contre la pollution des eaux parmi lesquelles on peut citer

#### II-2-2-1 Procédés d'oxydation

Les procédés d'oxydation classique sont utilisés pour des effluents contenant des polluants organiques à cause de leur mise en œuvre facile, les polluants sont éliminés en présence de puissant oxydant tels que l'ozone (O<sub>3</sub>), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

Dans le cas des colorants l'utilisation de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène permet d'obtenir des sous-produits moins toxiques, dégradables par les microorganismes, ils peuvent aussi être utilisés en complément avec le charbon actif et la nanofiltration [8]. Quant à l'oxydation par l'hypochlorite de sodium, celle-ci présente des effets négatifs, car la dégradation de certains colorants conduirait à la formation d'amines aromatique et des sous-produits de la chloration composée cancérigènes.

### II-2-2-2 Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée sont l'ensemble des méthodes qui cherchent à éliminer les polluants organiques en les minéralisant, c'est-à-dire obtenir à la fin du traitement du CO<sub>2</sub> et de l'eau ainsi que des minéraux à partir des constituants présents dans le polluant [9]. Cette oxydation repose sur le principe de la génération des espèces oxydantes (OH<sup>\*</sup>), O<sub>2</sub><sup>-</sup> car leur pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants classiques, ils sont aussi caractérisés par une durée de vie de 10<sup>-9</sup> seconde et par leur non-sélectivité [10]. Ces radicaux sont générés par différents procédés de nature variée en présence ou non d'un rayonnement. Parmi les méthodes utilisées en vue d'éliminer les polluants biorécalcitrants dans l'eau il y a :

### II-2-2-3 Procédé Fenton

Le traitement des eaux par la méthode de Fenton se fait en présence de peroxyde d'hydrogène activé avec des sels ferreux générant de ce fait de radicaux OH<sup>\*</sup> responsable de l'élimination des polluants organiques. C'est une méthode très efficace pour la dégradation des colorants [11], ou l'efficacité du procédé est étroitement liée au pH de la solution, dont les valeurs optimales sont comprises entre 2 et 4, ainsi qu'aux proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et fer [12].

La réaction principale, impliquée dans le procédé de Fenton est la suivante :



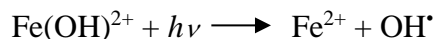
Mais cette méthode présente certaines limites d'où la nécessité de travailler à des pH acides afin de limiter la précipitation du fer(III), celui-ci s'hydrolyse avec le peroxyde d'hydrogène pour donner Fe(OH)<sub>3</sub> (entre pH 2,5 et 5 environ) [13].

La production d'un précipité composé d'hydroxyle de fer, difficulté à récupérer le catalyseur ou à le régénérer et les effluents traités sont susceptibles de contenir les résidus de ces réactifs ou de leurs produits de dégradation sont parmi les principaux inconvénients de ce procédé.

### II-2-2-4 Procédé photo Fenton

Le principe du Fenton consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux pour générer des radicaux hydroxyles, mais en présence de rayonnement

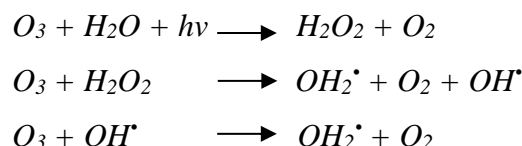
UV (procédé photo Fenton) la régénération des ions  $\text{Fe}^{2+}$  transformer en  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  au cours du procédé est rendue possible selon cette réaction :



Ces ions  $\text{Fe}^{2+}$  générés vont réagir de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux. Cette méthode a donné de bons résultats pour la dégradation de certains polluants telle que les pesticides sous rayonnement UV artificiel [14]. Son efficacité vis-à-vis des colorants a aussi été démontrée, en effet le traitement par photo-fenton a permis de dégrader 95% des colorants azoïques et réactifs en 50 minutes tandis que le Fenton atteint un pourcentage d'élimination de 75 % pour un même temps de contact [15].

### II-2-2-5 Ozonation couplée à UV

L'ozonation est considérée comme la technique la plus utilisée pour le traitement des eaux dans le but de décolorer les effluents, la méthode repose sur l'utilisation de l'ozone comme alternative au chlore, car celle-ci est plus efficace pour la désinfection et ne génère pas de sous-produits toxiques, qui sont très efficaces pour l'élimination des polluants organiques et microbiologiques. L'utilisation du rayonnement UV ( $\lambda < 300 \text{ nm}$ ) en présence d'ozone va générer du peroxyde d'hydrogène qui va à son tour donner des radicaux hydroxyles [16] suivant les réactions suivantes :

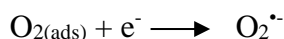


Ce couplage a donné d'excellents résultats pour le traitement des pesticides [17, 18] ainsi que les colorants [19]. Mais le fait que le procédé a besoin d'une grande quantité d'énergie pour alimenter les lampes UV limite son utilisation. De plus, une petite partie du peroxyde d'hydrogène est transformée en radicaux hydroxyles à cause du coefficient d'extinction molaire de l'ozone ( $\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) favorisant la production du peroxyde d'hydrogène [20].

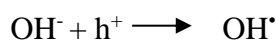
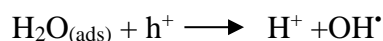
### II-2-2-6 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée qui permet de dégrader une multitude de composés non biodégradables par exemple (colorants, hydrocarbure aromatique, organohalogénés...), elle peut entraîner dans certains cas une minéralisation totale des polluants organiques [21].

Le principe de la photocatalyse hétérogène consiste à utiliser un matériau semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) irradié par un rayonnement artificiel, dans la plupart des cas un rayonnement UV où celui-ci sera excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite. Cette photoexcitation va mener à la libération des électrons situés dans la bande de valence vers la bande de conduction induisant ainsi une réaction qui va mener à la génération des espèces oxydantes très réactives :



Lors de cette transition d'électron des lacunes électroniques sont créées appelées trous et qui sont notés  $h^+$  conduisant aussi à la génération des radicaux hydroxyles et par la réaction suivante :



Les catalyseurs actuels ne permettent d'exploiter que le rayonnement UV, mais de nombreux travaux se sont orientés vers utilisation de nouveaux catalyseurs permettant d'exploiter la photocatalyse dans le domaine du visible [22], car celui-ci constitue 40 % du spectre solaire contrairement au rayonnement UV qui constitue que 5%, développant ainsi de nouveaux procédés peu énergivores permettant l'utilisation du rayonnement solaire comme source d'irradiation. Ceci est rendu possible en dopants des semi-conducteurs avec d'autres éléments, l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  dopé par l'oxyde de fer à mener à la dégradation totale du bleu de méthylène en 35 min sous lumière visible alors qu'en absence d'oxyde de fer le catalyseur a permis la dégradation de 50% du polluant [23].

### II-1-3 Le traitement physique

Les méthodes de traitement physique sont des techniques séparatives permettant de séparer les solides en suspension et les polluants organiques de l'eau parmi ces méthodes on peut citer :

#### II-1-3-1 Coagulation floculation

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Cette méthode est utilisée lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace [24]. Ces matières en suspension portent une charge négative ce qui engendre leur répulsion les empêchant de former une masse importante appelée floccs ayant la capacité de décanter sous l'effet de son poids. La seule façon de les éliminer et d'ajouter un coagulant au milieu, les plus utilisés étant les chlorures ferriques ( $\text{FeCl}_3$ ), aluminat de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ) qui vont déstabiliser ces particules chargées

négalement en les neutralisant permettant leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation. D'autres flocculants peuvent être utilisés comme la silice activée ( $\text{SiO}_2$ ) ou les polyélectrolytes pour alourdir les flocons et donner de la résistance aux flocons [25]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'élimination des colorants textiles par coagulation, où la dose du coagulant, le pH et la structure chimique du colorant ont une grande influence sur l'épuration de l'eau ainsi une décoloration complète a été obtenue, en utilisant une combinaison de polychlorure d'aluminium et de flocculant naturel dans le but de réduire la génération des boues [1].

### II-1-3-2 Procédé membranaire

Lors de la séparation membranaire, les matières en suspension, les colloïdes et les bactéries sont éliminés au moyen d'une membrane constituée d'une couche mince de dix à quelques centaines de microns d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif des substances [26]. Cette séparation s'effectue sous l'action d'une force motrice de transfert qui peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induite par un gradient, concentration, de pression et/ou encore de température [27]. En fonction des dimensions de la membrane le procédé de séparation membranaire peut englober plusieurs méthodes de filtration allant de la microfiltration diamètre compris entre 1- 0,1  $\mu\text{m}$ , l'ultrafiltration 0,1- 0,01  $\mu\text{m}$  jusqu'à la nanofiltration 0,01- 0,001  $\mu\text{m}$  est l'osmose inverse 0,0001  $\mu\text{m}$ . Ils peuvent être utilisés en combinaison avec d'autres procédés comme les procédés biologiques donnant naissance au réacteur à biomembrane [25] ou avec des membranes (post séparation membranaire) afin de réduire le risque de colmatage. Au fil du temps la formation d'encrassement ou de colmatage s'accompagne souvent avec cette technique, ces dépôts peuvent être constitués de carbonate de calcium, sulfate de calcium, silice, bactéries ou déchets biologiques. Ce colmatage peut aller jusqu'à l'obstruction des pores réduisant sa perméabilité et sa sélectivité [25]. Un nettoyage chimique peut résoudre ce problème grâce à l'utilisation de certains acides ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou de base  $\text{NaOH}$  à une température supérieure à  $60^\circ\text{C}$  engendrant de ce fait un rejet qui va falloir traiter par la suite [25], et dans certain cas on utilise même des tensioactifs ou l'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ).

De nombreux chercheurs ont appliqué cette méthode par différentes façons, où dans la plupart des cas la nanofiltration a été utilisée pour la récupération des déchets solides avec une réduction en colorant de 99,8% [28], d'autre ont aussi utilisé la nanofiltration pour l'élimination de cinq colorants d'un effluent textile dans le but de réutiliser l'eau traitée dans le procédé de teinture avec un taux de rétention des colorants de 97% [29]. Une approche combinant l'adsorption et la nanofiltration a été aussi étudiée pour traiter un effluent issu de l'industrie textile composée d'un mélange de colorants réactifs avec des taux de décoloration de l'ordre de 83 - 92% [30].

L'application de la filtration à sable et la microfiltration comme préfiltration à la nanofiltration sont aussi une approche intéressante qui a donné de bons résultats et a permis la réutilisation des eaux traitées dans le procédé textile [25].

Le résultat du couplage d'un procédé biologique avec une séparation membranaire (nano ou microfiltration) a aussi attiré l'attention des chercheurs, cette combinaison a permis la séparation de matière en suspension, colorants, huile, bactéries et virus [25] offrant la possibilité d'utiliser des concentrations en biomasse plus élevées allant de 20 jusqu'à 30 g/L, contrairement aux procédés conventionnels où on est limité à 5g/L à cause des problèmes de décantation des floes concentrés [63].

### II-1-3-3 Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est une méthode très utilisée au niveau de l'industrie dans le domaine de la dépollution des eaux du fait de sa simplicité. Parmi les adsorbants les plus utilisés il y'a les zéolites, gel de silice, alumines activées et le charbon actif (CA) [32]. Celui-ci est particulièrement utilisé, car il est non sélectif, hydrophobe et son coût qui est relativement bas fait de lui un matériau très utilisé dans les procédés de dépollution de l'eau [32].

Selon les prévisions de la société *Transparency Market Research*, la production du CA continue de croître au cours des prochaines années, à cause des demandes plus croissantes dans le secteur de la dépollution de l'eau [33], car il présente un grand intérêt pour l'élimination des polluants grâce à ses propriétés physicochimiques particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale) et à la simplicité de son utilisation.

## II-2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui se traduit par l'existence de deux types d'interfaces selon la nature des deux phases voisines :

Gaz/solide, liquide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

En plus le terme de (surface) doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Plus précisément l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscible (liquide/solide) ou (gaz/solide). On parlera donc du couple (adsorbat/adsorbant), le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat. C'est ainsi qu'on peut aussi la définir comme étant une opération de séparation des mélanges. Celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase

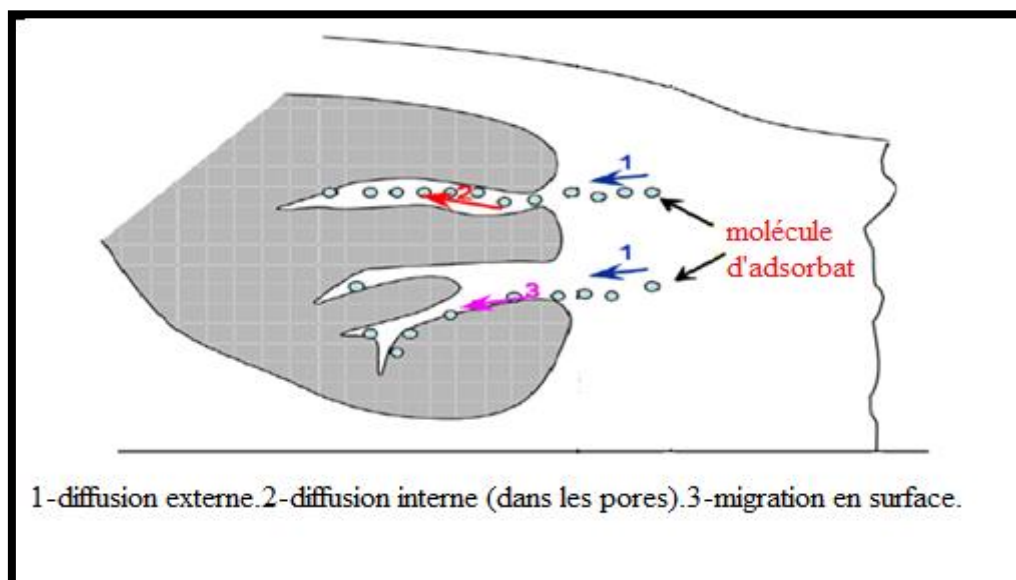
gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment se nomme la désorption.

La nature des forces, qui retient la molécule adsorbée à la surface du solide, amène à distinguer deux formes d'adsorption :

Le premier type est l'adsorption physique ou physisorption, celui-ci nous intéresse au premier lieu, car c'est un phénomène réversible, il est dû à l'existence des forces d'attraction intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "**Van Der-Waals**" et les forces d'interactions électrostatiques. Ces forces mises en jeu peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol [34]; l'utilisation d'adsorption physique facilite la désorption (ou régénération) de l'adsorbant; cela permet d'utiliser l'adsorbant de manière cyclique (une phase d'adsorption et une phase de désorption), on parle alors d'adsorption en cycle. Le deuxième type d'adsorption est appelé adsorption chimique ou chimisorption, due à une liaison chimique forte de type covalente (nettement supérieures aux forces de Van Der Waals) avec partage d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées avec une énergie d'adsorption supérieure à 40 kJ/mol [34] ce qui rend le processus moins réversible [35].

À chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- 1) **Diffusion externe** ou transfert extra granulaire de la matière : elle correspond au transfert du soluté (adsorbat) à travers le film fluide vers la surface extérieure des grains.
- 2) **Diffusion interne** ou transfert intra granulaire de la matière : elle correspond au transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs donc les particules de fluide (soluté) pénètrent dans les pores.
- 3) **Diffusion de surface** : elle correspond à la réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure. II.1** Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide.

À l'issue de ces étapes, l'espèce chimique à éliminer atteint le site d'adsorption où elle sera retenue. Cette rétention va dépendre de la nature des forces de liaisons mise en place (physisorption ou chimisorption).

### **II-2-1 Charbon actif**

Le charbon actif (CA) est l'adsorbent le plus utilisé industriellement il sert à la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la purification d'eau et l'élimination d'odeur. Il peut être obtenu à partir de tout matériau contenant du carbone tel que la houille, le bois, la coque de noix de coco, ainsi que l'utilisation de sous-produits industriels comme les résidus de fabrication de café, déchet agricole considéré comme une démarche développement durable et valorisation [37]. La transformation de ces matières premières en CA passe par deux étapes : la carbonisation et l'activation.

#### **II-2-1-1 Carbonisation**

La première étape consiste à éliminer les espèces autres que le carbone contenu dans le matériau de base par décomposition thermique, elle s'effectue à des températures comprises dans un intervalle de 600 à 800 °C sous un courant continu de gaz inerte.

Le matériau obtenu en fin de traitement a une structure poreuse limitée avec une surface spécifique pouvant atteindre des valeurs de 10 m<sup>2</sup>/g, d'où la nécessité de la deuxième étape d'activation qui va servir à étendre la structure poreuse du matériau obtenue.

#### **II-2-1-2 Activation**

Dans cette étape la structure poreuse du matériau obtenue après carbonisation va être développée en éliminant les goudrons pour dégager un réseau des pores tout en créant des fonctions de surface qui sont responsable à des interactions entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Cette activation peut être physique ou chimique.

#### **II-2-1-3 Activation physique**

Elle est réalisée en présence d'un gaz faiblement oxydant, air, vapeur d'eau, dioxyde de carbone, et dans certains cas un mélange de ces gaz [38] à des températures très élevées comprise entre 800 et 1000 °C. La structure poreuse du charbon obtenu peut différer en fonction du gaz utilisé lors de son activation [39], à titre d'exemple l'utilisation du dioxyde de carbone comme gaz oxydant, agit beaucoup plus sur les micropores, tandis que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [40]. La température de gazéification joue aussi un rôle important dans le développement de la porosité. Certains résultats [41] ont montré que pour de basses températures le développement

de la microporosité est prédominant par rapport à la mésoporosité alors que pour de hautes températures le charbon actif obtenu à des mésopores plus larges, mais l'inconvénient majeur de cette méthode est le fait qu'elle entraîne une perte de masse importante (environ 80% de la masse initiale) ainsi qu'une perte de flexibilité et de résistance [42].

#### II-2-1-4 Activation chimique

Pour limiter la perte de masse et de résistance liée à la méthode de l'activation physique, une méthode alternative est utilisée appelée activation chimique. Celle-ci s'effectue sous atmosphère inerte pour des températures comprises entre 400 °C et 600 °C, une fois le matériau imprégné avec des agents activant tel que des acides ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) [43, 44], des sels ( $FeCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ) [45], et des bases ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) [46].

Ces agents vont servir d'agent déshydratant ou d'agent oxydant et peuvent améliorer le développement de la structure poreuse. Le degré d'imprégnation du matériau définit la structure poreuse finale et le charbon actif est obtenu en une seule étape ; mais la structure poreuse finale va dépendre de plusieurs facteurs comme la nature de la matière première (précurseur), les conditions de l'activation (temps de contact, concentration de l'agent activant) et la méthode d'activation, car les propriétés physico-chimiques d'un charbon actif peuvent varier pour un même précurseur.

Grâce aux travaux établis qui ont porté sur l'étude comparative entre les deux voies d'activation, il a été trouvé que l'activation physique génère plus de mésopores. Cependant, avec l'activation chimique on obtient des surfaces spécifiques plus importantes et plus de microporeuses. Aussi, l'activation chimique crée beaucoup plus de fonctions de surface [47], mais le plus grand atout de l'activation chimique réside dans le fait qu'on peut produire des CA en une seule étape de synthèse. Contrairement à l'activation physique qui passe par une série de deux étapes très énergivores, nous permettent de faire des économies en termes d'énergie. C'est donc cette voie de synthèse qui a été développée dans la présente étude et qui sera présentée dans la suite de ce manuscrit.

#### II-2-4 Propriétés du charbon actif

Un charbon actif peut être caractérisé par un certain nombre de paramètres :

- Le volume poreux et la taille des pores
- La surface spécifique
- Fonction de surface
- Point isoélectrique

##### II-2-4-1 Volume poreux et taille des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'adsorbat, l'adsorption de ce composé ne se fera pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

D'après la classification de l'IUPAC [48] (union internationale de la chimie pure et appliquée) on définit trois types de porosité :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés microspores (ou nanopores)

Lors du phénomène d'adsorption, ce sont les microspores et mésopores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores vont servir dans le processus de transport des molécules jusqu'à la structure interne [49].

### II-2-4-2 Surface spécifique

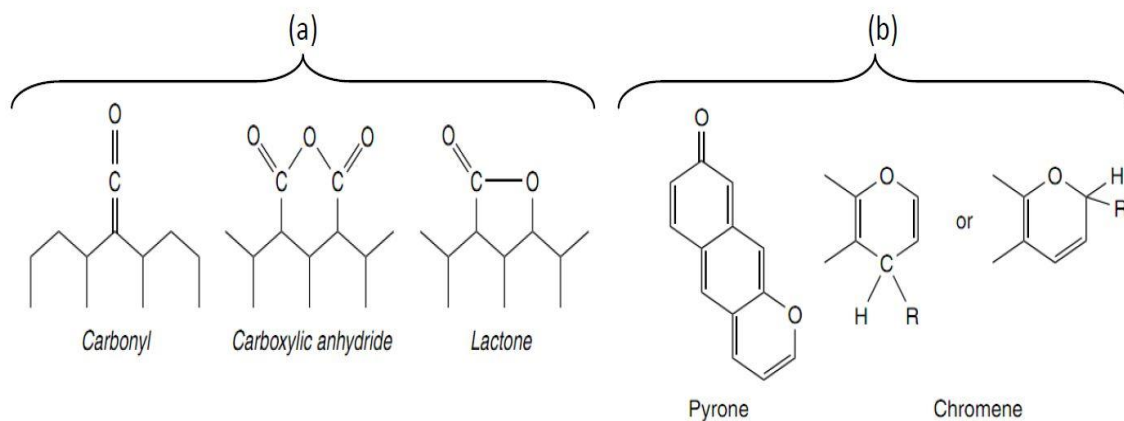
La surface spécifique est décrite comme étant la surface totale par unité de masse de produit accessible aux atomes et aux molécules, les charbons actifs sont connus pour avoir une surface spécifique élevée de 800 à 2500 m<sup>2</sup>/g [37] du fait de la structure microporeuse du charbon qui est développée et confèrent au charbon des capacités d'adsorption élevée pour de multiples espèces chimiques [50]. Elle peut être calculée par la méthode (B.E.T) Brunauer, Emmett et Teller qui se base sur la mesure de la quantité d'azote adsorbé à basse température 77 ° K, en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules et en connaissant la surface de la molécule d'azote (16.2 Å), on peut en déduire la surface spécifique.

### II-2-4-3 Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation où se forment les fonctions oxydées à la surface des charbons [51]. La capacité d'adsorption des charbons actifs dépend de la porosité ainsi que de la chimie de surface [52]. C'est pour cela que suivant la charge du polluant, les fonctions de surface auront un rôle important à jouer lors de la fixation de l'adsorbat. D'où, les molécules ayant une charge négative seront plus favorables aux fonctions de surface basiques et les molécules ayant une charge positive seront plus favorable aux fonctions de surface acide. Ces fonctions sont déterminées par la méthode de Boehm qui permet de quantifier les deux principaux groupements de l'adsorbant désiré à savoir acides et basique.

#### II-2-4-3-1 Groupements acides

Les fonctions acides les plus rencontrées à la surface d'un charbon actif sont des groupements comme les carboxyles, les hydroxyles, les quinones, lactone et phénol **Fig. II.2**. Ils ont la particularité de rendre la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par la formation de liaison hydrogène [37].



**Figure. II.2** Fonctions de surfaces des charbons actifs  
(a) fonctions acides (b) fonctions basiques [53].

### II-2-4-3-2 Groupements basiques

Les groupements basiques sont associés à des groupements oxygénés de surface, tels que les éthers, carbonyles, les pyrones et chromène [54] Fig. II.2. Néanmoins, certains auteurs s'accordent à dire que la présence de régions riches en électrons  $\pi$  à l'intérieure des couches de graphène jouerait le rôle de base de Lewis en acceptant des protons [55].

### II-2-4-4 Le point de charge nul ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ )

Les propriétés de surface du charbon influencent la charge de surface, elle est mesurée par une méthode chimique, qui donne une idée sur la charge totale du solide. Cette méthode se base sur la mesure du pH de l'interface solide/solution, pour lequel la charge totale de surface s'annule, décrit comme étant le pH au point de charge nulle (PZC point of zero charge en anglais). Ce paramètre est très important, car il nous renseigne sur la nature de la charge prédominante à la surface du solide, car pour des pH supérieurs au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , la surface de l'adsorbant sera chargée négativement, mais pour des pH inférieurs au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , le solide sera chargé positivement.

### II-2-5 Régénération du charbon actif

Malgré les nombreux points forts de l'utilisation du charbon actif comme procédé pour l'élimination des polluants organiques, on se contente de déplacer la pollution d'un milieu à un autre ce qui fait que à la fin on se retrouve avec un matériau saturé en polluant organique ayant peu d'utilité. D'où, la nécessité de l'étape de régénération, cette régénération va consister à la destruction des polluants retenus sur l'adsorbant saturé, dans le but de le rendre réutilisable un certain nombre de fois possible. Pour cela, il existe trois voies de régénération des charbons actifs.

#### II-2-5-1 Régénération physique

La régénération par voie physique se base sur l'utilisation de haute température pour oxyder les polluants adsorbés en utilisant de la vapeur d'eau [56, 57], ou bien en présence d'air où la température

peut atteindre 800°C permettant l'oxydation des polluants organiques, rendant la surface du charbon actif de nouveau accessible et réutilisable. Cette méthode est l'une des plus efficaces, mais le fait d'utiliser de grande température provoque les problèmes suivants :

- Une combustion partielle du matériau avec des pertes de masse de 5-15% [58].
- Au fil du temps l'adsorbant perd de ses propriétés d'adsorption [59]
- Une partie du polluant ne va pas se dégrader, mais se désorber pour rester dans l'atmosphère avec le gaz utilisé pour le chauffage (Air, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) [60]

Sans oublier le coût énergétique de la technique qui est équivalent à 40 % du coût de la production initiale du charbon actif [61]. D'où l'utilisation d'une nouvelle approche par certains chercheurs, portant sur l'imprégnation du CA avec des oxydes métalliques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pour une régénération oxydative catalytique destinée à réduire la température de dégradation des polluants organiques pour un intervalle compris entre 240 -300 ° C et avoir un certain gain en énergie [62]. Cette approche a été efficace pour les charbons actifs saturés en phénol, où l'adsorbant a été régénéré 10 fois, mais elle est moins efficace pour des CA saturés avec d'autres polluants tels que p-chlorophénol [63].

### II-2-5-2 Régénération biologique

La régénération par voie biologique est une technique qui a recours aux microorganismes pour dégrader les polluants organiques adsorbés dans le CA. Les microorganismes seront incorporés au CA pour former un biofilm et intervenir une fois l'adsorbant saturé. Le fait de combiner l'adsorption et la biodégradation est une très bonne idée, car la surface CA offre une protection pour les microorganismes contre certaines substances pouvant inhiber leur activité biologique [64]. L'intégration de boues activées dans le CA va permettre l'attachement des bactéries dans les micros et macros pores et la formation d'un biofilm afin de mettre les polluants adsorbés en contact intime avec les enzymes générées par les bactéries pour dégrader les polluants [65].

Selon certains chercheurs [66], la biorégénération se fait soit par une désorption du polluant vers la phase liquide, puis une dégradation par les microorganismes [67] ; soit elle se fait à l'intérieur des macropores et mésopores et dans la phase liquide en même temps grâce à une enzyme générée par les microorganismes [68].

Le premier inconvénient de cette méthode est dû à la diminution de la capacité d'adsorption du CA due à la présence du film biologique formé dans les mésos et macros pores, réduisant sa surface spécifique. La deuxième des choses à prendre en considération est que la biodégradation est un phénomène très lent qui nécessite un milieu nutritif pour la culture des bactéries.

### II-2-5-3 Régénération chimique

L'approche la plus simple de la régénération chimique consiste à utiliser des solvants organiques afin d'extraire le polluant adsorbé, car la plupart des polluants ont une bonne solubilité pour ces solvants organiques ; les plus souvent utilisés sont les alcools, les acides carboxyliques et le benzène, mais leur caractère toxique vient s'ajouter à la présence des polluants organiques désorbés limitant l'utilisation de cette méthode [69, 70].

Une autre approche de la régénération chimique, est l'utilisation des procédés d'oxydation avancée, où l'élimination du polluant de l'adsorbant saturé, va se faire en présence des réactifs à fort pouvoir d'oxydation comme l'ozone. Cette méthode a permis une régénération d'un CA saturé en phénol et l'adsorbant a été recyclé 3 fois de suite avec une baisse de rendement au bout du 3<sup>ème</sup> cycle de 11%. Mais, la courte durée de vie de l'ozone rend sa production obligatoire sur site et les réactions d'oxydation vont provoquer un changement des sites actifs de l'adsorbant limitant ses performances et son utilisation [71].

L'utilisation du réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour générer des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  en présence d'un adsorbant saturé en polluant organique [71], est aussi une bonne approche. Cependant, les résidus de ces réactifs peuvent toujours rester dans l'eau à la fin du traitement d'où la nécessité d'un autre traitement.

L'utilisation de la photocatalyse hétérogène est aussi une approche intéressante, car aucune substance chimique n'est ajoutée et la consommation énergétique est très faible. Elle peut se faire avec l'utilisation des éluants (solvant qui permet de mettre en solution un composé à adsorber). Ensuite, le dégrader via une solution hydrosol ( $\text{HNO}_3 + \text{TiO}_2$ ) par photocatalyse. Cette méthode est très efficace, mais elle reste restreinte à certains types de colorants comme les colorants basiques.

En effet, la régénération des grains de boue par l'éluant  $\text{TiO}_2$  hydrosol a permis de récupérer 50 et 70% de sa capacité d'adsorption pour le Méthyl orange et Cristal Violet respectivement après quatre cycles [72]. L'autre méthode consiste à greffer un catalyseur sur un adsorbant dans le but le régénérer par une photodégradation du polluant. Beaucoup d'études ont montré que le couplage  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  pour l'élimination du phénol avec le CA a permis de garder 80% des performances du CA après trois cycles [73], d'autres adsorbants tels que la chitosane a été régénérée par le  $\text{TiO}_2$  pour l'élimination du colorant Acid Red 14. Cette méthode a permis de recycler l'adsorbant cinq fois tout en gardant un pourcentage d'élimination de 80% [74]. En plus l'utilisation de la photocatalyse sous irradiation solaire rendrait cette voie beaucoup plus attractive. C'est donc cette méthode de régénération qui sera abordée pour l'adsorbant utilisé dans notre étude et qui portera sur la détermination de la possibilité de greffage d'un catalyseur capable de dégrader les colorants utilisés comme polluants sous lumière visible pour prolonger sa durée de vie.

Grâce à sa grande surface spécifique, le CA possède un large spectre d'utilisation incluant les traitements d'eau et d'air et récupération des solvants organiques. Celui-ci est très utilisé pour le

traitement des effluents textile chargé en colorants et il s'est avéré très utile [37]. Mais, l'utilisation de cette technique pour le traitement des eaux reste limitée, car la plupart de ces CA sont des adsorbants qui ont un grand volume microporeux (taille inférieure à 2 nm), ce qui rend le matériau peu efficace pour l'élimination des colorants à haut poids moléculaire [75]. Comme, ce type de polluant ne diffuse pas très bien à travers les pores. Pour atteindre les fonctions de surface responsable à son élimination [76], un autre facteur qui limite l'utilisation du CA est le coût très élevé de sa régénération, où dans la plupart des cas, est non rentable du point de vue énergétique (température de régénération est de l'ordre de 800°C ainsi que le coût d'activation), efficacité (destruction des sites actifs responsable de l'élimination du polluant sous l'effet de la température élevée).

Ceci a conduit à la recherche de nouveaux matériaux ayant les caractéristiques suivantes :

- Une bonne capacité de rétention.
- Une bonne stabilité thermique et mécanique.
- Un matériau abondant dans la nature.
- Une synthèse moins coûteuse par rapport à celle des charbons actifs.
- Une possibilité de régénération facile et faisable pour une durée de vie plus importante.

Pour cela on a choisi d'utiliser comme adsorbant une plante aquatique connue sous le nom de *Lemna Minor* (L. M) un matériau biologique très abondant dans les lacs et les étangs, afin de tester sa capacité d'adsorption vis-à-vis des deux colorants azoïque Ecarlate Solophényl et Vert Cibacron.

### II-3 Conclusion

Dans cette partie nous avons vu qu'il existe différentes méthodes de traitement des eaux pour l'élimination de la matière organique, ces procédés sont classés en trois types chimique, biologique et physique. Et dans notre étude nous sommes plus concentrés sur les procédés physiques et plus particulièrement sur l'adsorption sur charbon actif étant donné que ce matériau est le plus utilisé dans le monde en raison de son efficacité et un temps de traitement court par rapport aux autres techniques. De plus, nous avons vu qu'il existe plusieurs façons de régénéré ce matériau, car, l'adsorption est un transfert de matière d'une phase a une autre et ces méthodes ont montré que dans la meilleure des situations on pouvait réutiliser le charbon actif que pour trois cycles successif d'où la nécessité d'utiliser un matériau ayant un faible coût combiné avec une méthode plus pratique pour sa régénération.

**Références bibliographique**

- [1] Sani RK, Banerjee UC (1999) decolorization of trphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Tech.*24:433-437.
- [2] Pagga U, Taeger K (1994) development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.* 5:1051-1057.
- [3] Beydili M, pavlostahis SG, Tincher WC (1998) decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. *Water Sci. Technol*, 38:225-232.
- [4] Lee YH, Matthews RD, Pavlostathis SG (2005) anaerobic biodecolorization of textile reactive anthraquinon and phthalocyanine dyebaths under hypersaline conditions. *Water Sci. Technol.*, 52:377-383
- [5] Barrios-Martinez A, Barbot E, Marrot B, Moulin P, Roche N (2006) Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science* 281: 288-296.
- [6] Uygur A, Kargl F (2004) Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management* 71: 9-14.
- [7] Osnick JOSEPH (2009) Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 193 pages.
- [8] Linsebigler AL, Lu G, Yates JT (1995) Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95: 735–758.
- [9] Glaze WH, Kang JW, Chapin DH (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone-Science Eng.*, 9: 335–352.
- [10] Janzen EG, Kotake Y, Hinton RD (1991) Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PNB-typespin traps, *Free Radiac. Biol. Med.*, 12:169–173.
- [11] Slokar YM, Lemarechal AM (1998) Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, vol. 37:335-356.
- [12] Filipa AV (2014) vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Génie des Procédés et d'Environnement, 220 pages.
- [13] Feng W, Nansheng D (2000) Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds, a minireview. *Chemosphere*, 41: 1137-114

- [14] Oller I, Gernjak W, Maldonado MI, Pérez-Estrada LA, Sánchez-Pérez JA, Malato S (2006). Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. Hazard. Mater.* 138:507-517.
- [15] Kiran S, Shaukat A, Muhammad A, Shahzad AS (2012) Photo-fenton process: Optimization and decolorization and mineralization of reactive blue 222 dye. *Journal of Environmental Science and Water Resources* 1(11):267–275.
- [16] Zaviska F, Drogui P, Mercier G, Blais JF (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. Des Sci. L'eau*, 22, 535.
- [17] Ikehata K, Naeimeh JN, Mohamed GED (2006) Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, 28:6, 353-414, DOI: 10.1080/01919510600985937.
- [18] Lafi WK, Al-Qodah Z (2006) Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 137: 489–497.
- [19] Hsing HJ, Chiang PC, Chang EE, Chen MY (2007) The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 141: 8–16.
- [20] Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JöE, Hübner U (2018) Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Research*, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042.
- [21] Wang J, Yang J, Li X, Feng B, Wei B, Wang D, Zhai H, Song H (2015) Effect of surfactant on the morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine B, *Powder Technol.*, 286: 269–275.
- [22] Achouri F, Corbel S, Balan L, Mozet K, Girot E, Medjahdi G, Ben Said M, Ghrabi A, Schneider R (2016) Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. *Mater. Des.* 101:309–316.
- [23] Zhou P, Huanhuan W, Rui G, Yifei W, Hongju Z, Yunfei Y(2018) Synthesis of Rectorite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Composites and Their Application for the Removal of Methylene Blue Dye. *Catalysts* 2018, 8, 107.
- [24] Desjardins R (1990) le traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> édition revue et améliorée, Montréal.
- [25] Farida H (2008) Couplage des procédés membrinaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de doctorat. Université Cadi Ayad de Marrakech, Maroc et Institut National de Lorraine, Nancy, France.

- [26] Strelko V, Malik D (2002) Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *J. Colloid. Interf. Sci.* 250:213–220.
- [27] Raphael V, Abdelhamid E, Thierry D (2006) polyelectrolyte functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids. *Colloids and surfaces B:biointerfaces* 53:78-86.
- [28] Franc MJW, westerink JB (2002) recycling of industrial waste water by using a two-step nanofiltration process for the removal of colour. *desalination* 145:69-74.
- [29] Akbari A, Desclaux S, Remigy JC, Aptel P (2002) treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Deslaniation* 149:101-107.
- [30] Chakraborty S, De S, Basu JK, Dasgupta S (2005) treatment of a textile effluent : application of combination methode involing adsorption and nanofiltration. *Desalination* 174:73-85.
- [31] Jefferson B, Laine AL, Judd SJ, Stephenson T (2000) membrane bioreactors and their role in wastewater reuse, *Water Science and Tchnology*,41:197-204.
- [32] Yang RT (2003) *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons.
- [33] Telegang CC (2017) elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO<sub>2</sub> a partir de ressources végétales tropicales pour des application de traitement de l'eau par voie solaire.
- [34] Zied M (2017) Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption.
- [35] Sun LM, Meunier F (2003) *Tech Ing Opérations Unit. Extr. Fluidefluide Fluidesolide base documentaire: TIDUO.*
- [36] Mati A, Moussaoui R (2012) Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margine d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister. Université Mouloud MAMMERI-Tizi Ouzou.
- [37] Catherine A (2009) Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France, 186 pages.
- [38] Ozawa T (1965), A new method of analysing thermo gravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn* 38 : 1881–1886.
- [39] Hu Z, Srinivasan MP(1999) Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials* 27, 11–18.
- [40] Molina-Sabio M, Gonzalez MT, Rodriguez RF, Sepulveda EA (1996), Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* 34:505 – 509.
- [41] Cazorola AD, Salinas MC, Alcaniz MJ, Gardner M, North A, Dore J (1998) Characterization of activated carbon fibers by small angle X-ray scattering. *Carbon* 36:309–312.
- [42] Alcaniz MJ, Cazrola AJ, Linares SD, Yoshida S, Oya S (1995) Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon* 33:1085–1090.

- [43] Namanea A, Mekarziab A, Benrachedib K, Belhaneche-Bensemraa N, Hellala A 2005 Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ . *Journal of Hazardous Materials B* 119 189–194. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2004.12.006.
- [44] Zhili L, Gong R, Ding Y, Liu H, Chen Q 2005 Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass. *Chemosphere*, 58:125–130.
- [45] Zabaniotou A, Madau P, Oudenne PD, Jung CG, Delplancke MP, Fontana A (2004), Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with  $H_2O - CO_2$  mixture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72:289 – 297.
- [46] Blasi CD (1998) Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 47:43 – 64
- [47] Okada K, Yamamoto N, Kameshima Y, Yasumori A (2003) Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation .*J. Colloid Interface Sci.* 262:194–199.
- [48] Hagedorn MM, Bockhorn H, Krebs L, Muller U (2003) A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68:231 – 249.
- [49] Yang RT (2003) *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons 423.
- [50] Stüber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A 2005 Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis* 33:3-50.
- [51] Guo CY, Rockstraw DA (2006) Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by  $H_3PO_4$  activation. *Carbon* 44:1464 – 1475.
- [52] Dimotakis E, Cal M, economy J, Rood M, Larson S (1995) Water vapor adsorption on chemically treated activated carbon cloths. *Chemistry of materials* 7:2269-2272.
- [53] Cafer S (2018) Overview on the Surface Functionalization Mechanism and Determination of Surface Functional Groups of Plasma Treated Carbon Nanotubes, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 48: 1-14. DOI:10.1080/10408347.2017.1356699.
- [54] Boehm HP (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon *Carbon* 32:759-769.
- [55] Castilla MC (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42:83-94.
- [56] Salvador CF, Martin SN, Sanchez HR, Sanchez MMJ, Izquierdo C (2015) Microporous Mesoporous Mater. 202:259–276.
- [57] Xin HD, Srinivasakannan C, Jin SL (2014) *J Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45:1618–1627.
- [58] Miguel SG, Lambert SD, Graham NJD (2001) The regeneration of field spent activated carbons. *Water Res*, 35(11):740–8.
- [59] Jeon YW , Seo HP (2017) Effect of vacuum regeneration of activated carbon on volatile organic

compound adsorption. *Environ. Eng. Res.* 22:169-174.

[60] Alireza D, Ali K, Abbas R, Hassan A (2010) Regeneration of granular activated carbon saturated with gaseous toluene by microwave irradiation. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 34:49-58.

[61] Miguet M (2015) Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire, Université de Perpignan.

[62] Salvador F, N Martin-Sanchez, R Sanchez-Hernandez, MJ Sanchez-Montero, C Izquierdo (2015) Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 202: 277–296.

[63] Sheintuch M, Yurii IMM (1997) Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 4374-4380.

[64] Sublette KL, Snider EH, Sylvester ND (1982) A review of the mechanism of powdered activated carbon enhancement of activated sludge treatment. *Water Research* 16:1075–1082.

[65] Ashraf GM, Meghdad P, Hooshyar H, Marius SS, Molouk P (2016) Application of high rate integrated anaerobic-aerobic/biogranular activated carbon sequencing batch reactor (IANa-BioGACsBR) for treating strong municipal landfill leachate. *Scientific Reports* 7:3109.

[66] Ozgur A, Ferhan C (2007) Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 59: 257–272.

[67] Kim, J, Lee, C, Chun, H (1998) Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge. *Water Research* 32:3443–3451.

[68] Sirotkin AS, Koshkina LY, Ippolitov KG (2001) The BAC process for treatment of wastewater containing non-ionic synthetic surfactants. *Water Research* 35:3265–3271.

[69] Okawa CK, Sasaki M, Nakano Y, Nishijima W, Okada M (2003) Absorption of Chlorophenols from Aqueous Solution Using Different Absorbents and Their Degradation after Organic Solvent Extraction Using Ozonation Process. *J Jpn. Soc. Water Environ.* 26:855–859.

[70] Sheintuch M, Matatov-Meytal Y (1999) Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catal Today* 53:73–80.

[71] Godinez LA, Jennifer AB, Francisco J R, Juan MR, Erika B, Adrián R, Julio CC, Arriaga LG (2013) Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (14): 7927–7933.

[72] Xin H, Dong W, Liangguo Y, Bin D, Qin W (2018) High-efficient biosorption of dye wastewater onto aerobic granular sludge and photocatalytic regeneration of biosorbent by acid TiO<sub>2</sub> hydrosol. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2800-x>.

[73] Cedric TC (2017) Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales: application au traitement de l'eau par photocatalyse Université De Perpignan Via Domitia, 255 pages.

[74] Rasoulifard M H, Seyed D, Mozafari MSV (2016) Visible light photocatalytic activity of chitosan/poly(vinyl alcohol)/TiO<sub>2</sub>nanocomposite for dye removal: taguchi-based optimization. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(1):66–72.

[75] Grabowska L, Gryglewicz G, Gryglewicz S (2004) Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange, *Microporous Mesoporous Mater.* 76: 193–201.

[76] Marczevska AD, Marczewski AW, Winter SZ, Sternik D (2010) Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons, *Appl. Surf. Sci.* 256:5164–5170.

### *Chapitre III Biosorption et prétraitement des Biosorbants*

#### **III-1 Introduction**

La biosorption est un autre type de procédé physique qui permet l'utilisation de matériau issue d'espèces vivante (procédé actif) ou morte (procédé passif) dans l'épuration des eaux. Ça disponibilité et son faible coût, ont attiré la convoitise des chercheurs dans le but de remplacer le charbon actif et utilisé un procédé plus avantageux. Dans ce chapitre nous allons donc voir les différents biosorbants utiliser pour l'élimination des colorants textiles ainsi que certains métaux lourds. Ces biosorbants peuvent être d'origine aquatique, biologique comme les bactéries ou bien des polymères comme les polysaccharides. Nous parlerons aussi de la biomasse utilisée dans cette étude ainsi que son importance dans différents domaines. Enfin nous avons tenté d'éclaircir l'effet du prétraitement chimique sur la capacité de rétention d'un biosorbants vis-à-vis des colorants textiles ainsi que sur ces propriétés physico-chimique.

#### **III-2 Définition de la biosorption**

La définition du mot biosorption est très variée, car elle est définie de plusieurs façons le mot est composé du préfix bio ainsi que du mot sorption un terme utilisé pour décrire un phénomène physico-chimique dans lequel une substance est liée à une autre. L'utilisation du préfix bio désigne l'implication d'une entité biologique dans le processus [1]. Mais le mot sorption est un terme utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption et d'absorption à la fois. L'absorption est l'incorporation d'une substance d'un état différent dans une autre ayant aussi un état différent (gaz absorbé par un liquide) ; alors que l'adsorption est l'accumulation d'une substance à la surface d'une autre. Beaucoup de chercheurs considèrent la biosorption comme une autre catégorie de l'adsorption, où l'adsorbant est une espèce biologique, biomasse morte ou vivante [2], dans lequel le procédé d'élimination peut être passif avec l'utilisation d'une biomasse et des fragments de tissu mort ou active dans le cas de l'utilisation d'une biomasse vivante (bioaccumulation) accumulation du Zinc dans les lentilles d'eau [3].

La biosorption est présentée dans la littérature comme un procédé rapide, sélectif et efficace, opérant à des pH compris entre 3-9 et des températures entre 4-90 °C [2]. C'est un procédé qui ne nécessite pas un coût d'investissement élevé, en plus de cela le matériau biologique peut être obtenu à partir des déchets agricoles, industriels, ou bien disponible comme ressource naturelle inépuisable, plantes aquatiques dans notre cas [4].

Cette méthode offre les avantages d'avoir un adsorbant avec un coût réduit, un bon rendement, sans l'utilisation de produit chimique ou d'élément nutritif [5]. La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel

d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative aux méthodes conventionnelles employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants du fait de leurs coûts élevés.

### III-3 Biosorbants

Une grande variété de biomatériaux, disponible en abondance dans la nature est utilisée comme biosorbants pour le traitement des effluents textiles. Ces biomatériaux peuvent être des bactéries ou des plantes [6], mais une attention particulière a été portée sur les déchets agricoles tels que les coquilles de noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [7, 8]. D'autres biomatériaux ont été utilisés comme biosorbants tels que la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [9]; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier [10]; déchet de thé [11], cendre d'enveloppe de riz [12]; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane [13], la sciure de bois [14], des écorces d'ail [15], marc de café [16], de papaye [17], des fibres marines [18]. D'une façon générale, la plupart de ces biosorbants utilisés sont considérés comme une biomasse morte (procédé passif), car elle offre certains avantages par comparaison à la biomasse vivante (procédé actif), d'où elles peuvent être stockées pour une longue période sans s'altérer, elles ne sont pas atteintes par la présence des métaux lourds, à l'instar des microorganismes, le polluant peut être désorbé pour réutiliser la biomasse [19]. Hormis ces avantages, leur plus grand atout est que ces biosorbants contiennent des fonctions chimiques très réactives qui peuvent être exploitées pour l'élimination des polluants.

Une grande variété de biomatériaux disponible en abondance dans la nature est utilisée comme biosorbants pour le traitement des effluents textiles, ces biomatériaux peuvent être regroupés en trois catégories.

#### III-3-1 Biosorbants d'origine agro-industrielle

L'origine de ce type de biosorbant résulte de la transformation de la matière première de certains produits agro-alimentaires, visant à les valoriser afin de prévenir des conséquences dommageables pour l'environnement. En effet, de nombreux travaux ont vu le jour sur l'utilisation de sous-produits industriels et de déchets agricoles pour l'élimination des colorants et des métaux lourds. Le **Tab. III.1** résume l'utilisation des différents biosorbant pour l'élimination des colorants.

Ces matériaux ont démontré qu'il avait de bonnes capacités de biosorption, à de faibles concentrations de polluants, mais le fait de les utiliser comme précurseur pour la production du charbon actif a permis d'atteindre des capacités de biosorption proches des charbons actifs commerciaux vis-à-vis des colorants.

**Tableau. III.1** Utilisation des différents biosorbants pour l'élimination des colorants.

Biosorbants	Concentration initiale(mg/L)	Quantité adsorbée (mg/g)	Colorants	Références
Ecorce de citron	10	4.5	Vertde malachite	[20]
Ecorce d'orange	10	19.88	Acid violet 17	[21]
Grain de papaye	15	35.46	Blue de méthylène	[22]
Coquille de cacahouète	200	58	Indosol Yellow	[23]
Coquille de durian (activé)	200	289.26	Blue de méthylène	[24]

### III-3-2 Biosorbants composé essentiellement de matière polysaccharides

Les matériaux polysaccharides sont formés de copolymères, parmi lesquels la chitine le polymère le plus abondant des Amino-polysaccharide dans la nature. Elle est présente dans la plupart des familles d'espèce vivante elle constitue la carapace des crustacés, des insectes, la matrice extracellulaire de la plupart des champignons et dans quelque micro-organisme. Cependant le dérivé dé-acétyle de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme biosorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité de biosorption [25]. La chitosane s'est révélée plutôt efficace pour l'élimination des colorants anioniques avec des quantités adsorbées supérieures à celle des charbons actifs, à cause de la présence de la liaison Amine, une fois protonée celle-ci va donner une charge positive à la surface du biosorbant pouvant attirer la charge négative du colorant [26]. Le fait que la chitosane est un polymère cationique, il est très bien adapté pour l'adsorption des colorants anioniques et réactive due à la grande quantité de la fonction amine présente dans celle-ci, cependant sa capacité a éliminé les colorants basiques est plutôt faible, d'où la nécessité d'un traitement de cet adsorbant afin d'améliorer ses performances [27]. Mais ces inconvénients résident aussi dans sa faible résistance mécanique ainsi qu'à la chaleur, la chitosane est aussi soluble dans un milieu acide et l'élimination de certains colorants peut aller jusqu'à 1 à 3 jours, ce qui n'est pas le cas pour les charbons actifs [28].

**Tableau. III.2** Elimination des colorants anioniques par la chitosane et le charbon actif.

Colorants	Quantité adsorbée de la chitosane (mg/g)	Quantité adsorbée du charbon actif (mg/g)	Références
Reactive Blue 2	2498	217	[25]
Reactive Red 2	2422	712	[25]
Direct Red 81	2383	241	[25]
Reactive yellow 86	1911	127	[25]

### III-3-2-1 Bactéries

Les cellules bactériennes peuvent être cultivées ou bien issues des produits de fermentation, elles peuvent être utilisées pour l'élimination des colorants ainsi que les métaux [29]. La plupart des études se sont focalisées sur l'utilisation des bactéries pour la biodégradation des colorants textiles [28], et peu d'attention a été donnée sur l'emploi des bactéries à l'état passif (cellule bactérienne morte) pour la biosorption des colorants. Cependant des études ont montré que certaines bactéries ont un potentiel de biosorption important vis-à-vis des colorants [28] même pour de grandes concentrations initiales du polluant, car la paroi extérieure des cellules mortes contient des groupements fonctionnels tel que les carboxylique, phosphate chargé négativement pouvant fixer les colorants cationiques, tandis que d'autres chercheurs ont observé que les fonctions amine de la bactérie *C. glutamicum* chargée positivement peut fixer les colorants anioniques [30, 31].

Mais leur application à l'échelle industrielle est très limitée, car ils doivent être cultivés avant leur utilisation pour la biosorption, augmentant ainsi le coût d'opération, la biomasse à une très faible résistance mécanique, en plus de cela le procédé nécessite un ajout fréquent de biomasse et d'élément nutritif. Le **Tab. III. 3** résume quelques travaux de recherche ayant traité des effluents chargés en ion métallique ou en colorants par diverses biomasses bactériennes

**Tableau. III. 3** Traitement des effluents chargés en ion métallique ou en colorants par diverses biomasses bactériennes.

Type de bactérie	Colorants et ions métalliques	Quantité adsorbé (mg/g)	Références
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reactive black-5,	419	[31]
<i>Streptomyces rimosus</i>	Blue de méthylène,	9.86	[32]
<i>Azollafiliculoides</i>	Pb, Cd, Zn	228, 86, 48	[33]
<i>Zoogloearamigera</i>	U	150µmol/g	[34]
<i>Eckloniasp</i>	Cr	86.3	[35]

### III-3-3 Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales (bactérie, levure, champignon, algue, plantes aquatiques, etc.) [29] à savoir

#### III-3-3-1 Algue

Des recherches sur les algues ont montré qu'ils sont de très bons biosorbants, de plus ils sont disponibles dans les rivières et la mer, leur capacité de biosorption est attribuée à leur grande surface

spécifique [36]. A l'instar des bactéries ils ne produisent pas de produit toxique et ils ont besoin d'une petite quantité de nutriment pour se développer [37]. La paroi cellulaire des algues joue un rôle important dans la biosorption et la rétention du polluant, elle se fait par attraction électrostatique ou bien par complexation avec les fonctions de surface comme les hydroxyles, amines, phosphates [38]. Le **Tableau III-4** résume les différents travaux sur le traitement des effluents par les différentes algues.

**Tableau. III-4** Traitement des effluents chargés en colorants par les différentes algues.

Type d'algues	Colorants	Concentrations initiales (mg/L)	Quantités adsorbés (mg/g)	Références
Chlorella vulgaris	Remazol black-B	800	368	[39]
Enteromorpha prolifera	Acid red 274	250	241	[40]
Caulerpa scalpelliformis	Basic yellow	150	27,38	[41]
Azolla rongpong	Acid green 3	1000	76,75	[42]

### III-3 Présentation de la biomasse *Lemna Minor*



**Figure. III. 1** Images de la biomasse aquatique *Lemna Minor*.

La plante aquatique *Lemna Minor* a été utilisée par de nombreux auteurs comme un indicateur de toxicité vis-à-vis des colorants, des métaux et récemment pour les nanoparticules à cause de sa forte vitesse de reproduction et de sa manipulation facile font d'elle un critère de choix. Mais aussi grâce à son abondance dans de nombreux pays comme l'Allemagne, la Turquie, la Chine, la Pologne, l'Irlande, Finlande [43-49].

### III-3-3-3 Utilisation de la biomasse *Lemna Minor*

La détermination de la toxicité des nanoparticules telle que les CuO [52], ZnO [51], Al [41], TiO<sub>2</sub> [50], Ag [53], ZnSe (sélénium) [54] par la biomasse *Lemna Minor* en se basant sur leur vitesse de croissance et le nombre de frondes s'est avéré être utile comme étant un indicateur de toxicité biologique. Les résultats ont montré que la présence de la plupart de ces nanoparticules sont toxique même pour de faible concentrations, cette toxicité est liée a leur transformation en forme ionique qui a pour conséquence d'accélérer leur pénétration dans les tissus de la biomasse et créant par la même occasion un stress oxydatif [50-56].

Parmi les polluants testés le plastique polyéthylène (PE) et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> n'ont montré aucune toxicité sur la croissance de la biomasse, cependant leur dangerosité est due de façon indirecte via leur transmission dans la chaîne alimentaire à cause de leur accumulation sur la biomasse. Car elle est considérée comme une source de nourriture pour les poissons [50, 55].

D'autres chercheurs ont utilisé la plante aquatique *Lemna Minor* dans l'épuration des eaux usées et ils ont trouvé une diminution importante du phosphate, de l'azote (ammoniacale et nitrate) ainsi que de la DCO [56, 57].

La plante aquatique *Lemna minor* a été utilisée pour traiter les effluents contenant des antibiotiques comme le mitronidazole, cefadroxil, trimethoprim and sulfamethoxa-zole. Les résultats trouvés ont montré une élimination importante de ces polluants après 24 jours avec un pourcentage d'élimination égale à 100 % (pendant 14 jours), 96 %, 73 %, 59 % respectivement [58]. De plus l'étude de toxicité na révélé aucun effet négatif sur la croissance de la plante par ces polluants.

*Lemna minor*, qui a fait l'objet de plusieurs publications dans le domaine de la phyto-épuration, les études démontrant le potentiel des Lemnacées pour filtrer les eaux usées grâce au grand pouvoir absorbant de leur système racinaire.

Plusieurs publications ont étudié l'utilisation de la plante *Lemna minor* dans le domaine de la Phytoremédiation grâce à ces longues racines pour dépolluer les eaux contentant des métaux lourds, celle-ci s'est montrée efficace pour éliminer le cuivre, le plomb, le zinc et l'arsenic [59], le cadmium et le thallium. De plus la comparaison des deux plantes *Lemna gibba* et *Lemna minor* a montré que pour l'élimination des métaux lourds *Lemna minor* s'est montré plus efficace [45, 59]. La biomasse *Lemna minor* a aussi montré une grande efficacité pour la phytoremédiation des polluants organiques telle que les antibiotiques et les colorants [60- 63], grâce à leurs racines qui permettent d'accumuler les polluants et en même temps de les transporter vers les frondes [52].

D'autres chercheurs ont tenté d'utilisé les plantes aquatiques *Lemna minor* et *Lemna gibba* en tant que biosorbant, tous en étudiant l'influence de certains paramètres comme le dosage de la biomasse, le pH de solution et la concentration initiale dans l'élimination des colorants cationiques comme le bleu de méthylène et Toluidine bleu [64, 65], mais aussi les colorants anioniques [66, 67].

Ces résultats trouvés ont démontré que la plante aquatique était très efficace pour biosorber la plupart des colorants spécialement pour le colorant basique suggérant que la biomasse *Lemna minor* est un matériau intéressant pour le traitement des eaux polluées.

La biomasse *Lemna minor* a aussi été utilisée pour éliminer un colorant basique par un processus de phytodégradation avec un pourcentage d'élimination de 90%. Ces résultats montrent que la plante aquatique *Lemna minor* a un gros potentiel dans le domaine de traitement des eaux, car elle permet d'éliminer une grande variété de polluants avec différent mécanisme [68].

### III-5 Prétraitement des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques.

Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques. Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et la surface spécifique, dans une certaine mesure, en élargissant les pores créés durant le processus de carbonisation.

L'activation supprime certaines structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillet aromatiques aux agents d'activation (vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaOH) et la nature du matériau de départ, ainsi que les conditions de pyrolyse déterminent la structure et la largeur des pores en fin de prétraitement. Cependant, il faut noter que tous les résultats en termes de capacité d'adsorption décrits dans la littérature sont certes relativement importants, mais fortement dépendants des conditions expérimentales (pH, température, masse du biosorbant, concentration). La modification chimique des biosorbants a en effet, un inconvénient important à souligner : la présence de ligands ioniques rend les matériaux dépendants aux variations de pH. En plus de cela l'utilisation de ces biosorbants à base de polysaccharide par exemple, pose certains problèmes au niveau de la granulométrie et de la distribution de taille, leur faible porosité (surface spécifique faible), leur manque de reproductibilité à cause de la variabilité dans les caractéristiques des polymères sont aussi des problèmes importants. D'où la nécessité de recourir à différents prétraitements pour optimiser les biosorbants [69].

#### III-5-1 Effets de prétraitement des biosorbants sur leurs propriétés physico-chimiques

L'effet du prétraitement des biosorbants sur les caractéristiques citées précédemment est une approche importante, car elle permet de voir l'étendu des capacités d'un matériau choisies en tant que biosorbant pour l'élimination des polluants, ainsi les paramètres tels que la surface spécifique, la

chimie de surface, le volume et le diamètre des pores peuvent aider à comprendre l'importance du prétraitement et nous permettent aussi de comparer l'efficacité de ces biosorbants.

La porosité et la chimie de surface des biosorbants sont les facteurs prépondérants de leurs performances. Le contrôle de ces facteurs va donc jouer un rôle fondamental dans les phénomènes d'adsorption. Néanmoins ces deux facteurs peuvent être optimisés : d'une part, la texture des biosorbants peut être modifiée en utilisant des processus d'activation, où il sera possible alors de préparer des matériaux présentant des porosités variées (différentes proportions de micro, méso et macropores). D'autre part, la nature et la concentration des fonctions chimiques de surface des charbons peuvent être modifiée, soit par traitement thermique ou chimique [70], et selon le type de traitement appliqué, on obtiendra des biosorbants avec des surfaces plus acides ou plus basiques [71]. À titre d'exemple, une étude a mis en évidence l'effet des modifications intervenues au niveau de la structure poreuse et de la chimie de surface de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco, suite à leur transformation en charbons actifs [72]. La modification des biosorbants faite par pyrolyse a permis l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. En particulier, pour la surface spécifique des matériaux bruts, celle-ci a connu un développement spectaculaire elle est passée de 1,73 à 657 m<sup>2</sup>/g et de 1,33 à 534 m<sup>2</sup>/g, soit une augmentation de 379% et de 400% pour la fibre de jute et la fibre de noix de coco respectivement. La surface spécifique des matériaux a par ailleurs augmenté de façon considérable, suite à l'activation. Ainsi, l'accroissement de la surface spécifique obtenu pour les deux précurseurs est respectivement 527 et au moins 800 fois plus élevé que celui de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco à l'état brut. Quant à la chimie de surface des fibres brutes, elle a été modifiée de façon significative, particulièrement au terme de l'activation chimique, puisque la concentration totale des groupements fonctionnels basiques est passée de 2,9 et de 3,2 méq/g, pour la fibre de jute et la fibre de noix de coco brutes à 6,4 et 5,5 méq/g pour les matériaux issus de l'activation chimique, respectivement, comme l'indique le **Tab. III. 5** [73].

Les capacités d'adsorption des matériaux activés vis-à-vis du phénol et du cuivre ont été six fois meilleures que celles des matériaux bruts, à cause de la création de nouvelles fonctions de surface. Ces résultats ont confirmé d'une part, le meilleur rendement obtenu en utilisant la méthode d'activation chimique et d'autre part ils ont permis l'obtention, d'un produit final de qualité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en termes de capacité d'adsorption.

**Tableau. III. 5** Effet de prétraitement sur la chimie de surface des biosorbants.

Matériaux	Carboxyle	Lactone	Phénol	Acidité total	pH <sub>PCN</sub>
Fibre de jute	0,25	0,10	0,20	2,90	6,80
Fibre de noix de coco	0,20	0,40	0,40	3,20	7,60
Fibre de jute carbonisé	0	0,30	0,40	1,10	9,60
Fibre de noix de coco carbonisé	0	0,30	0,50	1,90	8,20
Fibre de jute (A.physique)	0	0,32	0,40	2,00	9,60
Fibre de noix de coco (A.physique)	0	0,40	0,60	1,90	8,80
Fibre de jute (A.chimique)	0,80	0,60	2,20	6,40	4,60
Fibre de noix de coco (A. Chimique)	0,40	0,90	1,18	5,50	4,90

L'oxydation en phase liquide est aussi utilisée pour augmenter la concentration des fonctions de surface oxygénées (par exemple, acides carboxyliques, lactones, phénols, cétones, quinone et éthers), qui rendent la surface du charbon plus acide et hydrophile, en diminuant le pH<sub>PCN</sub>. Cette augmentation de l'acidité peut être associée à la diminution de la densité électronique des fonctions basique du biosorbant, mais aussi par l'augmentation de la concentration des fonctions oxygénées [74]. Elle provoque aussi une augmentation de la concentration des fonctions acides carboxyliques dans la surface des charbons. Les traitements oxydants par l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a permis d'obtenir des matériaux avec des caractéristiques acides [74, 75], car l'acide nitrique produit de grandes quantités de fonctions acides (principalement acides carboxyliques), et en teneur plus faible des groupes lactones, anhydrides et phénoliques [75].

Par ailleurs, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent favoriser la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface [76].

Des recherches relativement récentes ont mis en évidence le potentiel de nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants en phase aqueuse. Ces biopolymères présentent des groupements fonctionnels, tels que les groupements carboxyliques, sulfatés, phosphatés, aminés et les radicaux hydroxyles, ayant la capacité de fixer des ions métalliques. Ces chercheurs avancent que les mécanismes de fixation sont influencés à la fois par le type d'ion et les groupements fonctionnels des sites actifs [77, 78].

Par ailleurs, des chercheurs [79] ont mis l'accent sur le rôle déterminant des groupements fonctionnels acides de surface, lors de l'étude de l'adsorption du colorant Acide Red 27 sur la fibre de noix de coco. En effet, malgré sa structure poreuse peu développée, la performance du matériau à l'état brut été supérieure à celle de la fibre de noix de coco carbonisée.

### III-6 Conclusion

Dans cette partie nous avons vu expliquer globalement le procédé de biosorption, ses avantages et ses inconvénients. Les résultats trouvés dans la littérature nous ont montré qu'il existe plusieurs types de biosorbant et que leur efficacité dépend du polluant utilisé ou certains matériaux se sont montrés très efficaces pour l'élimination des colorants anioniques tandis que d'autres ont une affinité plus importante pour les colorants basiques. Nous avons aussi montré la plante aquatique Lemna minor peut être utilisé dans plusieurs domaines. Le prétraitement des biosorbants par voie chimique a montré qu'il pouvait améliorer leur capacité de rétention vis-à-vis des polluants en faisant augmenté la surface spécifique et le nombre de sites actifs ce qui a eu pour effets d'augmenté les interactions avec les molécules des polluants.

**Références bibliographique**

- [1] Fomina M, Gadd, GM (2013) Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*. 160:3–14. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.102.
- [2] Michalak Izabela, Katarzyna Chojnacka, Anna Witek-Krowiak (2013) State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Appl Biochem Biotechnol* 170:1389–1416.
- [3] Khellaf N, Zerdaoui M, (2009) Phytoaccumulation of zinc by the aquatic plant, *L. gibba* L. *Bioresour.Technol.*, 100, 6137-6140.
- [4] Kuyucak N (1990) Feasibility of biosorbents application. In B. Volesky (Ed.), *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton: CRC Press 371–378.
- [5] Kratochvil, D, Volesky, B (1998) Biosorption of Cu from Ferruginous Wastewater by Algal Biomass *Water Research*, 32, 2760–2768.
- [6] Al-Masri MS, Amin Y, Al-Akel B, Al-Naama T (2010) Biosorption of cadmium, lead, and uranium by powder of poplar leaves and branches. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 976–987.
- [7] Huamán GP, Mesquita LMS, Torem ML, Pinto GAS (2006) Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals Engineering* 19:380–387.
- [8] Donghee P, Lim SR, Yun YS, Park JM (2007) Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere* 70: 298–305.
- [9] Mokhtar A, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS (2006) Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials* B135:171–179.
- [10] Amit B, AK Minocha (2010) Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76:544–548.
- [11] Kailas WL, Atif M, Prasad B, Mishra IM (2009) Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination* 244:66–71.
- [12] Kumar NT, Bhattacharya AK, Mandal S, Das SK (2009) The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials* 163:1254–1264.
- [13] Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL (2008) Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste”, *Journal of Hazardous Materials* 158:499–506.
- [14] Mohd RC, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review , *Journal of Hazardous Materials* 177:70–80.
- [15] Hameed BH, Ahmed AA (2009) Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass”, *Journal of Hazardous Materials* 164: 870–875.
- [16] Adriana FS, Oliveira LS, Ferreira ME (2009) Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249:267– 272.

- [17] Emmanuel UI, Adie GU, Onah LO, Adeyemi OG (2009) Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted *Carica papaya* seeds, *Chemical Engineering Journal* 155:567–579.
- [18] Ncibi MC, Hamissa AMB, Fathallah A, Kortas MH, Baklouti T, Mahjoub B, Seffen M (2009) Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp, *Journal of Hazardous Materials* 170, 1050–1055.
- [19] Baysal Z, Cinar E, Bulut Y, Alkan H, Dogru M (2009) Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass. *Journal of Hazardous Materials B*, 161, 62–67.
- [20] Arinjay JK, Singh H, Chauhan G, Sharma SK (2016) Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.030>.
- [21] Rajeshwari S, Namasivayam C, Kadirvelu K (2001) Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management* 21:105-110.
- [22] Unuabonah EI, Adedapo AO, Nnamdi CO, Adewuyi A, Omorogie MO, Adebowale KO, Olu-Owolabi BI, Ofomaja AE, Taubert A (2015) Successful scale-up performance of a novel papaya-clay combo adsorbent: up-flow adsorption of a basic dye, *Desalin. Water. Treat.* 56:536 - 551.
- [23] Sadaf S, Bhatti HN (2016) Response surface methodology approach for optimization of adsorption process for the removal of Indosol Yellow BG dye from aqueous solution by agricultural waste, *Desalin. Water. Treat.* 57:11773-11781.
- [24] Hameed BH, Hakimi H (2008) Utilization of Durian *Durio Zibethinus Murray* peel as low cost adsorbent for the removal of Methylene blue from aqueous solution. *Biochem Eng J* 39:338–343.
- [25] Chiou MS, Ho PY, Li HY (2004) Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads”, *Dyes and Pigments*, 60:69-84.
- [26] Kyzas GZ, Athanasios DNB (2017) *Mitropoulosa* Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Society of Chemical Industry*, 66:1800–1811 DOI 10.1002/pi.5467.
- [27] Jin Q, Li Y, Yang D, Cui J (2018) Chitosan-derived three-dimensional porous carbon for fast removal of methylene blue from wastewater *RSC Adv.*, 2018, 8, 1255. DOI: 10.1039/c7ra11770a.
- [28] Srinivasan A, Viraraghavan T (2010) Decolorization of dye wastewaters by biosorbents : A review. *Journal of environmental management*, 91(10):1915-1929.
- [29] Guendouz S, Khellaf N, Zerdaoui M, Ouchefoun M (2013) Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. *Environ Sci Pollut Res* 20: 3822–3829. DOI 10.1007/s11356-012-1314-1.

- [30] Vijayaraghavan K, Yun YS (2007) Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(2): 608-617.
- [31] Vijayaraghavan K, Yun YS (2007) Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 141, 45-52.
- [32] Nacera Y, Aicha B (2006) Equilibrium and kinetic modeling of Methylene Blue biosorption by pretreated. *Chemical Engineering Journal*, 119: 121-125.
- [33] Khosravi TMM, Rakhshae R (2005) Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with  $H_2O_2/MgCl_2$ . *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, (1):265-271.
- [34] Nakajima A, Tsuruta T (2004) Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 260:13-8.
- [35] Park D, Yun YS, Cho HY, Park JM (2004) Chromium biosorption by thermally treated biomass of the brown seaweed, *Ecklonia* sp. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:8226-8232.
- [36] Tien CJ (2002) Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Process Biochem.* 38:605-613.
- [37] Salman H Abbas, Ibrahim M Ismail, Tarek M Mostafa, Abbas H Sulaymon (2014) Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology* Vol. 3. 74-102.
- [38] Aksu Z, Tezer S (2005) Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.* 40:1347-1361.
- [39] Ozer A, Akkaya G, Turabik M (2005) Biosorption of Acid Red 274 on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. *J. Hazard. Mater.* B126:119-127.
- [40] Aravindhan R, Roa RJ, Nair UB (2007) Removal of basic dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *J. Hazard. Mater.* 142:68-76.
- [41] Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M (2006) Application of *Azolla* rongpong on biosorption of Acid Red 88, Acid Green 3, Acid Orange 7 and Acid Blue 15 from synthetic solutions. *Chem. Eng. J.* 122:55-63.
- [42] Pilon J, Santamaría L (2001) Seasonal acclimation in the photosynthetic and respiratory temperature responses of three submerged freshwater macrophyte species. *New Phytologist* 151: 659–670.
- [43] Reema RM, Saravanan P, Kumar MD, Renganathan S (2011) Accumulation of Methylene Blue Dye by Growing *Lemna minor*. *Separation Science and Technology*, 46:1052–1058. DOI: 10.1080/01496395.2010.528503.
- [44] Iatrou EI, Stasinakis AS, Aloupi M (2015) Cultivating duckweed *Lemna minor* in urine and treated domestic wastewater for simultaneous biomass production and removal of nutrients and

- antimicrobials. Ecological Engineering 84: 632–639.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.09.071>.
- [45] Sasmaza M, Öbek E, Sasmazc A (2019) Bioaccumulation of cadmium and thallium in Pb-Zn tailing waste water by *Lemna minor* and *Lemna gibba*. *Applied Geochemistry* 100:287–292. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.011>.
- [46] Sua C, Jiangb Y, Yanga Y, Zhanga W, Xua Q (2019) Responses of duckweed (*Lemna minor* L.) to aluminum stress: Physiological and proteomics analyses. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 170:127–140. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.113>.
- [47] Adomas B, Sikorski Ł, Beś A, Warmiński K (2020) Exposure of *Lemna minor* L. to gentian violet or Congo red is associated with changes in the biosynthesis pathway of biogenic amines, *Chemosphere*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126752>.
- [48] AR Khataee, A Movafeghi, S Torbati, SY SalehiLisar, M Zarei (2012) Phytoremediation potential of duckweed (*Lemna minor* L.) in degradation of C.I. Acid Blue 92: Artificial neural network modeling. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80:291–298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.021>.
- [49] Sadhukhan B, Mondal NK, Chattoraj S (2016) Optimisation using central composite design (CCD) and the desirability function for sorption of methylene blue from aqueous solution onto *Lemna major*. *Karbala International Journal of Modern Science* 2:145-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.03.005>.
- [50] Li L, Sillanp M, Tuominen M, Lounatmaa K, Schultz E (2013) Behavior of titanium dioxide nanoparticles in *Lemna minor* growth test conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 88:89–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.10.024>.
- [51] Chena X, O'Hallorana J, Jansen MAK (2016) The toxicity of zinc oxide nanoparticles to *Lemna minor* (L.) is predominantly caused by dissolved Zn. *Aquatic Toxicology* 174:46–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.02.012>.
- [52] Yue L, Zhao J, Yu X, Lv K, Wang Z, Baoshan Xing (2018) Interaction of CuO nanoparticles with duckweed (*Lemna minor*. L): Uptake, distribution and ROS production sites. *Environmental Pollution* 243:543-552. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.013>.
- [53] Minogiannis P, Valenti M, Kati V, Kalantzi OI, Biskos G (2018) Toxicity of pure silver nanoparticles produced by spark ablation on the aquatic plant *Lemna minor*, *Journal of Aerosol Science*, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.11.003>.
- [54] Tarrahia R, Khataee A, Movafeghia A, Rezanejad F Lemna (2018) Toxicity of ZnSe nanoparticles to *Lemna minor*: Evaluation of biological Responses. *Journal of Environmental Management* 226:298–307. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.036>.
- [55] Cárdenas AM, Scott DT, Seitmaganbetova G, van Pelt FNAM, O'Halloran J, Jansen MAK (2019) Polyethylene microplastics adhere to *Lemna minor* (L.), yet have no effects on plant growth

or feeding by *Gammarus duebeni* (Lillj.). *Science of the Total Environment* 689:413–421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.359>.

[56] Kotoula D, Iliopoulou A, Palaiologou ER, Gatidou G, Aloupi M, Antonopoulou P, Fountoulakis MS (2020) Municipal wastewater treatment by combining in series microalgae *Chlorella sorokiniana* and macrophyte *Lemna minor*: Preliminary Results. *Journal of Cleaner Production* 271:122-704. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122704>.

[57] Liu C, Dai Z, Sun H (2016) Potential of duckweed (*Lemna minor*) for removal of nitrogen and phosphorus from water under salt stress. *Journal of Environmental Management* xxx:1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.006>.

[58] Iatroua EI, Gatidou G, Damalas D, Thomaidis NS, Stasinakis AS (2017) Fate of antimicrobials in duckweed *Lemna minor* wastewatertreatment systems. *Journal of Hazardous Materials* 330:116–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.005>.

[59] Sasmaz M, Topal EIA, Obek E, Sasmaz A (2015) The potential of *Lemna gibba* L. and *Lemna minor* L. to remove Cu, Pb, Zn, and As in gallery water in a mining area in Keban, Turkey. *Journal of Environmental Management* 163:246-253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.029>.

[60] Grenni P, Patrolecco L, Rauseo J, Spataro F, Lenola MD, Aimola G, Zacchini M, Pietrini F, Baccio DD, Stanton IC, Gazed WH, Caracciolo AB (2019) Sulfamethoxazole persistence in a river water ecosystem and its effects on the natural microbial community and *Lemna minor* plant. *Microchemical Journal* 149:103999 <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.103999>.

[61] Gomes MP, Brito JCM, Rocha DC, Silva MAN, Juneau P (2020) Individual and combined effects of amoxicillin, enrofloxacin, and oxytetracycline on *Lemna minor* physiology. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 203:111-025. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111025>.

[62] Imron MF, Kurniawan SB, Soegianto A, Wahyudianto FE (2019) Phytoremediation of methylene blue using duckweed (*Lemna minor*). *Heliyon* 5:02206. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02206>.

[63] Adomas B, Sikorski L, Bes A, Nski KW (2020) Exposure of *Lemna minor* L. to gentian violet or Congo red is associated with changes in the biosynthesis pathway of biogenic amines. *Chemosphere* 254: 126-752. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126752>.

[64] Sadhukhan B, Mondal NK, Chatteraj S (2016) Optimisation using central composite design (CCD) and the desirability function for sorption of methylene blue from aqueous solution onto *Lemna major*. *Karbala International Journal of Modern Science* 2:145-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.03.005>.

[65] Neag E, Malschi D, Măicăneanu A (2018) Isotherm and kinetic modelling of Toluidine Blue (TB) removal from aqueous solution using *Lemna minor*. *International Journal of Phytoremediation*, 20(10):1049–1054. [doi.org/10.1080/15226514.2018.1460304](https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1460304).

- [66] Balarak D, Pirdadeh F, Mahdavi Y (2015) Biosorption of Acid Red 88 dyes using dried *Lemna minor* biomass. *Journal of Science, Technology & Environment Informatics*, 01(02):81-90. DOI: 10.18801/jstei.010215.10.
- [67] Balarak D, Mostafapour FK, Azarpira H (2016) Biosorption of reactive blue 19 dye using *Lemna minor*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Biosci. Biotech. Res. Comm.* 9(3): 558-566. DOI: 10.21786/bbrc/9.3/32.
- [68] Zhou X, Xiang X (2013) Effect of different plants on azo-dye wastewater biodecolorization. *Procedia Environ. Sci.* 18:540–546.
- [69] Sancey B (2011) Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental. Thèse de doctorat université de Franche-Comté, 324 pages.
- [70] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37 (9):1379-1389.
- [71] Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, Rao A, Gullon MI, Grulke EA (2001) Carbon materials in environmental applications, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic LR, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1.
- [72] Phan TNT, Bacquet M, Morcellet M, (2000) The removal of organic pollutants from water using new silicasupported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds. *Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical* 38:345-359.
- [73] Khalfaoui Amel (2012) Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat université Mentouri de Constantine ,180 pages.
- [74] Tana G, Yuana H, Liub Y, Xiao D (2010) Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials* 174:740–745.
- [75] Moreno-Castilla C, López-Ramón MV, Carrasco-Marin F (2000) Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38 (14):1995-2001.
- [76] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37 (9):1379-1389.
- [77] Hawari AH, Mulligan CN (2006) Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass”, *Bioresource Technology*, vol. 97:692- 700.
- [78] Al-asheh S, Duvnjak Z (1997) Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, 56: 35-51.
- [79] Phan NH, Rio S, Faur C, Le coq L, Le cloirec P, Nguyen TH (2006) Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 2006, 44:2569-2577.

# Partie II

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

*Chapitre IV**Biosorption des colorants textiles par la biomasse native et prétraitée***IV-1 Introduction**

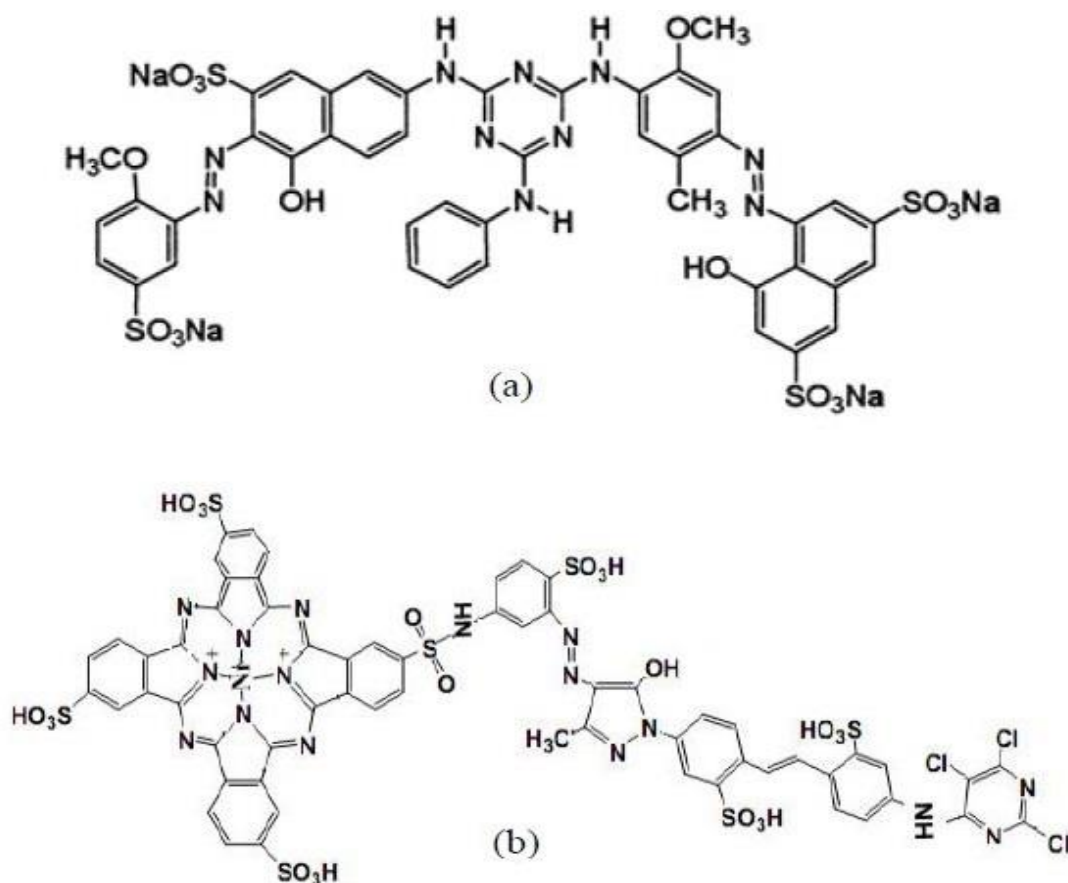
Les colorants synthétiques sont utilisés dans de nombreux domaines (textiles, matières plastiques, cuir, pharmacie, produits cosmétiques, alimentation, imprimerie) [1]. De ce fait, ils sont présents à une haute concentration dans les eaux de rejet de ces industries. Ces derniers ont la particularité d'être très stables à la chaleur, la lumière et la biodégradation [2]. Par conséquent, leur élimination par voie chimique et biologique reste très difficile [3]. De même comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les colorants présentent de grands risques pour l'homme et l'environnement.

Le but de ce travail est d'évaluer l'efficacité de biosorption de deux colorants par une biomasse aquatique type lentille d'eau *Lemna Minor* (LM). Pour cela nous avons choisi deux colorants pris comme modèles de polluants organiques fournis par l'industrie textile de Constantine, il s'agit de l'Ecarlate solophényl (DR89) et du Vert cibacron (RG12). Les deux colorants sont constitués des groupements chromophores et auxochromes, qui rendent leur dosage facile par spectroscopie UV-visible. Les propriétés physico-chimiques ainsi que la représentation moléculaire sont regroupées dans le **Tab. IV.1** et la **Fig. IV.1**.

L'Ecarlate solophényl est un colorant azoïque présentant une charge négative, ayant une structure polycyclique aromatique et un certain nombre d'auxochrome et de chromophore, celui-ci a absorbé dans le domaine du visible et la mesure de son spectre montre une absorbance maximale à une longueur d'onde de 494 nm.

Le Vert cibacron est aussi un colorant azoïque anionique, sa molécule est composée d'un cycle phtalocyanine avec une structure polycyclique aromatique, mais aussi d'auxochrome et de chromophore, lui permettant d'absorber la lumière dans le visible avec une absorbance maximale à une longueur d'onde de 614 nm.

Dans cette partie, nous avons essayé au premier temps d'optimiser la biosorption des colorants par la biomasse native (BM-Native) en étudiant l'effet de certains paramètres comme la dose de biomasse, vitesse d'agitation, pH de la solution, concentration initiale des colorants, température de la solution. Une fois les paramètres optimaux sont déterminés, la capacité de biosorption de la biomasse native sera comparée avec celle de la biomasse prétraitée par les différents agents acides et bases utilisés lors du prétraitement. Et ceci, afin de déterminer l'agent activant qui permettra d'avoir la meilleure efficacité de biosorption. Après cela, nous avons tenté une deuxième optimisation en jouant sur les paramètres de prétraitement comme la concentration de l'agent activant et le temps de prétraitement avec la biomasse en comparant toujours l'efficacité de ces biosorbants prétraitée avec la biomasse native.



**Figure. IV.1.** Structure chimique des colorants (a) Ecarlate solophényl (b) Vert cibacron.

**Tableau. IV.1.** Propriétés physicochimiques des colorants [4].

Propriétés Physicochimiques	Ecarlate solophényl (DR89)	Vert cibacron (RG12)
Formule brute	$C_{44}H_{32}N_{10}Na_4O_{16}S_4$	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_6Na$
Poids moléculaire	1372	1837,7
Aspect physique	Poudre rouge vif	Poudre vert bleuté
Nom commercial (anglais)	Direct Red 89	Reactif Green 12
Classe (chimique)	Colorant azoïque	Colorant azoïque
Classe (tinctoriale)	Colorant direct	Colorant réactif
$\lambda_{max}$ (nm)	494	615

## IV-2 Dispositif expérimental et échantillonnage

### IV-2-1 Préparation des solutions des colorants

Les solutions des colorants (RG12) et (DR89) ont été préparées à partir d'une solution mère en dissolvant 1 g de chaque colorant dans 1 litre d'eau distillée conservé dans un incubateur à une température égale à 4 °C. Ensuite, des solutions à des concentrations bien précises ont été préparées par dilution de ces solutions mères, afin d'effectuer les essais de biosorption.

### IV-2-2 Dispositif expérimental

Les tests de biosorption des deux colorants (RG12) et (DR89) par le biosorbant (LM) ont été réalisés dans un dispositif expérimental **Fig. IV.2**, composé d'un agitateur multiposte pouvant contenir plusieurs béchers pour lequel la vitesse d'agitation est gardée constante, un bain thermostaté et un thermoplongeur pour garder la température constante tous au long des essais de biosorption. Tous les 5 minutes, des prélèvements de 1 mL de la solution à traiter est effectué, pour être dilués dix fois, ensuite centrifuger à 3000 tr/min pendant 5 minutes afin d'éliminer les restes du biosorbant avant d'être analysé par le spectrophotomètre UV-visible type (SECOMAM Prim Light V9B S/N 2836) à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant.



**Figure. IV. 2.** Image du dispositif expérimental pour les essais de biosorption.

### IV-2-3 Protocole expérimental

Les tests de biosorption ont été élaborés dans quatre réacteurs contenant des solutions de 500 mL de colorant de concentration initiale connues (50 mg/L), dont le but d'effectuer des essais de contrôle et de biosorption. Les deux premiers réacteurs ont été mis en agitation sans la présence de biosorbant, pour s'assurer que l'élimination des polluants est effectuée par le biosorbant et non pas par la paroi des béchers. Quant aux deux réacteurs restants, 0,5 g de biosorbant (LM) ont été ajoutés aux solutions colorantes pour effectuer les essais de biosorption, afin d'évaluer l'effet de paramètres opératoires susceptibles d'influer la biosorption des colorants (temps de contact, dose de biosorbant, concentration initiale du colorant, pH de la solution initiale, vitesse d'agitation et température) et aussi optimiser le phénomène de biosorption. Tous ces essais expérimentaux ont été effectués en deux réplifications et les valeurs reportées dans les résultats représentent les valeurs moyennes.

#### IV-2-4 Exploitation des résultats de biosorption

Une fois les analyses de biosorption sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible, les résultats ont été soit exprimés par la quantité biosorbée  $q_e$  ou  $q_t$  ou bien par l'efficacité de biosorption calculée par les équations suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$BE (\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

$C_t$ ,  $C_e$  les concentrations du colorant au temps (t) et à l'équilibre (mg/L),

$C_0$  la concentration initiale du colorant (mg/L),

V volume réactionnel (L),

M est la masse du biosorbant (mg),

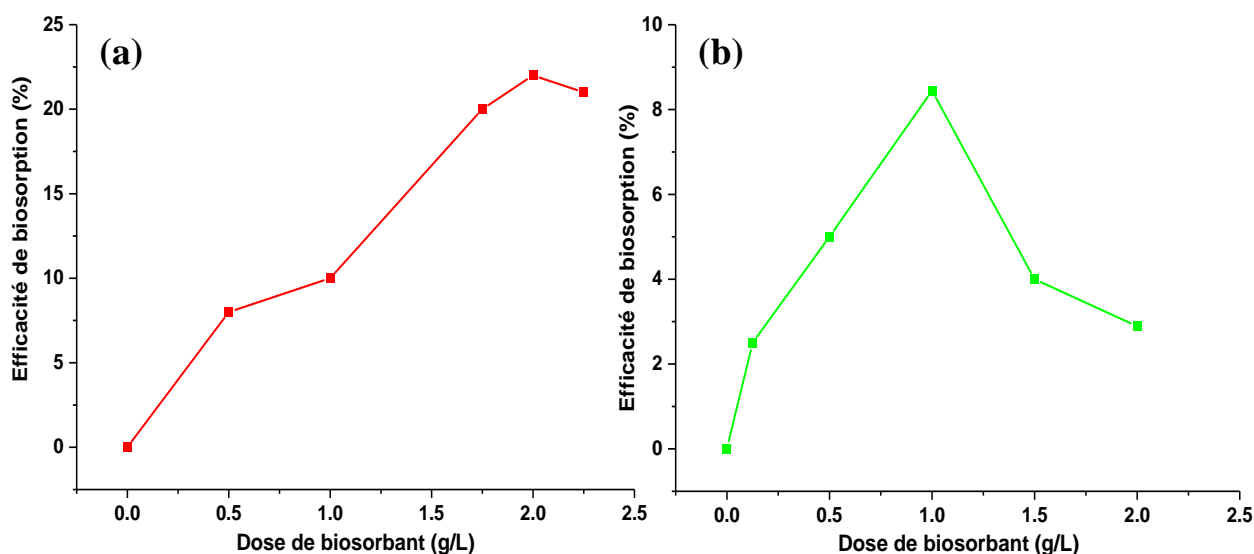
$q_t$  et  $q_e$  les quantités biosorbées du colorant au temps t est à l'équilibre (mg/g).

### IV-3 Biosorption des colorants textiles par la biomasse native

#### IV-3-1 Optimisation de la biosorption des colorants par la biomasse native

##### IV-3-1-1 Effet de la dose de biomasse native

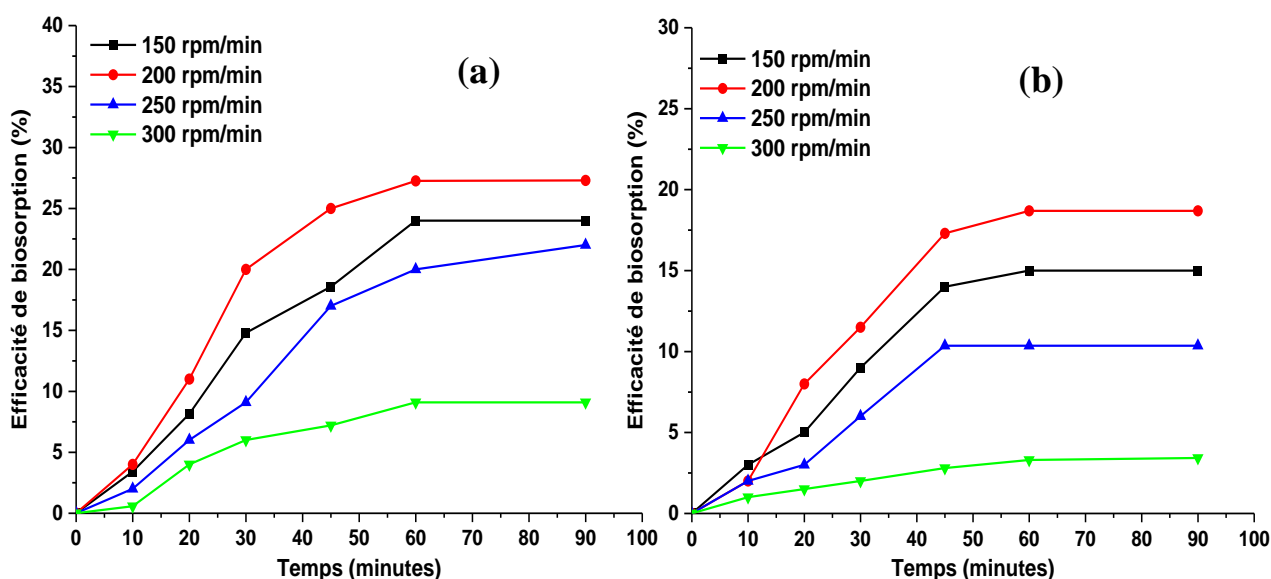
L'optimisation de la dose de biosorbant est nécessaire, car elle permet d'augmenter les interactions entre les polluants et les sites de biosorption existant dans la biomasse, celle-ci a été étudiée en faisant varier la masse du biosorbant natif de 0,25-2,25 mg/L à une concentration initiale des colorants 50 mg/L, vitesse d'agitation de 200 tr/min sous une température de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et un temps de traitement de 120 minutes. La variation de la dose de biomasse avec l'efficacité de biosorption pour les deux colorants est présentée sur la **Fig. IV.3**.



**Figure. IV. 3.** Effet de la dose de biomasse native sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

D'après la **Fig. IV.3**, l'efficacité de biosorption des deux colorants augmente avec l'augmentation de la dose de biomasse native, pour atteindre une efficacité maximum de 22 % et 8,44 % à une dose de 2,0 et 1,0 g/L pour les colorants RG12 et DR89 respectivement. Par la suite, la capacité de biosorption diminue progressivement, quand le dosage augmente. Ce phénomène a été rapporté par divers auteurs [5-8], où la capacité d'adsorption d'un matériau diminue avec l'augmentation de la masse utilisée, au-delà d'une certaine dose optimale. Cette diminution s'explique par la présence en excès du biosorbant dans la solution à traiter par rapport à la concentration des colorants disponibles. En effet, après le dosage maximum, une grande quantité de biomasses contenue dans une petite surface va engendrer la réduction de l'efficacité de biosorption, car l'accès des molécules des colorants aux sites de biosorption devient de plus en plus difficile [8]. On notera aussi la différence de la dose de biosorbant entre les deux colorants, pour le colorant DR89 une quantité plus importante est nécessaire pour son élimination alors que pour le colorant RG12 une quantité moins importante permet d'avoir une élimination optimale. Ceci est dû à la différence de taille de la molécule entre les deux colorants, l'une étant plus grande que l'autre va donc nécessiter moins de biomasse, car son accès sera plus facile pour de faibles doses de biosorbant. Alors que pour des molécules de petite taille, la dose optimale sera toujours plus importante ainsi que son efficacité [9]. Étant donné que l'efficacité de biosorption maximale a été atteinte à une dose 1,0 et 2,0 g/L pour les deux colorants, ces valeurs ont été retenues en tant que dose optimale pour étudier l'effet des paramètres restants.

#### IV-3-1-2 Effet de la vitesse d'agitation

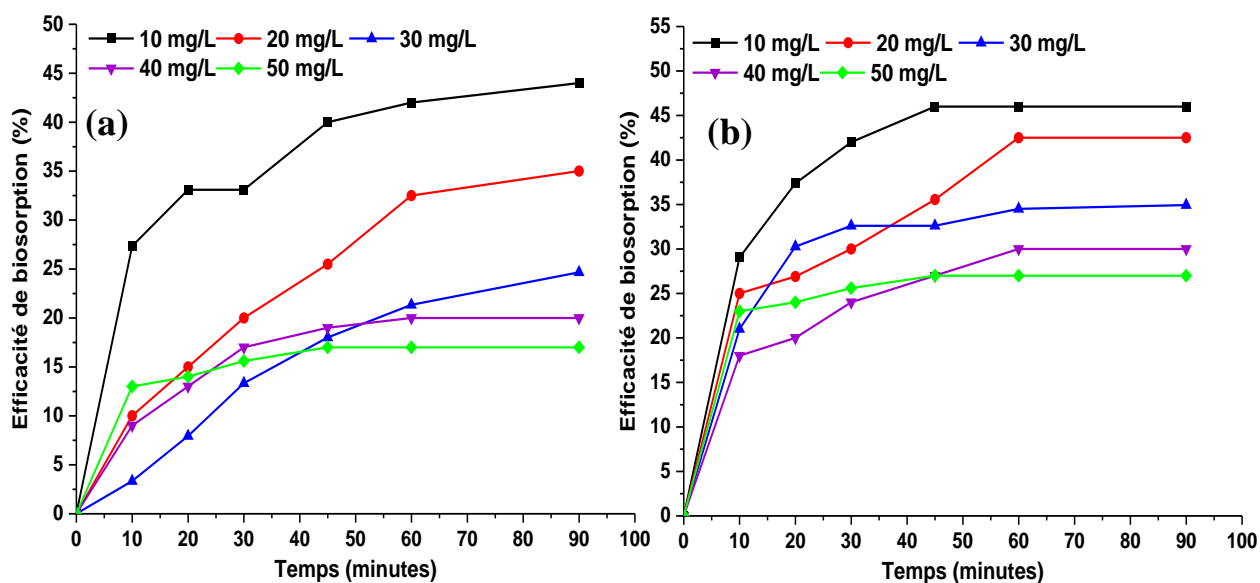


**Figure. IV. 4.** Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption des colorants par la biomasse native a été effectuée en variant la vitesse d'agitation de 150 à 300 tr/min, une concentration initiale des colorants de 50 mg/L à une température de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Les résultats illustrés sur la **Fig. IV.4** indiquent que l'efficacité de biosorption des deux colorants sur la biomasse native augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation dans un intervalle de vitesse compris entre 150-200 tr/min, avec une vitesse optimale de 200 tr/min, où l'efficacité atteinte est de 27 % et 20 % pour les colorants DR89 et RG12 respectivement. Au-delà de cette vitesse, l'efficacité de biosorption tend à diminuer jusqu'à atteindre 9 et 5 % pour les deux colorants. L'effet de la vitesse d'agitation peut être expliqué par le fait que la vitesse d'agitation est comprise entre 150-200 tr/min l'interface du film existant entre la phase liquide et solide tend à diminuer sous l'effet de l'agitation, par conséquent le passage des molécules (colorants) vers la surface du biosorbant va être plus facile. Cependant, pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min nous avons constaté une importante diminution de l'efficacité de biosorption, ceci est dû au grand mouvement de flux de matière qui va perturber le transfert de matière et réduire la biosorption [10].

#### IV-3-1-3 Effet de la concentration initiale des colorants

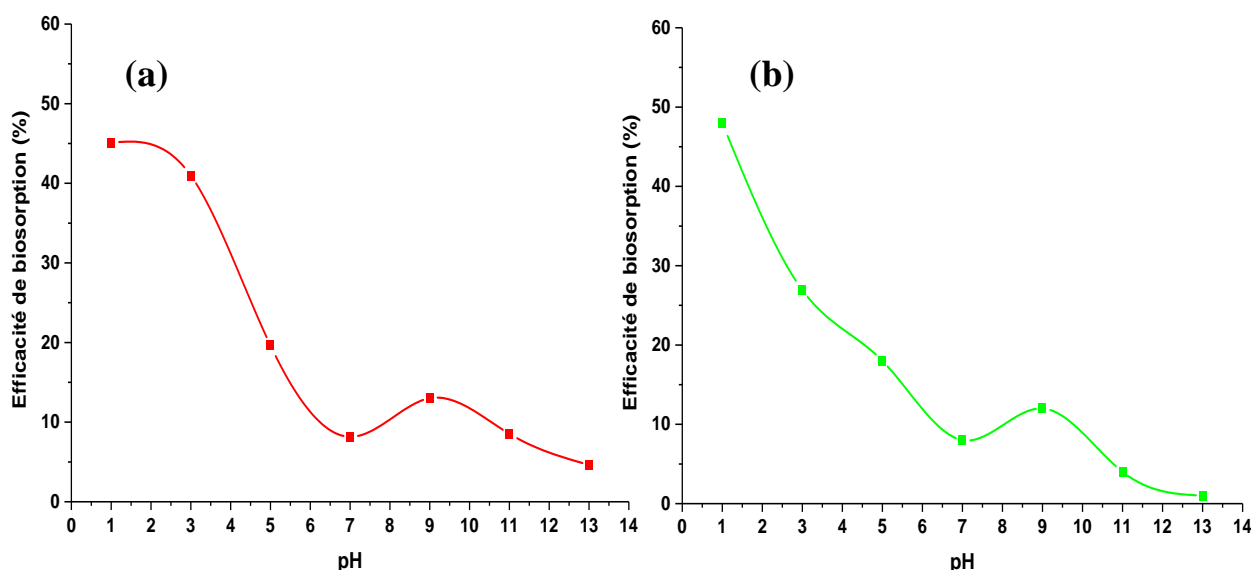


**Figure. IV. 5.** Effet de la concentration initiale sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

L'effet de la concentration initiale du colorant est un paramètre important, car plus la concentration des polluants est élevée, moins l'efficacité est importante. Dans notre cas l'effet de la concentration initiale a été étudié dans un intervalle compris entre 10-50 mg/L pour les deux colorants à une vitesse d'agitation 200 rpm/min, température  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et un pH égal à 6. La **Fig. IV.5** montre que la biosorption est meilleure lorsque la concentration augmente de 20-30 mg/L.

L'efficacité de biosorption maximale atteinte été égal 45 % pour les deux colorants à une concentration optimale de 10 mg/L ; ensuite la biosorption tend à diminuer quand les concentrations initiales augmentent. Ces résultats s'expliquent par le principe de la force motrice causée par le gradient de concentration lors du transfert de matière, en effet à faible concentration le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules des colorants est élevé, par conséquent ils sont facilement biosorbés par la biomasse native [11]. Toutefois quand la concentration initiale des colorants augmente, une faible efficacité est observée qui est due à la saturation rapide de la surface de la biomasse ; celle-ci ayant un nombre de sites actifs limités, va réduire l'efficacité de biosorption [12]. Tandis qu'à faible concentration la disponibilité des sites actifs par rapport aux molécules des colorants est suffisante pour avoir une bonne efficacité.

#### IV-3-1-4 Effet du pH de la solution



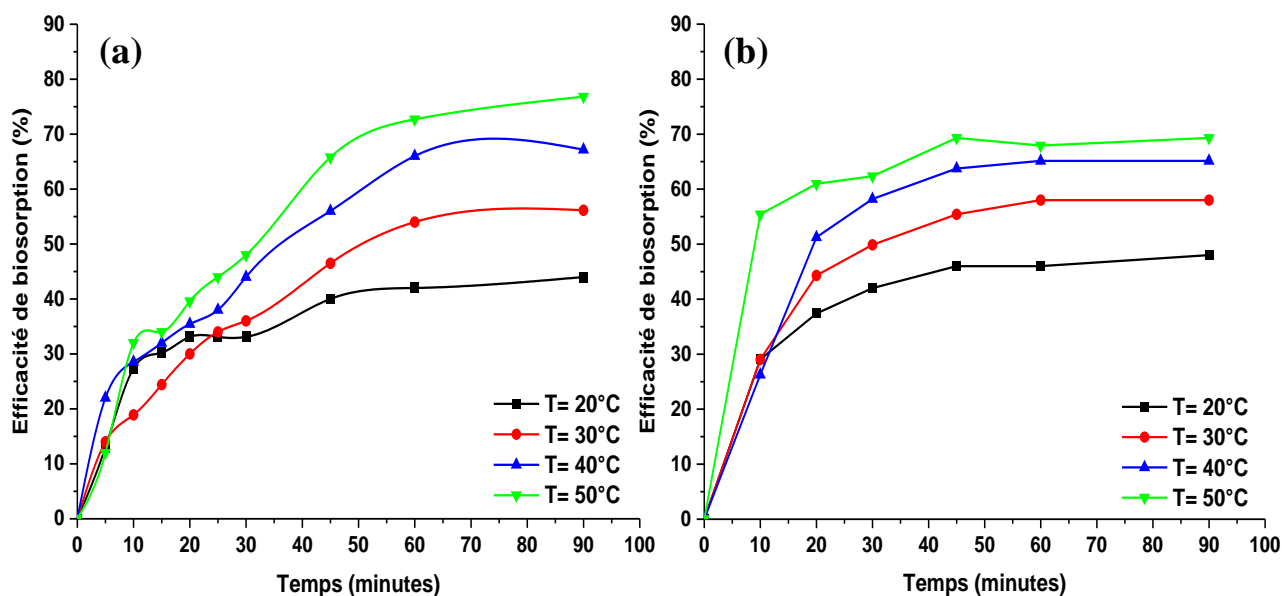
**Figure. IV. 6.** Effet du pH de la solution sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

L'influence du pH de la solution a été étudiée dans un intervalle compris entre 1-13, pour cela le pH de l'eau distillée a été ajusté au préalable (avant l'ajout du colorant) par une solution d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium à une concentration de 1M, puis les solutions ont été préparées par l'ajout des colorants, la variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction du pH est représentée sur la **Fig. IV.6**. L'efficacité de biosorption de la biomasse native pour les colorants DR89 et RG12 augmente avec la diminution du pH de la solution, d'où pour un pH acide égal à 1, la valeur maximale de l'efficacité est atteinte 45, 48 % pour DR89 et RG12 respectivement. Au fur et à mesure que le pH de la solution augmente l'efficacité de biosorption des colorants tendent à diminuer et elle est pratiquement nul 8,15 et 8 % à un pH égal 7, valeur proche du  $pH_{PCN}$  de la

biomasse. Ensuite pour l'intervalle de pH compris entre 7-9 l'efficacité de biosorption augmente jusqu'à 13 et 12 % pour enfin diminuer encore à des pH supérieurs à 9 pour les deux colorants étudiés. L'effet du pH de la solution peut être expliqué sur la base des résultats du  $pH_{PCN}$  de la biomasse native trouvé précédemment, puisque celui-ci est égal à 7,6 donc pour des pH acides inférieurs au  $pH_{PCN}$  la surface de la biomasse sera chargée positivement pouvant de ce fait mieux biosorbée les colorants ayant une charge négative principalement due à leur groupement sulfate [13, 14]. La faible valeur de l'efficacité de biosorption, obtenue à un pH de 7, est probablement due à la neutralité des charges à ce pH qui est proche du  $pH_{PCN}$  de la biomasse native [15].

Quant à la biosorption importante observée pour un pH égal à 9, celle-ci est peut-être provoquée par une interaction électrostatique entre les charges positives de la fonction amine des colorants et la charge négative de la biomasse [16], mais aussi à la présence des fonctions aromatiques dans la biomasse et les colorants qui sont susceptibles de participer à la biosorption des polluants par l'interaction  $\pi$ - $\pi$  [17]. Pour des pH supérieurs à 9, la forte présence de charges négatives, ainsi que la présence des ions  $OH^-$  susceptible de se biosorber à l'instar des colorants, sont les principales causes de la diminution de l'efficacité de biosorption [17].

#### IV-3-1-5 Effet de la température de la solution



**Figure. IV. 7.** Effet de la température de la solution sur la biosorption du colorant (a) DR89, (b) RG12.

La température de la solution est un paramètre important qui peut influencer la biosorption positivement, pour cela nous avons testé différentes températures variant de 20 jusqu'à 50 °C, en utilisant les conditions optimales déterminées précédemment à l'exception de la concentration celle-ci a été fixée à 50 mg/L pour les deux colorants. Les résultats représentés sur la **Fig. IV.7** montrent

l'influence positive de la température sur l'efficacité de biosorption, en effet avec l'augmentation de la température de solution l'efficacité de biosorption augmente de 45 et 48 % jusqu'à 77 et 69 % pour DR89 et RG12 respectivement à une température de 50 °C. L'effet positif de la température peut être expliqué par le fait qu'une augmentation de la température peut aboutir à un élargissement des pores pouvant mieux faciliter la pénétration des colorants dans les pores inaccessibles et atteindre certaines fonctions de surface encore libres [18]. On peut suggérer aussi qu'avec l'augmentation de la température l'énergie cinétique des molécules organiques augmente et par conséquent la migration des molécules à l'intérieur des pores devient plus rapide [19].

### V-3-1-6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en faisant varier la température entre 20-50 °C dans le but de calculer l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ , l'enthalpie  $\Delta H$  et l'entropie  $\Delta S$  à partir de l'équation suivante [20]:

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) = -RT \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

En combinant l'équation (1) et (2) on obtient :

$$\ln(K_d) = \frac{q_e}{C_e} = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

Le tracé de la courbe  $\ln(k_d) = f(T)$  on peut déterminer à partir de la pente  $\Delta H$ , ensuite de l'ordonnée à l'origine  $\Delta S$  [21]. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption des deux colorants sont représentés dans le **Tab. IV.2**. Les valeurs négatives de  $\Delta H$  montrent que le phénomène est exothermique, aussi les valeurs négatives de  $\Delta G$  suggèrent une biosorption spontanée et la valeur positive de l'entropie montre une augmentation du degré du désordre des molécules des colorants à l'interface solide-liquide pendant la biosorption des colorants [22].

**Tab. IV.2** Résultats des paramètres thermodynamiques de la biosorption des deux colorants.

Colorant	T (°C)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol. K)
<b>DR89</b>	20	- 69,779	- 35,651	0,11648
	30	- 70,944		
	40	- 72,109		
	50	- 73,274		
<b>RG12</b>	20	-48,547	- 24,169	0,0832
	30	- 49,379		
	40	- 50,211		
	50	- 51,043		

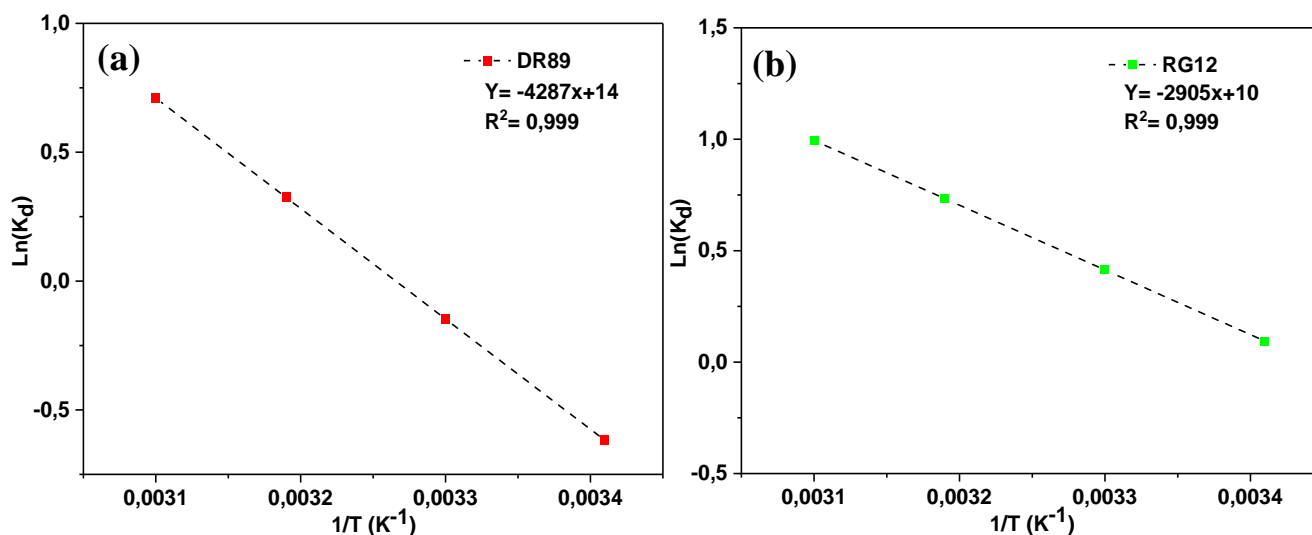


Figure. IV. 8 La courbe  $\ln(k_d) = f(1/T)$  pour la biosorption du colorant (a) DR89 et (b) RG12.

#### IV-4 Biosorption des colorants textiles par la biomasse prétraitée

Dans cette partie, le travail consiste à modifier la biomasse *Lemna minor* (LM) par un prétraitement basique et acide dont le but est d'améliorer sa capacité d'adsorption, pour l'élimination de deux colorants textiles à savoir Direct Red 89 (DR89), Reactive Green 12 (RG12).

L'effet du prétraitement par différents agents chimiques permet d'agir sur les caractéristiques de la biomasse telles que : la surface spécifique, les fonctions de surface, le volume et le diamètre des pores. Ces caractéristiques peuvent aider à comprendre l'importance du prétraitement et nous permettent aussi de comparer l'efficacité de ces biosorbants prétraités vis-à-vis des polluants dangereux tels que ces colorants textiles l'Ecarlate solophényl Direct Red 89 (DR89), Vert cibacron Reactif Green 12 (RG12).

##### IV-4-1 Préparation et prétraitement des biosorbants

Après, la collection de la plante aquatique *Lemna minor* (L.M), elle est lavée plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés. Après filtration, un séchage à une température de  $75^{\circ}C$  pendant 24 heures a été effectué dans une étuve. Ensuite, la biomasse est stockée dans une boîte pour être prétraitée. La méthode de prétraitement consiste à préparer des solutions de (1M) d'acides (HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) et de bases (NaOH,  $Na_2HCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ) dans un volume de solution de 200 mL. A ces solutions, 10 grammes de biomasse native (sèche) sont ajoutés, le mélange est mis sous agitation (200 tours/min) à une température ambiante pendant 4 heures. Après ce temps la biomasse est filtrée, lavée par de l'eau de robinet puis par de l'eau distillée plusieurs fois avant d'être séchée à une température de  $75^{\circ}C$  pendant 24 heures [5].

Les échantillons de biomasse seront ainsi nommés :

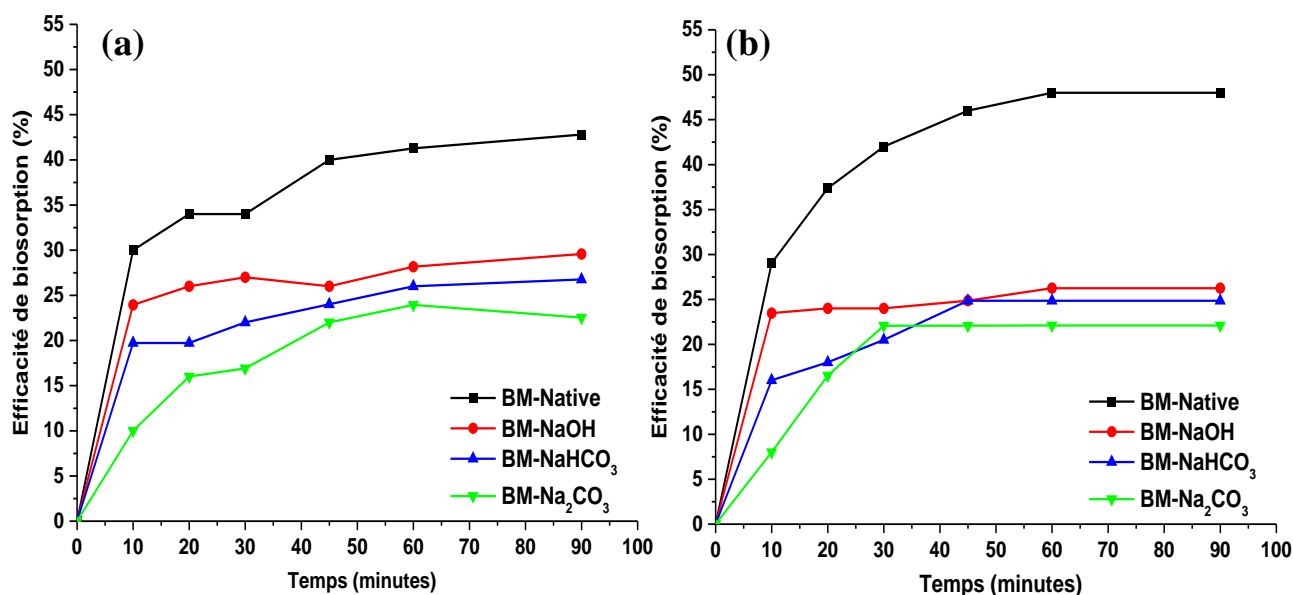
BM-native pour la biomasse native (BM-  $H_3PO_4$  BM- $H_2SO_4$ , BM-HCl, BM-NaOH, BM- $Na_2HCO_3$ , BM- $Na_2CO_3$ ) pour les biomasses qui ont été traitées par les différents agents chimiques.

Des essais de biosorption sont effectués sur ces différentes biomasses dans les conditions optimales ; et leur capacité de biosorption va être comparée entre elles. Le prétraitement ayant donné le meilleur résultat pour la biosorption des colorants étudiés Ecarlate solophényl (Direct Red 89 (DR89), Vert cibacron (Reactive Green 12 (RG12) va être ensuite optimisé en faisant varier la concentration de l'agent activant et le temps de prétraitement pour encore mieux augmenter la capacité de fixation vis-à-vis de ces colorants.

## IV-4-2 Effet du prétraitement sur la biosorption des colorants

### IV-4-2-1 Effet du prétraitement basique

Dans cette étape l'effet du prétraitement de la biomasse par les bases sur l'élimination des colorants, va être étudié. Les résultats de la **Fig.IV.9** montrent que le prétraitement basique sur la biomasse native semble avoir un effet négatif sur l'efficacité de biosorption des deux colorants. D'où, une diminution de l'efficacité de biosorption de 44 % pour la BM-native jusqu'à 27, 23% vis-à-vis du colorant DR89 et 25, 22% pour le colorant RG12 pour la biomasse BM-NaHCO<sub>3</sub> BM- $Na_2CO_3$  respectivement. Parmi tous les agents basiques l'hydroxyde de sodium semble avoir la meilleure efficacité de biosorption, où 30,26% et 25% ont été atteint pour DR89, RG12 respectivement. La meilleure efficacité de l'hydroxyde de sodium en tant qu'agent activant, est due à la présence plus importante de la fonction hydroxylique, responsable de la biosorption des colorants, mais aussi à sa capacité à éliminer la matière organique comme démontré dans l'analyse FTIR, où la disparition du pic responsable de la liaison C=C a été observée. Voir **Fig. V. 2b**.



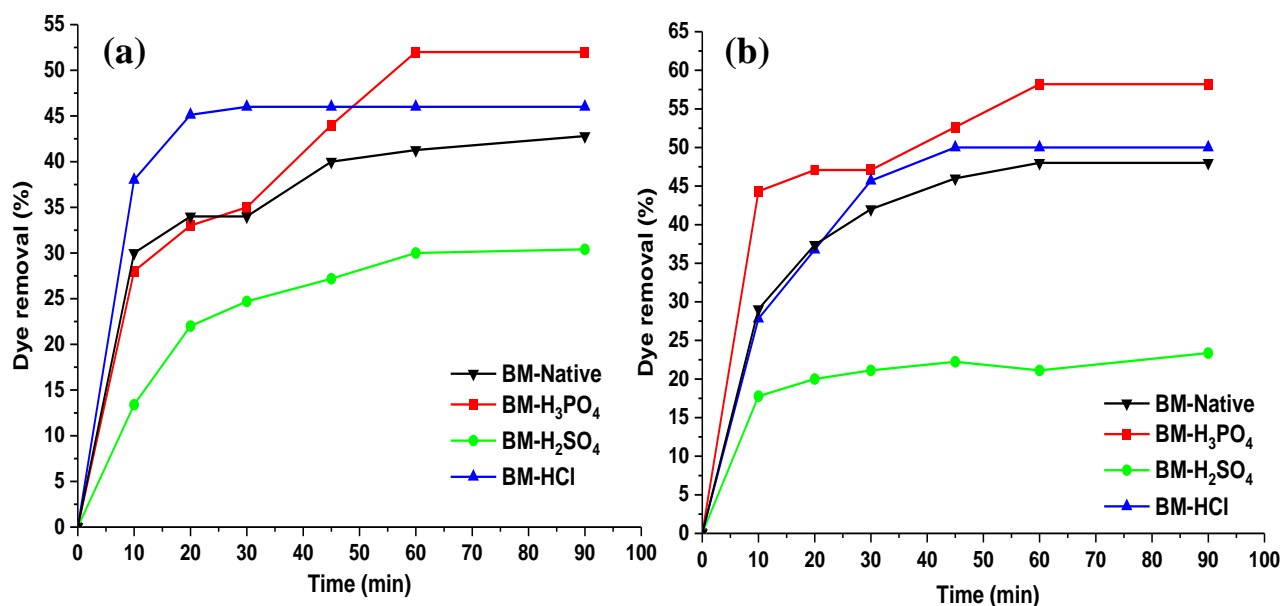
**Figure. IV. 9.** Effet du prétraitement basique sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

La faible biosorption des colorants est due à l'occupation des sites de la biomasse par le carbonate de sodium conduisant à leur non-disponibilité [23]. L'analyse FTIR a aussi montré la présence des pics à 1430 et 1631  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration du carbonate de sodium, sa formation a été provoquée, soit par l'agent activant lui-même ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou bien par  $\text{NaOH}$  réagissant avec le carbone contenu dans la biomasse par la réaction suivante [24, 25] :



#### IV-4-2-2 Effet du prétraitement acide

L'effet du prétraitement acide sur la biosorption des colorants est représenté sur la **Fig. IV.10**, qui montre que BM-HCl a une efficacité légèrement plus élevée que celle de la biomasse native égale à 46 et 50 %, alors que BM- $\text{H}_3\text{PO}_4$  montre une amélioration significative par rapport à la biomasse native égale à 55 et 50% ceci pour les deux colorants (DR89 et RG12) respectivement.



**Figure. IV. 10.** Effet du prétraitement acide sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

Ces résultats sont dus à l'effet positif du prétraitement acide qui a augmenté la surface spécifique en éliminant la matière minérale et organique contenue dans la biomasse native [26]. L'efficacité supérieure pour le cas de BM- $\text{H}_3\text{PO}_4$  est aussi due à la présence de la fonction P-O dans la biomasse qui peut être impliquée dans la biosorption des colorants à faible pH.

Dans le cas de BM- $\text{H}_2\text{SO}_4$  une diminution importante de 30, 23 % est observés pour le colorant DR89 et RG12 respectivement. Les résultats de la caractérisation chimiques ( $S_{\text{BM}}$ ) et spectroscopique (FTIR) obtenue, ont montré que les biomasses prétraitées ont tous subi une augmentation de leur

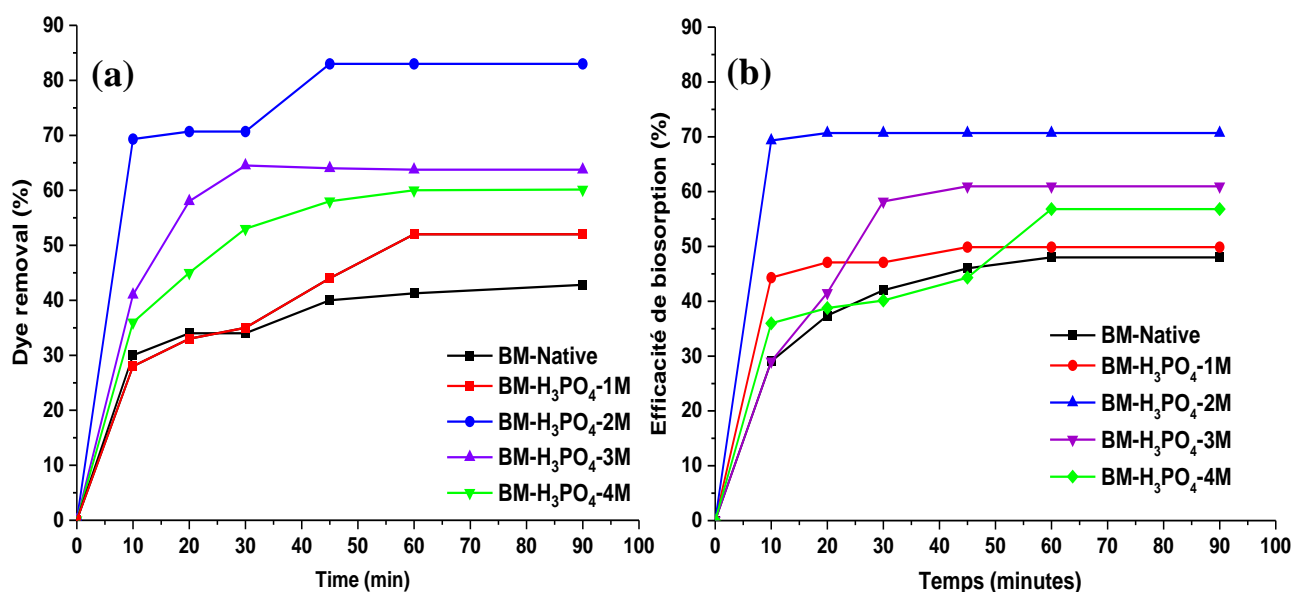
surface spécifique voir **Tab. V.1 chapitre V**; mais la diminution des fonctions de surface pour BM-HCl mis en évidence par le titrage de Boehm (voir **Tab. V.2 chapitre V**) et la présence de la liaison sulfate observée dans le spectre FTIR (voir **Fig. V.2a chapitre V**), portant une charge négative même à faible pH dans BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peuvent expliquer la diminution de la biosorption [27].

#### IV-4-2-3 Optimisation des paramètres du prétraitement

Les résultats obtenus du prétraitement acide et basique nous ont permis de choisir le meilleur agent activant pour optimiser les paramètres du prétraitement. Pour cela, nous avons choisi l'hydroxyde de sodium et l'acide phosphorique afin de varier leur concentration lors du prétraitement pour voir leur effet sur l'efficacité de biosorption.

##### IV-4-2-3-1 Effet de la concentration de l'acide phosphorique

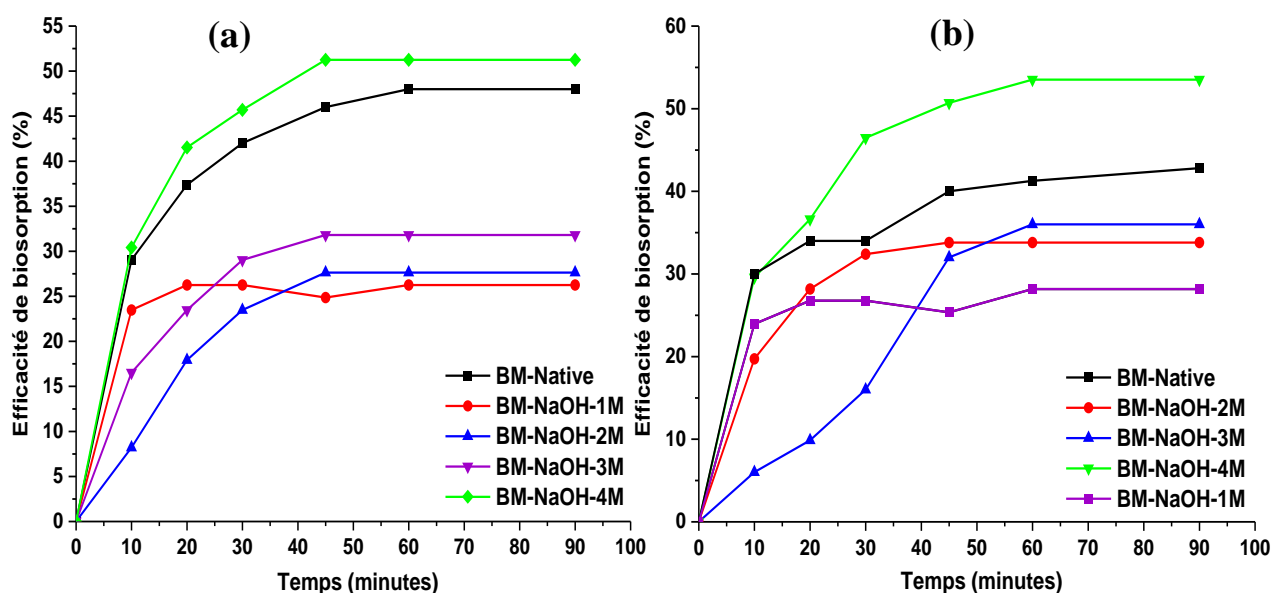
Les résultats de la **Fig. IV.11** montrent que l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique permet d'augmenter l'efficacité de biosorption, avec un maximum égal à 83 % et 71 % pour DR89 et RG12 respectivement, alors que pour des concentrations supérieures à 2M l'efficacité de biosorption tend à diminuer. BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-2M a montré la meilleure élimination des deux colorants, ceci peut être due à la grande capacité de déshydratation de l'acide phosphorique pouvant provoquer l'élargissement des pores pour permettre la création d'une nouvelle fonction de surface P-O qui peut participer à la rétention des colorants en milieux acides [28]. Aussi l'augmentation de nombre de fonction de surface et de la surface spécifique (voir **Tab.V.3 chapitre V**) permet d'expliquer cette amélioration [29].



**Figure. IV. 11.** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

#### IV-4-2-3-2 Effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium

Les résultats obtenus dans la **Fig. IV.12** montrent que l'efficacité de biosorption des deux colorants par BM-NaOH sont faible par comparaison à la biomasse native, celle-ci a diminué de 44 et 46 % jusqu'à 36 et 32 % pour DR89 et RG12 respectivement. Néanmoins, pour une concentration égale à 4 M l'efficacité de biosorption a été améliorée jusqu'à 54 et 51 % respectivement pour DR89 et RG12, car à haute concentration l'hydroxyde de sodium peut agir comme un agent déshydratant au lieu de réagir avec le carbone pour produire de l'hydrogène affectant de ce fait l'efficacité de biosorption [25]. L'effet déshydratant de l'hydroxyde de sodium à de hautes concentrations a été observé par plusieurs auteurs [24 25, 28] qui ont montré un développement de la surface spécifique de biosorbants, par conséquent une augmentation de la rétention des colorants.



**Figure. IV. 12.** Effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

#### IV-4-2-3-3 Effet du temps de prétraitement

L'effet du temps a été étudié entre 2-8 heures pour la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-2M et entre 2-6 heures pour BM-NaOH-4M, car un temps de prétraitement supérieur à 6 heures a complètement décomposé la biomasse. Les résultats de la **Fig. IV.13** montrent que pour à un temps de prétraitement compris entre 2-4 heures, l'efficacité de biosorption augmente de 46 % à 83 et 73 % pour les colorants DR89 et RG12 respectivement dans le cas de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-2M, au-delà de cet intervalle (6-8 heures) l'efficacité de biosorption diminue jusqu'à atteindre 55 % pour les deux colorants. Le même phénomène est observé pour la biomasse BM-NaOH-4M, où l'efficacité de biosorption des deux colorants tend à augmenter légèrement quand elle est traitée à un temps de quatre heures (BM-NaOH-4H), pour atteindre une valeur maximale de 55 et 51 % pour les colorants DR89 et RG12

respectivement, puis quand le temps de prétraitement est prolongé, cette efficacité diminue considérablement. Ceci suggère que 4 heures, est le temps optimal pour le prétraitement de la biomasse par un agent acide ou basique, car durant ce temps la matière organique se décompose autant que possible provoquant par conséquent le développement de la surface spécifique et en même temps les pores formés se développent encore plus jusqu'à devenir des micros et mésos pores. Mais pour un temps de prétraitement supérieur à quatre heures, le développement des nouveaux pores formés, commence à se décomposer influençant de ce fait négativement la biosorption des colorants [29]. Le même phénomène a été observé avec d'autres biosorbants [30, 31] activés avec l'acide phosphorique à différent temps de prétraitement, où le temps optimal était égal à 30 minutes. Par contre pour un temps de prétraitement prolongé, une diminution importante de la surface spécifique a été observée.

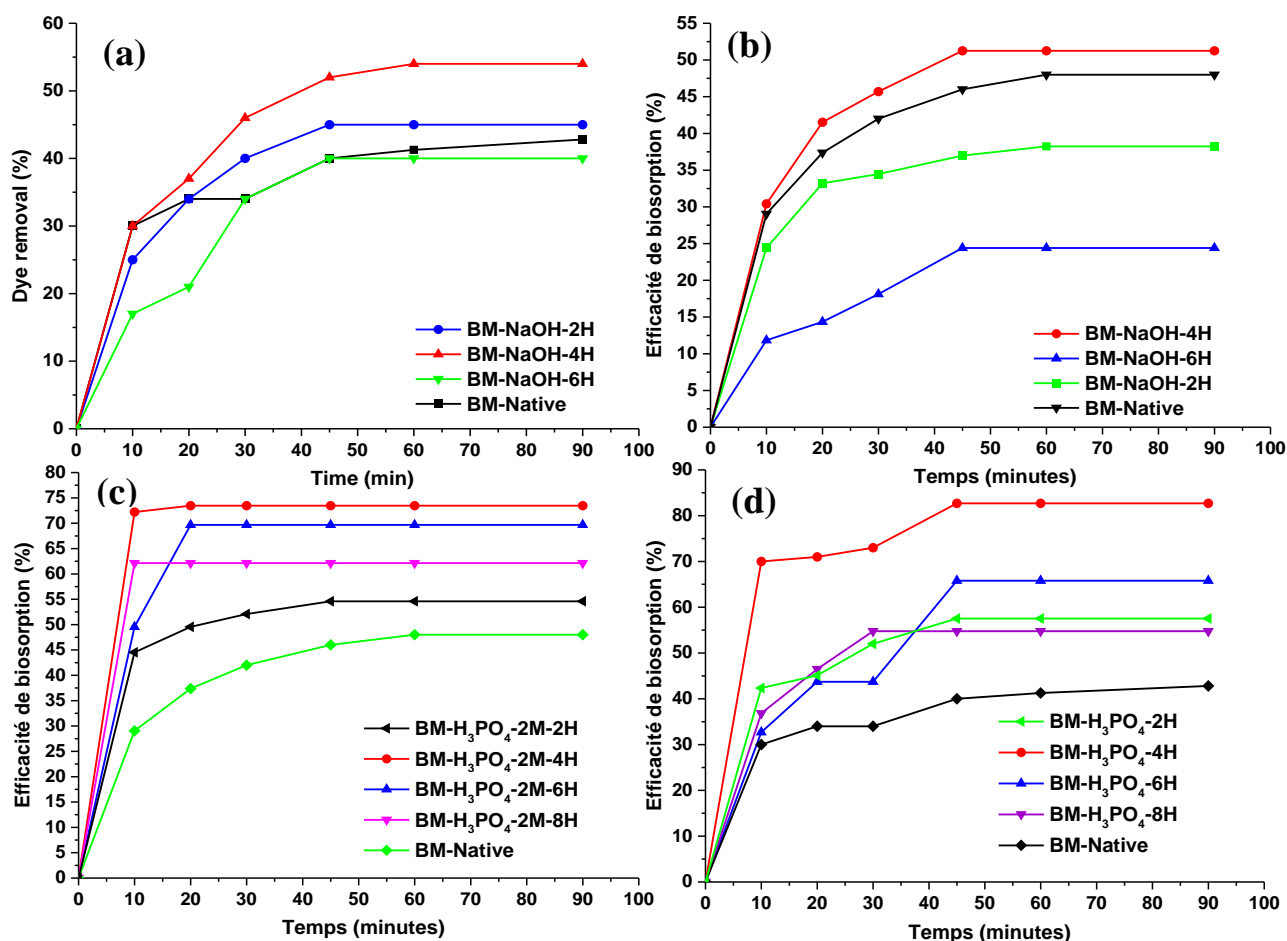


Figure. IV. 13. Effet du temps de prétraitement sur la biosorption des colorants (a, b) DR89, (c, d) RG12.

## IV-5 Modélisation des isothermes et cinétique de la biosorption des colorants

### IV-5-1 Modélisation des isothermes de biosorption par la biomasse prétraitée

La modélisation mathématique à l'aide des isothermes du phénomène de biosorption est importante pour mieux expliquer l'interaction entre le biosorbant et les polluants. Pour cela nous avons utilisé cinq modèles d'isothermes à savoir Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R) sous leur forme linéaire (voir **Tab. IV.3**) en faisant varier la concentration initiale des colorants DR89 et RG12 entre 20-50 mg/L. Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et la comparaison de la quantité biosorbée expérimentale et calculée ( $q_{exp}$ ,  $q_{cal}$ ) ont été utilisés comme critère de choix.

**Tableau. IV.3.** Différents modèles d'isotherme utilisés pour la biosorption des colorants.

Modèle	Forme linéaire
Langmuir	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$
Elovich	$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \ln \frac{K_E}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} (Q_e)$
Temkin	$Q_e = \frac{RT}{bt} \ln(K_T) + \frac{RT}{bt} \ln(C_e)$
Dubinin-Radushkevich	$\ln(Q_e) = \ln(Q_{max}) - \beta(\varepsilon)^2$ Avec $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$

Le **Tab. IV.5.** Représente les résultats et les constantes de chaque isotherme ainsi que le coefficient de détermination ( $R^2$ ). En comparant les valeurs de  $R^2$ , on observe que pour les modèles de Elovich, Temkin et Dubinin-Radushkevich les valeurs du coefficient de détermination sont faibles ( $R^2 < 0,90$ ) et donc ces modèles ne peuvent pas décrire la biosorption des colorants. Le modèle de Langmuir et Freundlich ont un coefficient de détermination ( $R^2 > 0,98$ ), toutefois la valeur de  $q_{cal}$  égale à 15,96, 10,25 mg/g pour le modèle de Freundlich est proche de  $q_{exp}$  (11,04, 12 mg/g), nous permet de dire que ce modèle est plus approprié pour décrire le phénomène de biosorption des deux colorants DR89 et RG12 par la biomasse prétraitée. Le modèle de Freundlich stipule que la surface d'un adsorbant est hétérogène, avec une distribution non uniforme des sites actifs en fonction de l'énergie d'adsorption [32].

### IV-5-2 Etude cinétique de la biosorption des colorants

L'étude cinétique de la biosorption des colorants par la biomasse prétraitée ont été analysées en utilisant quatre modèles tels que le pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, modèle Elovich et de diffusion intraparticulaire qui sont représentés dans le **Tab. IV.5**. Les courbes ont été tracées en utilisant plusieurs concentrations initiales des colorants RG12 et DR89 comprises entre 50-20 mg/L, et comme pour la modélisation des isothermes le coefficient de détermination  $R^2$  et la quantité adsorbée calculée ont été utilisé comme critère de sélection du modèle adéquat.

D'après les résultats indiqués dans le **Tab. IV.6**, les coefficients de détermination des modèles de diffusion intraparticulaire et celui d'Elovich sont compris entre 0,943-0,630 pour les deux colorants. On peut conclure à partir de cela que ces modèles ne peuvent pas être décrire la cinétique de la biosorption des colorants par la biomasse prétraitée. Pour le modèle du pseudo premier ordre les coefficients de détermination sont compris entre 0,721-0,526 pour le colorant DR89 et entre 0,927-0,614 pour le colorant RG12.

Par contre pour le modèle du pseudo second ordre, les coefficients de détermination trouvés sont compris entre 0,997-0,993 pour le colorant DR89 et entre 0,997-0,985 pour le colorant RG12, de plus la comparaison entre les quantités biosorbées théorique et expérimentale, montre que le modèle du pseudo second ordre décrit parfaitement la cinétique de biosorption des colorants DR89 et RG12 par la biomasse prétraitée.

**Tableau. IV.4.** Différents modèles cinétiques utilisés pour la biosorption des colorants.

Modèle	Forme linéaire
Pseudo-premier ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_F t$
Pseudo-second ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$
Diffusion intra-articulaire	$Q_t = K_{d,i} t^{1/2} + C$
Modèle d'Elovich	$Q_t = \beta \ln(t) + \alpha$

**Tableau. IV.5.** Résultats de la modélisation des isothermes de biosorption des deux colorants par la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Isotherme modèle	Paramètres	DR89 valeurs	RG12 valeurs
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,995	0,989
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	11,00	12,00
	q <sub>max</sub> (mg/g)	17,85	37,59
	K <sub>L</sub> (mg <sup>-1</sup> )	0,0096	0,0040
Freundlich	R <sup>2</sup>	<b>0,999</b>	<b>0,980</b>
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	11,00	12,00
	q <sub>max</sub> (mg/g)	<b>15,96</b>	<b>10,25</b>
	K <sub>F</sub> (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g)	0,058	0,0523
	1/n <sub>F</sub>	1,72	1,62
Elovich	R <sup>2</sup>	0,918	0,694
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	11,00	12,00
	q <sub>cal</sub> (mg/g)	15,00	9,80
	K <sub>E</sub> (L/mg)	10,35	0,1772
Temkin	R <sup>2</sup>	0,11	0,815
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	11,00	12,00
	q <sub>cal</sub> (mg/g)	8,51	32,34
	B <sub>t</sub> (kJ/mol)	1,058	0,331
	K <sub>T</sub> (L/mg)	0,606	0,1421
Dubinin-Radushkevich	R <sup>2</sup>	0,893	0,870
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	11,00	12,00
	q <sub>cal</sub> (mg/g)	10,17	9,59
	B (j <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	2×10 <sup>-5</sup>	2×10 <sup>-5</sup>
	E (kJ/mol)	7,00	7,07

**Tableau. IV. 6.** Résultats des paramètres cinétiques de la biosorption des colorants DR89 et RG12 par la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Model cinétique	Concentration (mg/L)	50		40		30		20	
		DR89	RG12	DR89	RG12	DR89	RG12	DR89	RG12
Pseudo-premier- Ordre	<b>R<sup>2</sup></b>	0,526	0,927	0,952	0,689	0,526	0,650	0,721	0,614
	<b>q<sub>e, cal</sub> (mg/g)</b>	42,63	6,77	11,08	3,88	20,68	1,64	6,32	1,62
	<b>q<sub>e, exp</sub> (mg/g)</b>	11,56	12,00	8,5	8,5	6,63	5,24	5,10	3,5
	<b>K<sub>1</sub> (1/min)</b>	0,007	0,0486	0,0284	0,0252	0,007	0,0317	0,0228	0,0097
Pseudo-deuxième- ordre	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,997</b>	<b>0,999</b>	<b>0,998</b>	<b>0,985</b>	<b>0,995</b>	<b>0,996</b>	<b>0,993</b>	<b>0,992</b>
	<b>q<sub>e, cal</sub> (mg/g)</b>	<b>11,54</b>	<b>13,03</b>	<b>8,77</b>	<b>9,67</b>	<b>6,89</b>	<b>5,53</b>	<b>5,40</b>	<b>3,5</b>
	<b>q<sub>e, exp</sub> (mg/g)</b>	11,56	12,00	8,5	8,5	6,63	5,24	5,10	3,5
	<b>K<sub>2</sub> (mg/g.min)</b>	0,0193	0,0102	0,0303	0,0087	0,0252	0,0311	0,0246	0,010
Diffusion intra- particulaire	<b>R<sup>2</sup></b>	0,631	0,928	0,901	0,670	0,630	0,845	0,630	0,846
	<b>q<sub>e, cal</sub> (mg/g)</b>	9,87	13,03	7,57	9,67	5,86	5,53	4,55	3,5
	<b>q<sub>e, exp</sub> (mg/g)</b>	11,56	12,00	8,5	8,5	6,63	5,24	5,10	3,5
	<b>K<sub>di,1</sub> (mg/g.min<sup>1/2</sup>)</b>	0,092	0,0102	0,231	0,0087	0,092	0,0311	0,092	0,010
Elovich	<b>R<sup>2</sup></b>	0,698	0,826	0,940	0,800	0,795	0,876	0,795	0,943
	<b>q<sub>e, cal</sub> (mg/g)</b>	11,14	3,12	8,4	5,41	6,40	8,70	4,86	12,47
	<b>q<sub>e, exp</sub> (mg/g)</b>	11,56	12,00	8,5	8,5	6,63	5,24	5,10	3,5
	<b>α (mg/g.min)</b>	8,91	-0,07	5,54	1,64	3,754	0,734	2,22	2,655
	<b>β (g/mg)</b>	0,497	0,708	0,637	0,839	0,587	1,77	0,587	2,18

#### IV-5 Conclusion

Les résultats expérimentaux de chapitre ont montré que l'élimination des deux colorants par la biomasse native se fait dans des conditions bien précises avec une efficacité de biosorption proche de 45% pour les deux polluants, de plus l'optimisation de la biosorption a montré que le pH et la température sont les paramètres les plus importants pour l'élimination des polluants. Le prétraitement de la biomasse a dévoilé que l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium ont donné les meilleurs résultats en termes de biosorption. Ceci nous a poussés à optimiser le prétraitement en jouant sur la concentration de l'agent activant et le temps de prétraitement ce qui nous a permis d'atteindre une efficacité optimale de 82% et 73% pour les colorants DR89 et RG12 respectivement montrant ainsi l'effet positif du prétraitement chimique.

**Références bibliographique**

- [1] Chen S, Zhang J, Zhang C, Yue Q, Li Y, Li C (2010) Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination* 252-149.
- [2] Aksu Z (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40:997.
- [3] Deligeer W, Gao YW, Asuha S (2011) Adsorption of methyl orange on mesoporous  $\text{I}^3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites, *Applied Surface Science*, 257:35-24.
- [4] Guendouz S (2014) Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 153 pages.
- [5] Ju DJ, Byun IG, Park JJ, Lee CH, Ahn GH, Park TJ (2008) Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresource Technology* 99:7971–7975. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.061>.
- [6] Feng Y, Gong JL, Zeng GM, Niu QY, Zhang HY, Niu CG, Deng JH, yan M (2010) Adsorption of Cd and Zn from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 162:487-494.
- [7] Mahdavi M, Ahmed MB, Haron MJ, Gharayeb Y, Shameli K, Nadi B (2013) Fabrication and Characterization of  $\text{SiO}_2/(3\text{-Aminopropyl})\text{triethoxysilane-Coated Magnetite Nanoparticles}$  for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials* 23:599.
- [8] Gong J, Chen L, Zeng G, Long F, Deng J, Niu Q, He X (2012) Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Journal of environmental sciences* 24(7):1165-1173.
- [9] Wang S, Zhu ZH (2007) Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments* 75:306-314. doi:10.1016/j.dyepig.2006.06.005.
- [10] Khattri SD, Singh MK (2009) Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *J. Hazard. Mater.* 167:1089–1094.
- [11] Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL (2007) Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.* 127:111–119.
- [12] Huang R (2017) Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arab J Chem* 10(1):24-32. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.017>.
- [13] Chiou M, Ho P, Li H (2004) Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically crosslinked chitosan beads. *Dyes Pigm.* 60:69–84.

- [14] Sun D, Zhang Z, Wang M, Wu Y (2013) Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from *enteromorpha prolifera*. *Am. J. Anal. Chem.* 4:17–26.
- [15] Al-Degs Y, Khraisheh M, Allen S, Ahmad S (2000) Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluents, *Water Research*,34:927-935.
- [16] Junxiong CAI, Longzhe CUI, Yanxin W, Chengfu LIU (2009) Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *J. Environ. Sci.* 21(4):534–538.
- [17] Turk M, Boskovic N, Slavkovic A (2019) Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. *Process Saf Environ Prot* 125:50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.
- [18] Dizge N, Aydiner C, Demirbas E, Kobya M, Kara, S (2008) Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 150:737–746
- [19] Son Y, Hong J, Lim H, Kim T (2005) A study of heterobifunctional reactive dyes on nylon fibers: dyeing properties, dye moiety analysis and wash fastness. *Dye Pigm.* 66: 20-05.
- [20] Arunima S, Bhattacharyya KG (2005) Utilization of biosorbent based on *Azadirachta Indica* (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. *Chem. Technol.*, (12):285-295.
- [21] Mittal A, Kurup L, Gupta VK, (2005) Use of waste materials bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard.Mater.*, 117:171–178.
- [22] Gupta, VK, Jain, R, Malathi, S, Nayak, A (2010) Adsorption–desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard and its comparison with charcoal. *J. Colloid Interface Sci.* 348(2):628–633.
- [23] Gratuito MKB, Panyathannaporn T, Chumnanklang RA, Sirinuntawittaya N, Dutta A (2008) Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology. *Bioresour Technol* 99:4847–4895.
- [24] Gerçel Ö, Özcan A, Özcan AS, Gerçel HF (2007) Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 253: 4843-4852.
- [25] Ofomaja AE, Ho YS (2006) Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 30:117-123.
- [26] Postai DL, (2016) Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.*,
- [27] Xia H, Li C, Zhang L, Shu J, Shengzhou Z, Peng J, Cheng S (2016) Kinetics and isotherms studies for congo red adsorption on mesoporous *Eupatorium adenophorum*-based activated carbon via microwave-induced H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *J Mol Liq.* 224:737-744.

- [28] Wang S , Zhu ZH (2007) Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption Dye Pigment 75:306-314. Doi:10.1016/j.dyepig.2006.06.005.
- [29] Asiri AM, Nasar A, Mashkoo F, Inamuddin (2018) Exploring the Reusability of Synthetically Contaminated Wastewater Containing Crystal Violet Dye using *Tectona grandis* Sawdust as a Very Low-Cost Adsorbent. Scientific reports 8:8314.
- [30] Puziy AM, Poddubnaya OI, Socha RP, Gurgul J, Wisniewski M XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. Carbon NY 46: 2113–2123.
- [31] Jönsson LJ, Martín C (2015) Bioresource Technology Pretreatment of lignocellulose : Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. Bioresource Technology 199: 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>.
- [32] Xing y, Liu d, Zhang LP (2010) Enhanced adsorption of Methylene Blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent. Desalination 259:187–191.

## *Chapitre V Caractérisation des biosorbants*

### **V-1 Introduction**

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption. Dans ce chapitre plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées pour étudier le potentiel de fixation de la biomasse avant et après prétraitement, ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de la biosorption. Pour cela, nous avons utilisé une série de protocoles et de techniques avec un rappel descriptif de ces méthodes dans le but d'examiner la composition et la morphologie de la biomasse, avoir une idée sur sa porosité ainsi que la nature de sa polarité, étudier le mécanisme du prétraitement pour une meilleure optimisation et comprendre le mécanisme de biosorption en identifiant les fonctions responsables de la rétention des colorants.

Dans cette partie nous allons donc porter notre attention d'abord sur les propriétés chimiques de la biomasse native et prétraitée par les méthodes chimiques (dosage de Boehm, point de charge nul «  $pH_{PCN}$  » et la surface spécifique déterminée par la méthode de calcul). Ensuite, nous déterminerons sa structure ainsi que son état de biosorption par le biais de différentes techniques de caractérisation spectroscopiques (FT-IR, DRX, XPS et MEB-EDX).

### **V-2 Caractérisation des biosorbants**

#### **V-2-1 Dosage de Boehm**

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm, qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface.

✓ **Mode opératoire :** Des échantillons de matériau (0,5 g) ont été mis en contact avec 50 mL de solution de concentration 0,1 M de HCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> contenues dans des béchers et maintenues en agitation constante dans un bain thermostaté à 20±1°C pendant 48 heures, en considérant que NaHCO<sub>3</sub> neutralise les groupes carboxyliques, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralise les groupes carboxyliques et les groupes lactones, et NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques. Un titrage à blanc sans présence de biomasse a été effectué pour éliminer les interférences dues aux excès de bases ou acides.

Après filtration les solutions sont dosées par HCl ou NaOH a une concentration de 0,05 M. le nombre de sites des diverses fonctions acides et basiques est calculé à partir de la quantité de NaOH et HCl qui réagit avec le biosorbant [1], en utilisant la formule suivante [2]:

$$F_x = \frac{(V_{ex} - V_{bx}) \times M_t \times DF}{m} \quad (7)$$

Ou  $V_{ex}$ ,  $V_{bx}$  volume de titrage a blanc et en présence du biosorbant respectivement (mL),  $M_t$  concentration molaire (mol/g), DF facteur de dilution, m masse du biosorbant (g).

**Tableau.V. 1.** Résultats du titrage de Boehm et du point de charge nul pour les biomasses prétraitée avec les acides.

Fonction (mmol/g)	BM-Native	BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -1M	BM-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1M	BM-HCl-1M
Carboxylic acid	0,5	0,4	1,5	0,65
Lactone	0,0	0,35	0,65	0,6
Phenol	0,85	0,6	0,9	0,55
Total	1,35	1,35	3,05	1,8
Fonction basique	2,1	2,1	2,5	1,75
pH <sub>PCN</sub>	7,4	1,8	1,4	2,0

**Tableau.V.2.** Résultats du titrage de Boehm et du point de charge nul pour les biomasses prétraitée avec les bases.

Fonction (mmol/g)	BM-Native	BM-NaOH-1M	BM-NaHCO <sub>3</sub> -1M	BM-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1M
Carboxylic acid	0,5	1,33	1,0	0,8
Lactone	0,0	0,0	1,33	1,0
Phenol	0,85	0,33	0,25	0,55
Total	1,35	1,66	2,58	2,35
Fonction basique	2,1	2,1	3,0	3,5
pH <sub>PCN</sub>	7,4	9,6	9,3	9,8

Le dosage de Boehm a été effectué sur la biomasse native et prétraitée par les différents agents activant. Les résultats présentés dans le **Tab V.1, V.2** montre que la biomasse native a un caractère basique due à la prédominance des groupements basiques sur les groupements acides.

Cependant le prétraitement par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl montre une augmentation des groupements acides et plus particulièrement des acides carboxyliques et phénols pour la plupart des biomasses, mais aussi la présence des groupements lactones. Ce phénomène est aussi observé pour les biomasses prétraitées avec les bases utilisées, où une augmentation plus importante a été observée pour les fonctions acides carboxyliques et basiques.

Ces résultats sont dus au pouvoir oxydant des différents agents activant utilisé qui peuvent amorcée une réaction d'oxydation ou un greffage des fonctions oxygénée (sulfate ou phosphate) [3-5]. La même chose est aussi observée avec le prétraitement basique ou l'oxydation de la biomasse traduite par l'augmentation des fonctions acides est mieux engendrée par NaOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [6].

D'autres auteurs ont aussi trouvé que l'utilisation de certains agents activant comme les bases ou les acides a donné le même résultat [7, 8].

### V-2-2 Point de charge nul $pH_{PCN}$

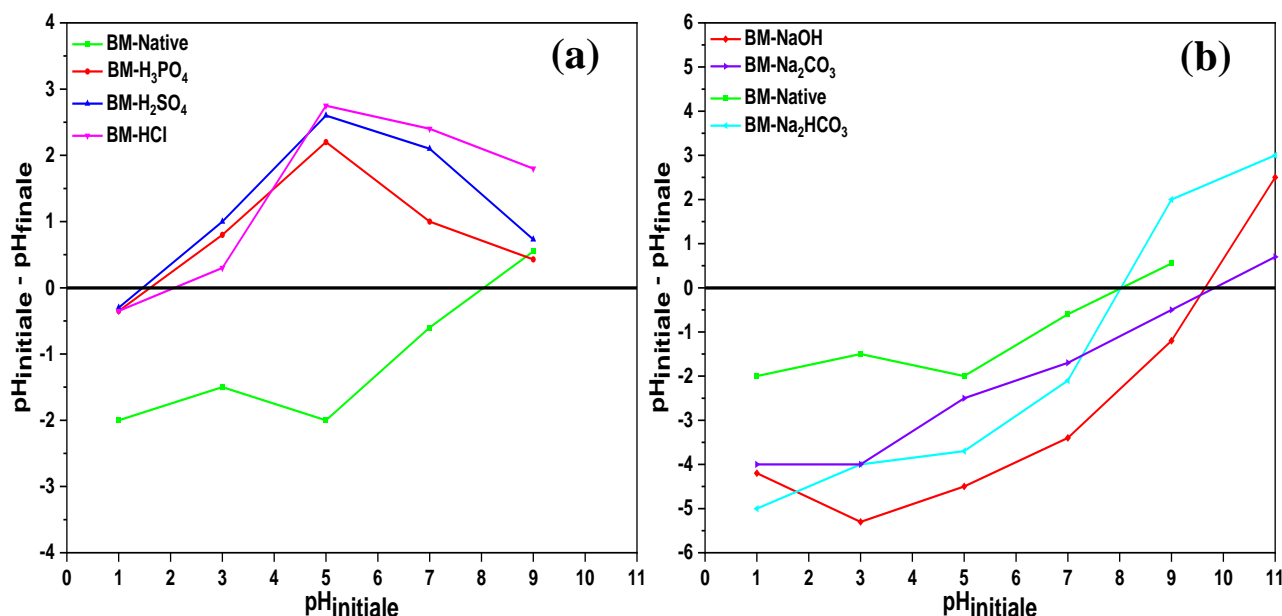
Le point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'élimination. Le  $pH_{PCN}$  des biosorbants natif et prétraité a été déterminé selon la méthode électrochimique [9].

✓ **Mode opératoire :** Des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le  $pH(\text{initial})$  de chacune des solutions est ajusté à un  $pH$  initial variant de 1 à 14 par ajout de  $H_3PO_4$  ou de NaOH concentré (1M), pour éviter le changement de volume. Une masse de 0,15 g de biosorbant est introduite dans un bécher où le  $pH$  de la solution est fixé. Ces derniers sont soumis à une agitation magnétique (250 trs/min) durant 24 heures à 20 °C. Après ce temps d'agitation, le  $pH$  (final) de chaque solution est mesuré.

Le tracé du graphe  $pH(\text{final})$  en fonction du  $pH(\text{initial})$  **Fig. V.1**. Nous permettons de déterminer le  $pH_{PCN}$  qui correspond au point où la courbe qui donne  $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$  [10].

Les résultats de la mesure du point de charge nul présenté dans le **Tab V.1 et TabV.2**, montrent que la biomasse native à un point de charge nul pratiquement neutre égale à 7,4. Mais une fois le prétraitement effectué celui-ci a basculé vers des valeurs plus faibles égales à 1,4, 1,8, 2,0 pour BM- $H_2SO_4$ , BM- $H_3PO_4$ , BM-HCl respectivement, à cause de l'augmentation des fonctions acides lors du prétraitement comme les lactones et acides carboxyliques. Pour le cas de BM- $H_3PO_4$  la diminution du  $pH_{PCN}$  s'explique par la présence de nouvelles fonctions acides indétectables par le dosage de Boehm.

Dans le cas du prétraitement basique les valeurs de  $pH_{PCN}$  sont égales à 9,6, 9,3, 9,8 pour BM-NaOH, BM- $Na_2CO_3$ , BM- $NaHCO_3$  respectivement, cette augmentation est aussi due au changement des fonctions de surface, l'augmentation des fonctions basiques étant la principale raison pour BM- $Na_2CO_3$ , BM- $NaHCO_3$ , la même tendance a été observé dans la littérature [11].



**Figure. V.1.** Détermination du point de charge nul pour les biomasses prétraitées (a) les acides et (b) les bases.

#### IV-2-3 Détermination de l'indice bleu de méthylène (Surface spécifique)

Le bleu de méthylène (BM) est considéré comme un polluant modèle qui nous permet d'avoir des renseignements sur la présence des mésopores d'un adsorbant [12]. La molécule de ce colorant peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions 17,0 Å x 7,6 Å x 3,25 Å [1], en considérant la surface projetée de sa molécule, égale à 130 Å<sup>2</sup> [13]. Le calcul de la surface spécifique par l'adsorption du BM a été déterminé par une méthode adaptée de ces travaux [14]. La méthode est basée sur l'adsorption des molécules de bleu de méthylène (BM) dans les pores de l'adsorbant pendant un temps déterminé de mis en contact d'une quantité donnée de l'adsorbant avec une solution de BM de concentration connue.

✓ **Mode opératoire :** 100 mg de biomasse sont introduits dans 100 mL de solution de BM à différentes concentrations initiales comprises dans la gamme 0- 100 mg/L à un pH neutre. Après 24 heures d'agitation (200 tr/min) sous une température de 20°C, la suspension est filtrée. La concentration finale en BM ( $C_e$ ) est déterminée par spectroscopie UV-visible, à une longueur d'onde de 664 nm pour déterminer  $q_e$  la quantité biosorbée à l'équilibre. Afin d'établir l'isotherme de Langmuir. Ce résultat permet de calculer la quantité maximale de BM adsorbée qui permet d'estimer l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM ( $S_{BM}$ ) en utilisant l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{(q_{max} \times A_m \times N_A)}{M_{BM}} \quad (8)$$

Avec  $q_{\max}$  la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $M_{\text{BM}}$  masse molaire du BM (319,85 g/mol),  $A_m$  air moléculaire du BM ( $130 \text{ \AA}^2$ ),  $N_A$  nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ ).

**Tableau.V.3.** Surface spécifique de la biomasse native et prétraitée.

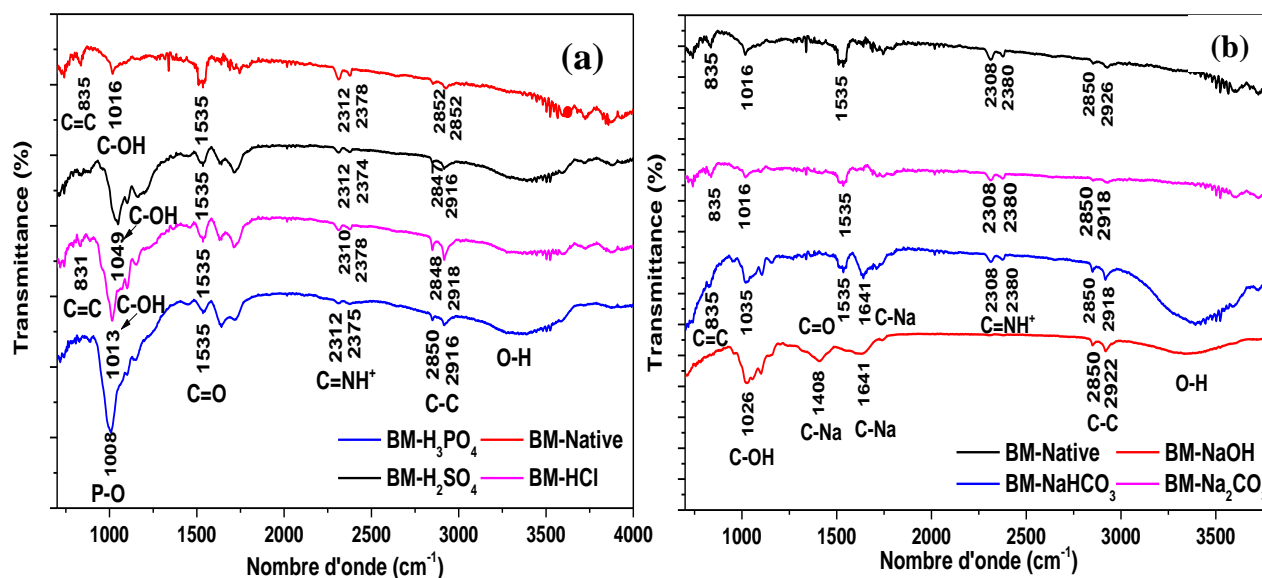
Prétraitement acide	$S_{\text{BM}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Prétraitement basique	$S_{\text{BM}}$ (m <sup>2</sup> /g)
BM- Native	143	BM- Native	143
BM- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -1M	470	BM- NaOH-1M	114
BM- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1M	302	BM- NaHCO <sub>3</sub> -1M	101
BM- HCl-1M	382	BM- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1M	105

La mesure de la surface spécifique permet d'expliquer l'augmentation de la capacité de biosorption des biosorbants utilisés. Les résultats du **Tab. V.3** montrent que la biomasse native a une surface spécifique égale à 143 m<sup>2</sup>/g, tandis que les biomasses ayant subi le prétraitement acide ont une surface spécifique de 470, 382, 302 m<sup>2</sup>/g pour BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BM-HCl, BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement. Cette augmentation vient de la capacité des acides à dissoudre la matière minérale et organique contenue dans la biomasse native ayant pour effets d'augmenter la surface accessible aux molécules des polluants, mais aussi de participer à la création de nouvelles fonctions susceptible de participer à la rétention des polluants [15, 16].

La mesure de la surface spécifique pour les biomasses ayant subi un prétraitement basique a montré une diminution de la surface spécifique, la valeur la plus importante est égale à 114 m<sup>2</sup>/g attribuer à BM-NaOH. Cette diminution est due à la faible capacité des bases à dissoudre la matière organique et minérale, mais aussi à cause de la production de dépôt composé Na et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> résultats de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec le carbone contenu dans la biomasse et des agents activant utilisés, qui peuvent se déposer directement bloquant par conséquent les pores des biosorbants [17, 18].

### V-2-4 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FT-IR) est basée sur l'absorption des molécules d'un rayonnement infrarouge et la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques du matériau à analyser [19]. Cette méthode est adaptée dont le but de déterminer les fonctions de surface des biomasses étudiées, qui sont responsables de la fixation des colorants et d'envisager leur optimisation avec un prétraitement. Ceci va aussi nous permettre de proposer un éventuel mécanisme de rétention en analysant le biosorbant avant et après fixation des polluants. Elle présente aussi plusieurs avantages, car c'est une technique non destructive et permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques et inorganiques, quel que soit leur état (solide, liquide) [20]. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type ATR-FTIR (IRaffinity-1S model: Shimadzu Shimadzu) sur une plage de longueur d'onde allant de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure.V.2.** Spectre FTIR de la biomasse native et prétraitée avec les acides et les bases.

L'Analyse infrarouge (FTIR) a été effectuée sur la biomasse native et prétraitée, les résultats représentés dans la **Fig. V.2.a** montre que les pics obtenus à un nombre d'onde de 835, 831  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de déformation de la liaison C-H indiquant la présence de cycle aromatique [21] ; celle-ci étant présente que dans les biomasses BM-Native et BM-HCl.

Les pics obtenus à 1016, 1049, et 1013  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration d'élongation de liaison C-OH indiquant la présence d'un alcool primaire [22], aussi le pic obtenu a 1008  $\text{cm}^{-1}$  pour la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est responsable de la vibration d'élongation de la liaison P-O [23].

Les pics obtenus 1535, 2312, 2375, 2378, 2850 et 2916  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=O, C=NH<sup>+</sup>, C-C. La présence des pics larges, obtenus entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  avec différente intensité sont attribués à la liaison O-H.

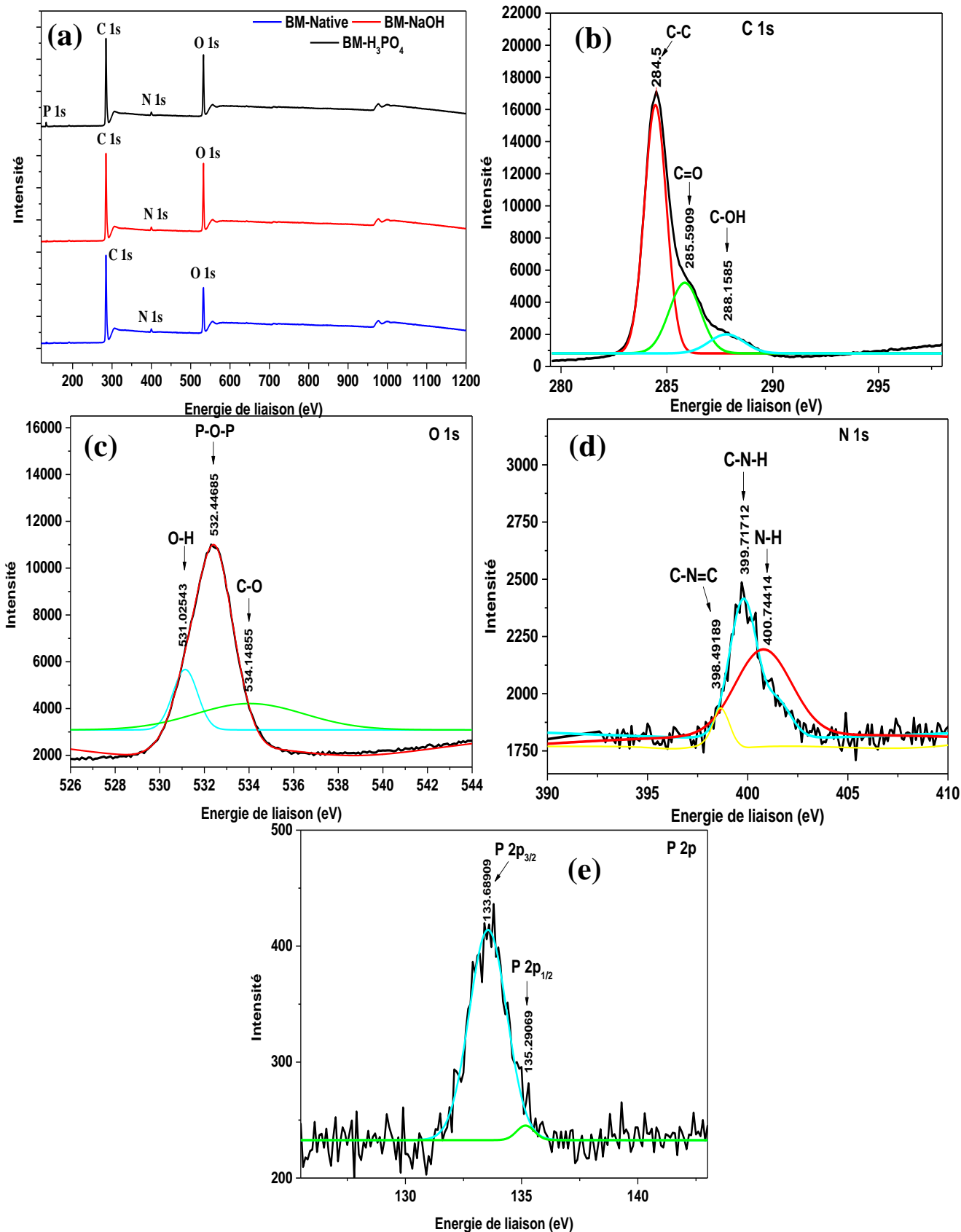
Ceci nous permet d'affirmer que les biomasses native et prétraitée contiennent un nombre de fonctions de surface importante telle que : les alcools, acides carboxyliques, phénols et les amines. Ainsi, le prétraitement à l'acide phosphorique a permis de créer une nouvelle fonction de surface susceptible de participer à la rétention des polluants. La disparition du pic responsable de la vibration C=C aromatique suggère que l'acide sulfurique et phosphorique peut provoquer la rupture des cycles aromatique contenue dans la biomasse native et par conséquent contribuer au développement de la surface spécifique. Ces résultats trouvés justifient l'augmentation de la surface spécifique mesurée précédemment (voir **Tab.V.3**).

Les résultats de l'analyse infrarouge, de la biomasse prétraitée par les bases, présentés dans la **Fig. V.2.b** montrent que le spectre de la biomasse BM-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> n'a pas subi de changement par rapport à celui de la biomasse native. Par contre les pics obtenus à 1641 cm<sup>-1</sup> sont responsables de la vibration d'élongation de la liaison C-Na pour les biomasses BM-NaOH, BM-NaHCO<sub>3</sub> [24], confirmant ainsi la formation de dépôts de sodium, ce qui explique le faible développement de la surface spécifique. On notera aussi l'élargissement des pics attribués à la vibration d'élongation de la liaison O-H pour les biomasses BM-NaOH, BM-NaHCO<sub>3</sub>, expliquant de ce fait l'augmentation des fonctions de surface. La disparition du pic obtenu à 835 cm<sup>-1</sup> montre que l'hydroxyde de sodium permet aussi la rupture des cycles aromatiques contenus dans la biomasse native.

### V-2-5 Spectroscopie photoélectron a rayon-X (XPS)

La spectroscopie photoélectron à rayon X est une méthode très pratique et précise pour déterminer la composition d'un matériau et les liaisons de ces constituants. Un spectre XPS est une courbe représentée par le nombre d'électrons dans l'axe des ordonnées et l'énergie de liaison des électrons dans l'axe des abscisses. Cependant, chaque échantillon à un spectre spécifique qui lui est propre permettant d'identifier les éléments contenus à sa surface. L'appareil utilisé pour l'analyse XPS est de marque Kratos Axis Ultra avec une sonde en aluminium comme source de radiation.

Les résultats de l'analyse XPS nous ont permis d'étudier les différents composants de la biomasse prétraitée et de déterminer les éléments chimiques qui la composent.



**Figure.V. 3.** (a) Spectre XPS de la biomasse native et prétraitée, spectre XPS relative à (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Azote, (e) Phosphore.

Les spectres XPS des biomasses BM-NaOH, BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BM-Native représenté dans la **Fig. V.3.a** montre que le carbone, oxygène, azote sont les principaux constituants des biosorbants sélectionnés. Cependant, le signal relatif à l'oxygène est plus intense dans les biomasses prétraitées BM-NaOH, BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à cause de l'augmentation des fonctions oxygène lors du prétraitement. On remarque aussi, la présence du phosphate dans la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> favorisant de ce fait, la création d'une nouvelle fonction au sein de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Les profils des éléments constituant la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est représentés dans la **Fig. V.3.b, V.3.d** ; les résultats obtenus montrent la présence des liaisons C-C, C-O, C=O, C-N-H, C-N=C, N-H pour le profil du carbone et l'azote [25-29]. Le profil de l'oxygène et du phosphate représenté dans la **Fig. V.3c, V.3e** montre la présence des liaisons P-O-P, O-H, C-O.

### V-2-6 Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique permet de créer une image à l'échelle micro voir nano métrique avec une haute résolution en utilisant un faisceau d'électrons incident focalisé, permettant d'avoir une idée sur la texture et la morphologie d'un échantillon. En effet les microscopes électroniques permettent d'obtenir des grossissements allant jusqu'à 500,000 fois [30]. Dans cette étude le microscope électronique utilisé est FESEM quanta 250 équipé d'un détecteur EDX.

Les images obtenues à partir du MEB nous ont permis de connaître l'état de surface et la morphologie de la biomasse native et prétraitée. Les images de la **Fig. V.4a, V.4b** montre que la biomasse native a une surface semi-lisse avec des cavités hétérogènes, toutefois après le prétraitement avec l'acide phosphorique (2M), sa morphologie a subi un grand changement **Fig. V.4c, V.4d** et a montré une rugosité plus importante à cause de l'élimination de la matière organique comme l'hémicellulose par le prétraitement acide [31]. La **Fig. V.4e, V.4f** montre les images MEB de la biomasse prétraitée avec l'hydroxyde de sodium (4M), sa morphologie présente une forme fibreuse ayant une certaine rugosité avec plusieurs cavités hétérogènes. Plusieurs auteurs [32, 33] ont démontré que la présence de cavité dans un adsorbant permet d'augmenter sa capacité de rétention ; ce changement morphologique par rapport à la biomasse native permet de mieux favoriser la biosorption des colorants.

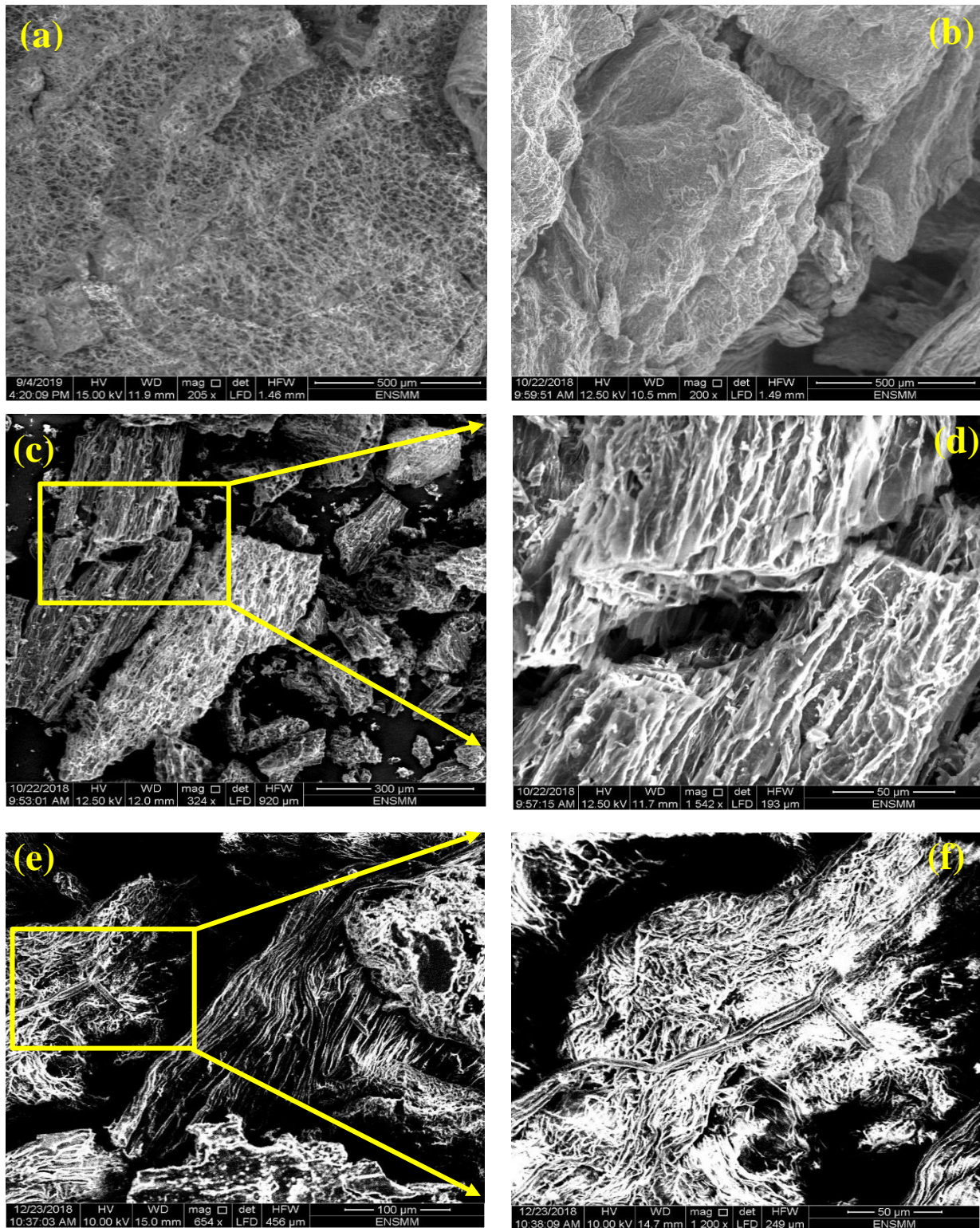
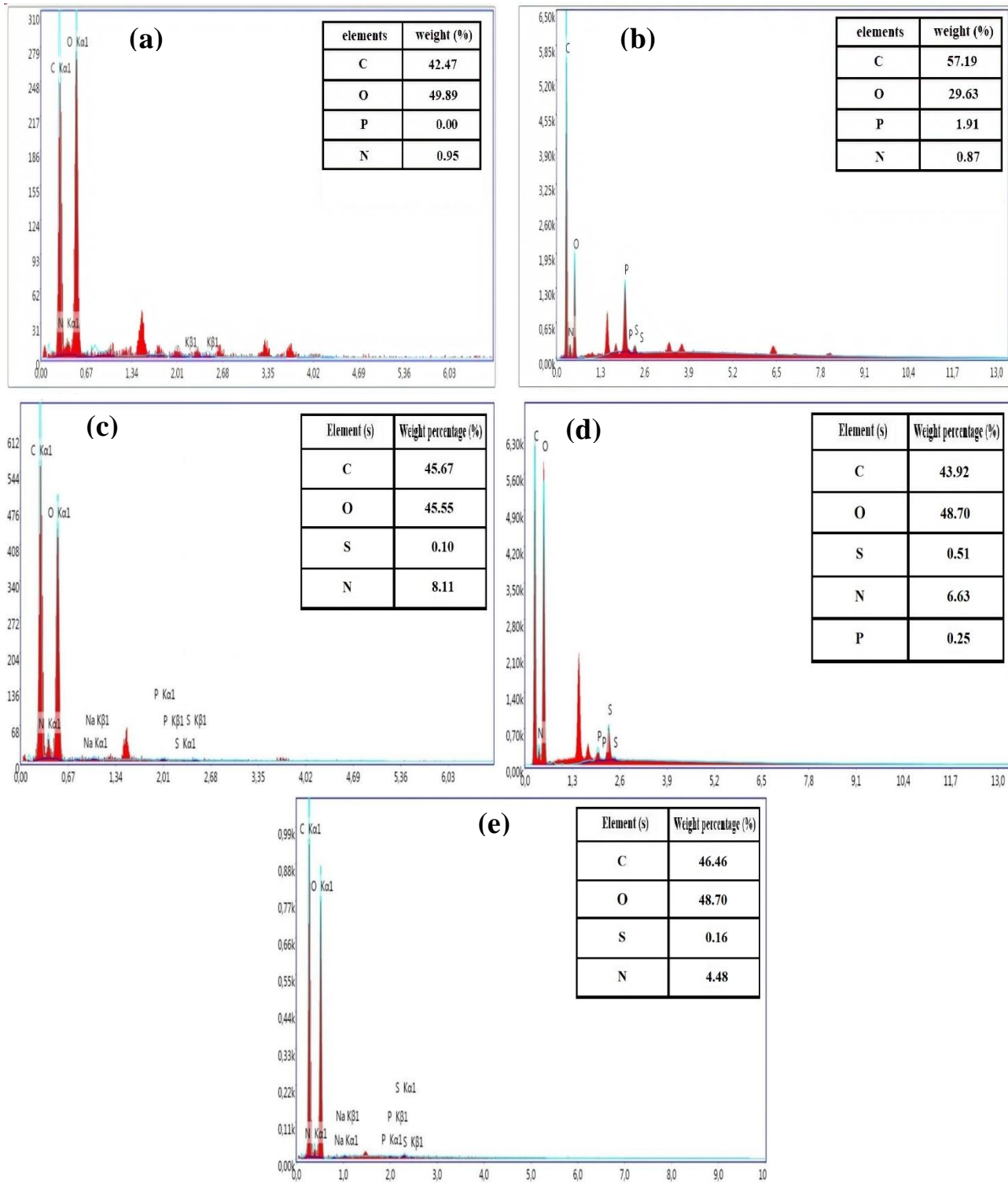


Figure.V. 4. Images FE-SEM de (a, b) BM-Native, (c, d) BM- $H_3PO_4$ -2M-4H, (e, f) BM-NaOH-4M-4H.

V-2-7 Analyse EDX de la biomasse prétraitée



**Figure.V. 5.** Analyse EDX de la biomasse (a) BM-Native, (b) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (c) BM-NaOH, (d, e) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et BM-NaOH après la biosorption du colorant DR89.

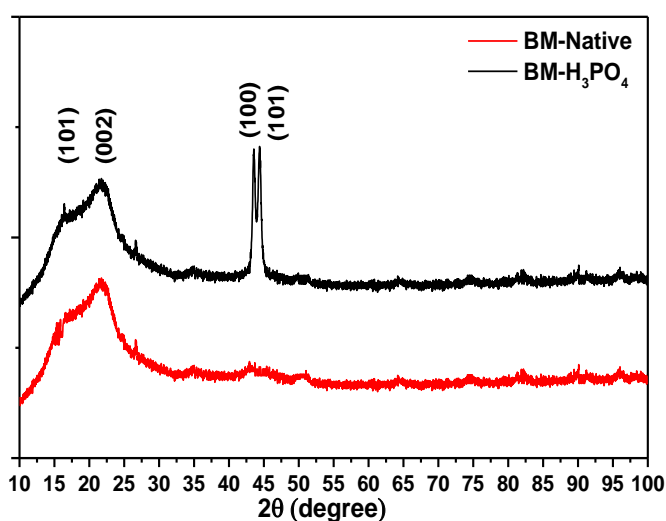
L'analyse EDX dans la **Fig. V.5a, V.5b** montre la présence de Carbone, Oxygène, azote dans la biomasse native avec différent pourcentage, toutefois une différence importante a eu lieu après le prétraitement avec l'acide phosphorique, où on a une diminution du pourcentage d'oxygène de 49,86 à 29,63 % et une augmentation du carbone de 42,47 à 57,19 %. De plus, le phosphore a été détecté à un pourcentage de 1,91 %. Ceci confirme le greffage de l'atome de phosphore dans la biomasse, mais aussi que l'acide phosphorique a agi comme un agent déshydratant lors du prétraitement pour augmenter la surface spécifique de la biomasse. Néanmoins les résultats de l'analyse EDX de la biomasse BM-NaOH illustrés dans la **Fig. V.5c** montrent une faible différence au niveau des éléments constituants de la biomasse, ce qui explique le faible développement de la surface spécifique.

L'analyse EDX a aussi été utilisée pour confirmer la biosorption des colorants, la **Fig. V.5d, V.5e** montre une augmentation du pourcentage de soufre et d'oxygène après la biosorption du colorant DR89 par BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cette augmentation s'explique par la présence de groupement sulfonate du colorant une fois biosorbé. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature où l'analyse EDX a été utilisée pour confirmer la rétention du colorant dans un adsorbant et le même changement a été observé après l'adsorption du colorant [34].

### V-2-8 La diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X (DRX), est une technique qui permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide, son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un matériau.

Dans cette étude, les analyses DRX ont été réalisées grâce à un diffractomètre de marque Siemens D5000 diffractomètre utilisant le cuivre (Cu K $\alpha$ 1) comme source de radiation.

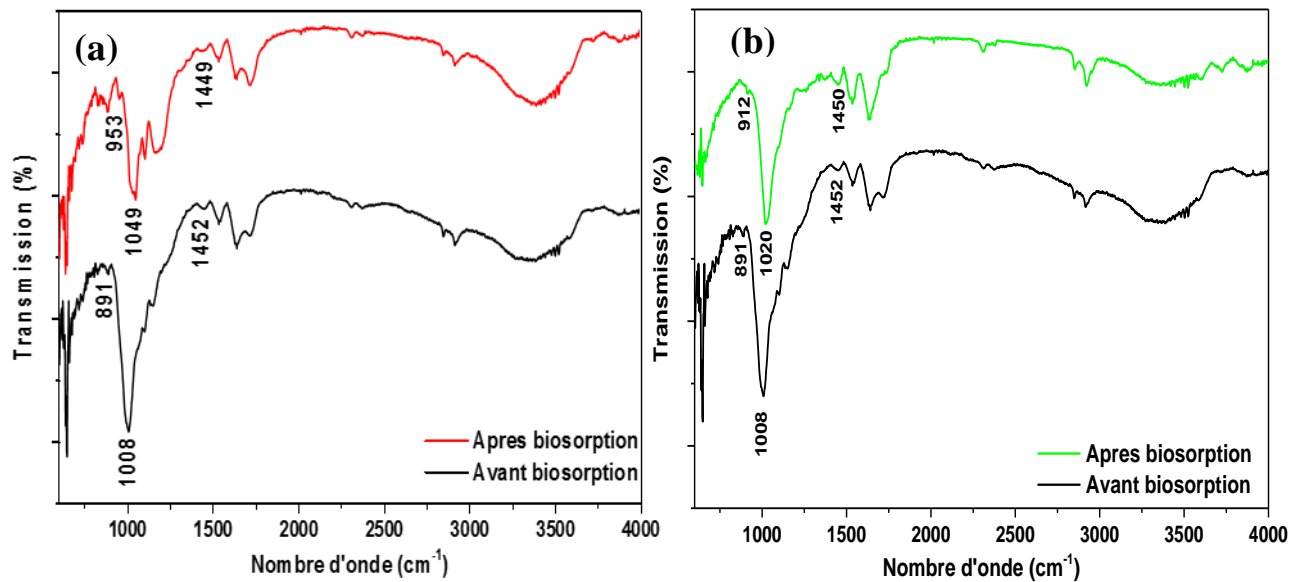


**Figure. V. 6.** Diffractogramme de la biomasse native BM-Native et prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

L'analyse XRD a été effectuée sur la biomasse native et sur la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, en raison de son excellente performance. La **Fig. V.6** montre le diffractogramme de la biomasse BM-Native, où on peut observer la présence de pics situés à  $2\theta = 21,73, 43,57$  et  $44,39^\circ$  qui sont attribués au plan cristallin (002), (100) et (101) de la biomasse [35, 36]. La présence de ces pics est associée à la phase cristalline de la biomasse native selon la banque de données JCPDS n° 35- 26 1974. Néanmoins, pour la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> **Fig. V.6** un seul pic peut être observé à un angle  $16,41^\circ$ , celui-ci est relative au plan (101) plan de la phase cristalline du carbone ou graphite, en raison d'un prétraitement acide qui a éliminé la matière amorphe et a donc permis à la cellulose d'adopter une structure plus cristalline [37, 38]. Ces résultats associés aux analyses EDX permettent de confirmer que l'augmentation de la surface spécifique est causée par le pouvoir déshydratant de l'acide phosphorique.

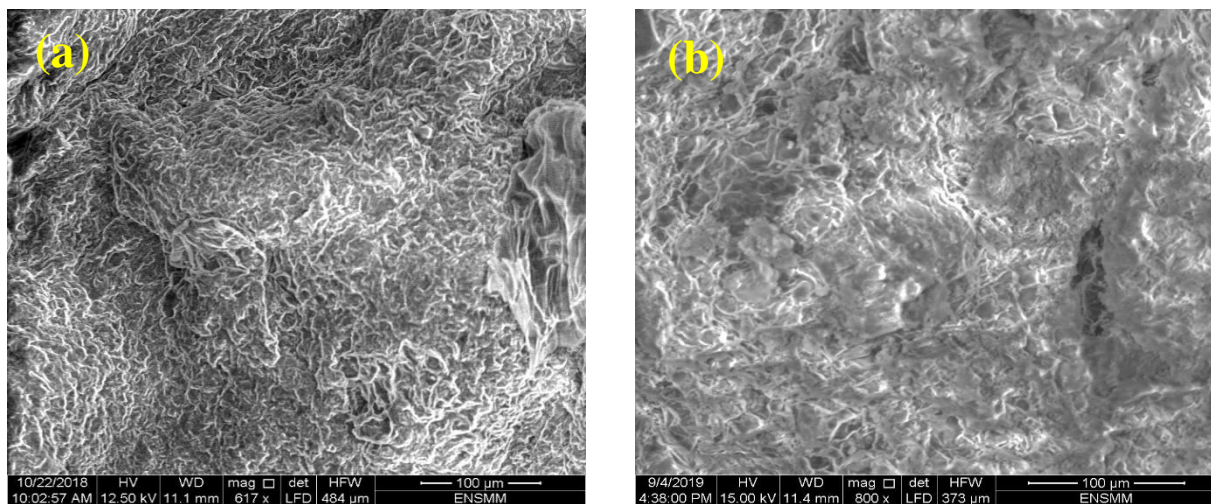
### V-3 Mécanisme de biosorption des colorants par analyse spectroscopiques

L'étude de biosorption des colorants (DR89) et (RG12) sur la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec laquelle les meilleurs résultats ont été obtenus, nous a poussé à faire des analyses spectroscopiques en IR et MEB de cette biomasse avant et après biosorption des colorants, et ceci pour mieux comprendre le phénomène de biosorption et essayer d'expliquer les différentes interactions entre la biomasse et les colorants étudiés pour en sortir avec un mécanisme réactionnel probable. Le spectre FTIR de la biosorption des colorants sur la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avant et après est présenté sur la **Fig V.8**. Les résultats obtenus montrent qu'après la biosorption des polluants un déplacement des pics attribue au groupement phosphate P-O et hydroxyle C-OH de  $1008, 1101\text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences jusqu'à  $1049, 1103\text{ cm}^{-1}$ . Mais aussi les pics attribués à la fonction N-H et O-H ont subi un déplacement vers les basses fréquences de  $1452, 3350\text{ cm}^{-1}$  à  $1411, 3336\text{ cm}^{-1}$ , ceci suggère leur implication dans la rétention des polluants. Le même phénomène a été observé pour la biosorption du colorant RG12, où les fonctions P-O, N-H, O-H, C=C et C=H aromatique ont subi un déplacement des pics vers les hautes et basses fréquences (voir **Fig. V8b**) et sont de ce fait impliqués dans la rétention des colorants.

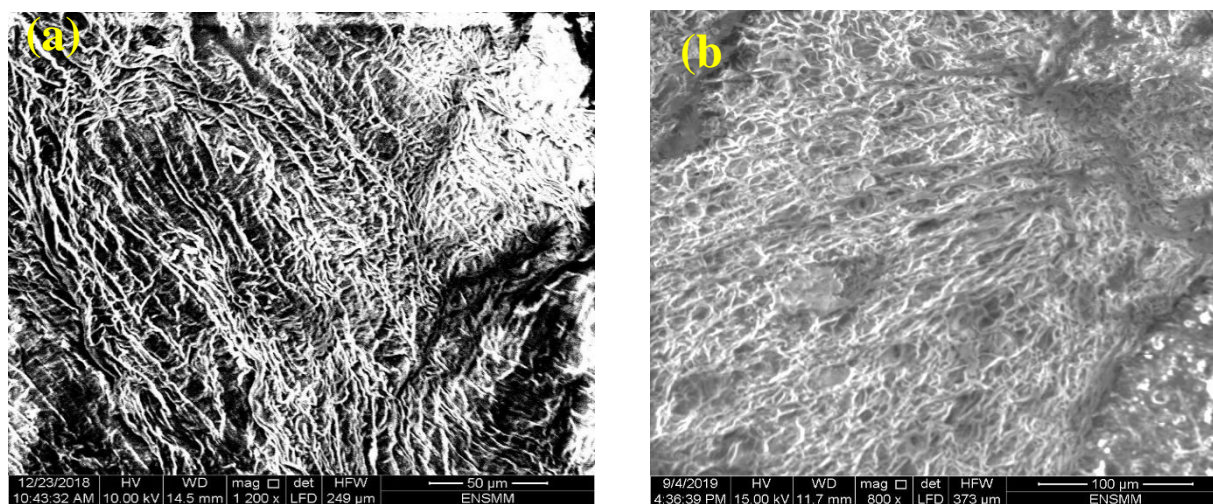


**Figure. V. 8.** Spectre FTIR de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avant et après biosorption du (a) colorant DR89 (b) colorant RG12 (c).

Les images MEB de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et BM-NaOH après la biosorption des colorants représentés dans la **Fig. V.9 ,10 a et b** montre que la surface des deux biosorbants a subi un changement morphologique accompagné d'un rétrécissement des pores à cause de la biosorption des colorants, car leurs molécules vont venir occuper les pores changeant par conséquent la morphologie de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

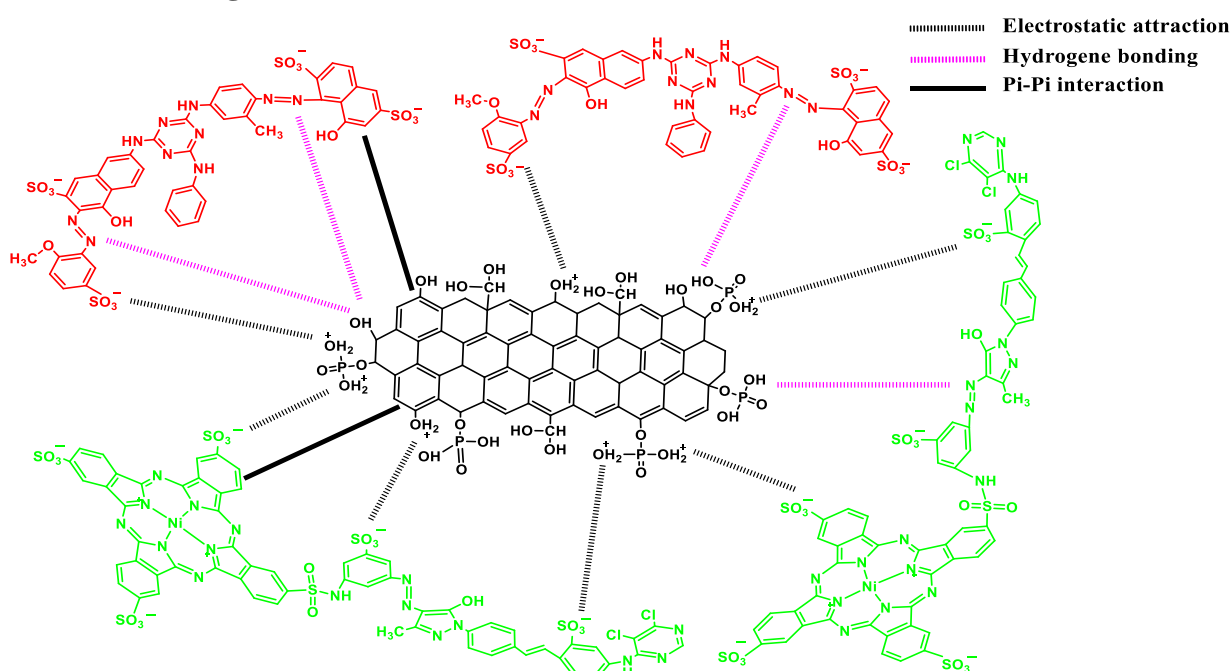


**Fig. V.9.** Images MEB de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> après biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 respectivement.



**Fig. V.10.** Images MEB de la biomasse BM-NaOH après biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 respectivement.

Les résultats des analyses FTIR nous ont permis d'identifier les fonctions responsables à la rétention des polluants, pour mieux comprendre leur mécanisme de rétention. En effet, les fonctions telles que P-O, N-H, O-H peuvent interagir par une interaction électrostatique et cela spécifiquement pour de faibles pH, où ces fonctions vont être chargées positivement  $\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{NH}^{3+}$  ce qui va attirer les colorants chargés négativement par leur fonction sulfonate [39], ou bien avec les fonctions amine et sulfate des colorants par la liaison de pont d'hydrogène [40, 42]. De plus la biosorption des colorants pour des pH élevés est probablement due à l'interaction  $\pi$ - $\pi$  avec les cycles aromatiques des colorants et celle de la biomasse [42]. Les différentes interactions entre la biomasse et les colorants étudiés sont représentées sur la **Fig. V.11**.



**Fig V.11.** Différentes interactions de la biomasse avec les colorants.

#### V-4 Conclusion

La détermination des propriétés physico-chimiques de notre biomasse s'est fait par plusieurs techniques de caractérisation et ces résultats ont dévoilé la présence des plusieurs fonctions à la surface de la biomasse et que le prétraitement a permis d'augmenter la concentration de ces fonctions ainsi que la surface spécifique de notre matériau. En plus de ça les images de la structure morphologique nous a révélé qu'après prétraitement la surface de la biomasse est devenue plus rugueuse et que la détermination de la composition a affirmé que l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium agissent comme des agents dessiccants permettant ainsi d'avoir une surface spécifique plus importante et un par la même occasion d'avoir plus de fonctions de surface pour interagir avec les colorants. La biomasse prétraitée analysée avant et après biosorption nous a aussi montré que l'élimination des deux colorants se fait par plusieurs mécanismes entre la biomasse et les colorants tels que l'interaction électrostatique, liaison de pont d'hydrogène et l'interaction pi-pi entre les différents cycles aromatiques.

**Références bibliographique**

- [1] JC Santamarina, KA Klein, YH Wang, E Prencke, Specific surface: determination and relevance. *Can Geotech J.* 39 (2002) 233-241.
- [2] Boehm H P (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32:759-769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- [3] Liu J, Zubiri MR, Vigolo B (2007) Efficient microwave assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes, *Carbon*, vol. 45(4): 885–891.
- [4] Kim H, Ko RA, Lee S, Chon K (2020) Removal Efficiencies of Manganese and Iron Using Pristine and Phosphoric Acid Pre-Treated Biochars Made from Banana Peels. *Water* 12:11-73; doi:10.3390/w12041173.
- [5] Xie R, Jin Y, Chen Y, Jiang W (2017) The importance of surface functional groups in the adsorption of copper onto walnut shell derived activated carbon. *Water Science & Technology*, 76:11.
- [6] Ndazi BS, Karlsson S, Tesha JV, Nyahumwa CW (2007) Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels, *Composites Part A*, 38(3): 925– 935.
- [7] Atieh MA, Bakather OY, Al-Tawbini B, Bukhari AA, Abuilaiwi FA, Fettouhi MB (2010) Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water Muataz. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010:1-9. doi:10.1155/2010/603978.
- [8] Yang X, Wan Y, Zheng Y, He F, Yu Z, Huang J, Wang H, Ok YS, Jiang Y, Gao B (2019) Surface functional groups of carbon based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal* 366 :608–621.
- [9] Kumar DB, Kacha S, (2011) Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *J. Water Sci.*, 24:131-144.
- [10] Abbas Moussa (2015) Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. Thèse de doctorat, université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie, 164 pages.
- [11] Farnane M, Tounsadi H, Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Elhalil A, Saqrane S, Abdennouri M, Qourzal S, Barka N (2017) Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. *Ecological Engineering* 101:9–20.
- [12] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177:70–80.
- [13] Chen G, Pan J, Han B, Yan H (1999) Adsorption of Methylene Blue on montmorillonite. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 20(4):1179-1187.
- [14] Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem B, Addou A (2008) Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant Bioresour. *Technol.* 99:8441–8444.

- [15] Xia H, Li C, Zhang L, Shu J, Shengzhou Z, Peng J, Cheng S (2016) Kinetics and isotherms studies for congo red adsorption on mesoporous Eupatorium adenophorum-based activated carbon via microwave-induced H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *J Mol Liq.* 224:737-744.
- [16] Gratuito MKB, Panyathannaporn T, Chumnanklang RA, Sirinuntawittaya N, Dutta A (2008) Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology. *Bioresour Technol* 99:4847–4895.
- [17] Tseng RL (2007) Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *J Hazard Mater.* 147:1020-1027. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.140>.
- [18] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A (2003) Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41:267-275. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8).
- [19] Dukor RK, Story GM, Marcott C 1999 A method for analysis of clinical tissue samples using FT-IR spectroscopic imaging: Spectroscopy of biological molecules: new directions. Edition Kluwer Academic Publisher.
- [20] Haya Sihem (2009) Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV). Mémoire de master université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 133 pages.
- [21] Tran HN, Wang Y, You S, Chao H (2017) Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Process Saf. Environ. Prot.* 107:168–180.
- [22] Sun D, Zhang Z, Wang M, Wu Y (2013) Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from enteromorpha prolifera. *Am. J. Anal. Chem.* 4:17–26.
- [23] Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, Kunita MH, Guilherme MR, Martins AC, Silva TL, Moraes JCG, Almeida VC (2011) NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem Eng J* 174:117-125. doi:10.1016/j.cej.2011.08.058.
- [24] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A (2003) Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41:267-275. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8).
- [25] Puziy AM, Poddubnaya OI, Socha RP, Gurgul J, Wisniewski M XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon NY* 46: 2113–2123.
- [26] Han F, Yang S, Jing W, Jiang K, Jiang Z, Liu H, Li L (2014) Surface plasmon enhanced photoluminescence of ZnO nanorods by capping reduced graphene oxide sheets. *Opt Express* 22(10): 11436. <https://doi.org/10.1364/oe.22.011436>.

- [27] Omar FS, Nay Ming H, Hafiz SM, Ngee LH (2014) Microwave synthesis of zinc oxide/reduced graphene oxide hybrid for adsorption-photocatalysis application. *Int J Photoenergy* 1-8 <https://doi.org/10.1155/2014/176835>.
- [28] Hou Y, Wen Z, Cui S, Guo X, Chen J (2013) Constructing 2D porous graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/nitrogen-doped graphene/layered MoS<sub>2</sub> ternary nanojunction with enhanced photoelectrochemical activity. *Adv Mater* 25:6291–6297.
- [29] Liao G, Chen S, Quan X, Yu H, Zhao H (2012) Graphene oxide modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation. *J Mater Chem* 22:2721–2726. <https://doi.org/10.1039/c1jm13490f>.
- [30] BJ Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [31] Jönsson LJ, Martín C (2015) Bioresource Technology Pretreatment of lignocellulose : Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology* 199: 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>.
- [32] Aseel M Aljeboree a, Abbas N Alshirifi b, Ayad F Alkaim (2017) Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry* 10:3381–S3393.
- [33] Aljeboree AM, Abbas N Alshirifi, Ayad F Alkaim (2014) Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: s3381-3393. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>.
- [34] Asiri AM, Nasar A, Mashkoo F, Inamuddin (2018) Exploring the Reusability of Synthetically Contaminated Wastewater Containing Crystal Violet Dye using *Tectona grandis* Sawdust as a Very Low-Cost Adsorbent. *Scientific reports* 8:8314. DOI:10.1038/s41598-018-26655-3.
- [35] Bissessur R, Liu PKY, Scully SF (2006) Intercalation of polypyrrole into graphite oxide. *Synth Met* 156:1023–1027. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.06.024>.
- [36] Titelman GI, Gelman V, Bron S, Khalfin RL, Cohen Y, Bianco PH (2005) Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon N Y* 43: 641–649. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.035>.
- [37] Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, Langan P (2003) Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J Am Chem Soc* 125: 14300–14306. <https://doi.org/10.1021/ja037055w>.
- [38] Reddy KO, Uma Maheswari CU, Shukla M, Song JI, Rajulu AV (2013) Tensile and structural characterization of alkali treated Borassus fruit fine fibers *Compos. Part B Eng.* 44: 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.075>.

- [39] Liu S, Ding Y, Li P, Diao K, Tan X, Lei F, Zhan Y, Li Q, Huang B, Huang Z (2014) Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N, N-dimethyl dehydroabietylamine oxide *Chemical engineering journal* 248:135-144.
- [40] Asfaram A, Ghaedi M, Dashtian K, Ghezlbash GR (2018) Preparation and Characterization of Mn<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Dead Cells of *Yarrowia lipolytica* as a Novel and Efficient Adsorbent/Biosorbent Composite for the Removal of Azo Food Dyes: Central Composite Design Optimization Study. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6:4549–4563. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03205.
- [41] Sekulica MT, Boskovic N, Slavkovic A, Garunovic J, Kolakovic S, Sabolic C (2019) Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms *Process Safety and Environmental Protection* 125:50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.
- [42] Jia XJ, Wang J, Wu J, Du Y, Zhao B and Engelsen DD (2015) Bouquet-like calcium sulfate dihydrate: a highly efficient adsorbent for Congo red dye. *RSC Adv.* 5:72321-72330.

*Chapitre VI**Photocatalyse de biosorption des colorants par biomasse modifiée***VI-1 Introduction**

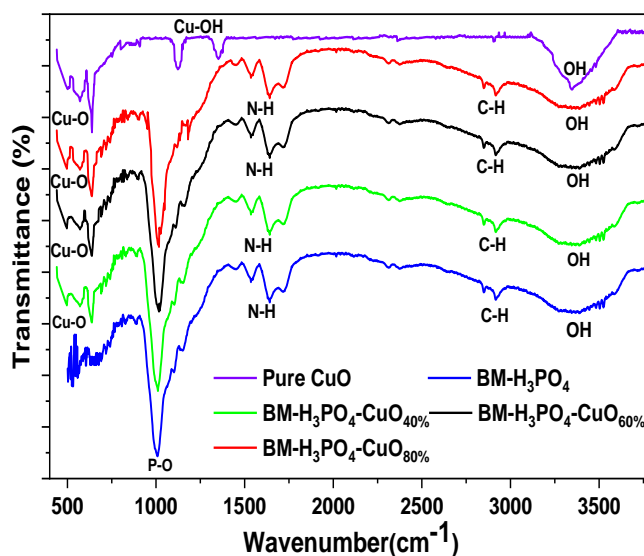
D'une façon générale l'élimination des colorants anioniques, reste compliquée du fait de la nature de leur charge (négative) [1], ceci a été aussi démontré dans notre étude, où le plus grand pourcentage d'élimination des colorants DR89 et RG12 a nécessité un pH trop acide et une température élevée de 50°C. De plus, une fois les colorants sont biosorbés, notre matériau devient inutilisable à cause des molécules toxiques des polluants qui il renferme. Pour cela, nous avons décidé d'adopter une nouvelle approche pour modifier chimiquement notre biosorbant, dans le but d'augmenter sa capacité de rétention à faible température et à un pH plus au moins neutre.

Nous avons vu précédemment que le prétraitement avec l'acide phosphorique a montré la meilleure efficacité de biosorption pour les deux colorants DR89 et RG12. Pour cela, cette biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été choisie comme support pour les nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO. Cette modification chimique consiste à modifier la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, par l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) qui est un semiconducteur ayant un faible band gap compris entre 2-1,5 eV [2]. Ceci lui permet d'absorber une grande partie du spectre UV-visible du rayonnement solaire afin de générer des électrons-trous, pour produire des radicaux hydroxyles composés ayant un fort pouvoir oxydant, afin de dégrader les colorants DR89 et RG12 biosorbés. Ensuite, la biomasse modifiée va être testée à différents rapports massiques, concentrations initiales des polluants et pH. En même temps, nous avons tenté d'effectuer la régénération de cette biomasse modifiée, pour augmenter la durée de vie et sa réutilisation dans le procédé de biosorption.

**VI-2 Synthèse de la biomasse modifiée par CuO**

L'incorporation des nanoparticules CuO a été effectuée par la méthode hydrothermale, pour cela 2,5 g de biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été mis dans 100 mL d'eau distillée et mélangée avec différentes masses de CuSO<sub>4</sub> (0,5-2,0 g) dans le but de faire varier la quantité de nanoparticules introduite à l'intérieur de la biomasse. Les solutions ont été mises en agitation pendant 1 heure et chauffées pour atteindre une température de 90 °C. Ensuite, une solution de NaOH (1M) a été ajoutée goutte à goutte, jusqu'à l'apparition d'un solide noir. Le composé obtenu, est lavé à l'eau distillée et du méthanol et séché à 70 °C pendant 1 jour. Le matériau hybride obtenu a été dénommé comme suit BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>x</sub>%, où x étant le rapport massique de (CuO)/BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> variant de 40 à 80 %.

## VI-2-1 Analyse FTIR de la biomasse modifiée



**Figure. VI. 1.** Spectre FTIR de la biomasse prétraitée et modifiée par l'oxyde de cuivre.

L'analyse FTIR a été effectuée sur la biomasse modifiée avec différents rapports massiques ( $\text{BM-H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{CuO}$ )<sub>40-60%</sub>), et a été comparée avec la biomasse  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4$ . L'objectif étant de confirmer la présence de  $\text{CuO}$  et de déterminer les fonctions responsables de leur fixation. La **Fig. VI.1** montre le spectre FTIR de  $\text{CuO}$  pur, les pics obtenus à 501, 570, 638 et 1124, 1352  $\text{cm}^{-1}$  sont liés à la vibration de la fonction  $\text{Cu-O}$  et  $\text{Cu-OH}$  respectivement [3, 4]. Aussi, le large pic obtenu entre 3116 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement  $\text{OH}$  du groupe hydroxyle des molécules d'eau adsorbées [5].

La **Fig. VI.1** montre aussi les spectres FTIR de la biomasse modifiée avec différents rapports massiques. On remarque que les fonctions  $\text{C-H}$ ,  $\text{O-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{P-O}$  sont toujours présentes pour tous les échantillons. L'apparition de nouveaux pics à 500, 568, 636  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement de la fonction  $\text{Cu-O}$ . Cependant, le pic attribué à la fonction  $\text{P-O}$  a subi un déplacement de 1007  $\text{cm}^{-1}$  à 1010, 1015, 1016  $\text{cm}^{-1}$ , également le pic responsable de la vibration d'étirement de la fonction amine  $\text{R-NH}_2$  a été décalé de 1641  $\text{cm}^{-1}$  à 1660  $\text{cm}^{-1}$  pour toute la biomasse modifiée. Ce changement de nombre d'onde peut expliquer que les fonctions  $\text{P-O}$  et  $\text{R-NH}_2$  jouent un rôle majeur dans l'ancrage  $\text{CuO}$ , en agissant comme des sites de coordination pour la biosorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par attraction électrostatique avec la fonction  $\text{P-O}$  chargée négativement ou la complexation des métaux avec la fonction  $\text{R-NH}_2$  [6, 7], ce qui pourrait aider à améliorer la régénération photocatalytique de la biomasse. Il a été prouvé par plusieurs auteurs [8-10] que l'existence de groupement fonctionnel  $\text{NH}_2$  et  $\text{OH}$  sont impliqués dans la biosorption du colorant avec l'oxyde métallique  $\text{CuO}$ , ils devraient aider à augmenter le processus de biosorption et de photodégradation.

### VI-2-2 Analyse XPS de la biomasse modifiée

L'analyse XPS a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire et le type de liaison de la biomasse modifiée. La **Fig. VI.2a** représente le spectre XPS de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40-60%</sub>, qui montre que la biomasse est composée de C, O, N, P avec la présence de l'atome de Cu confirmant l'incorporation des particules d'oxyde de cuivre sur la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

De plus l'intensité du pic relative au cuivre et l'oxygène, devient plus importante avec l'augmentation du rapport massique à cause de la présence de CuO en quantité considérable. Contrairement à l'intensité du carbone et du phosphore, qui tend à diminuer, car le rapport massique augmente

Le spectre XPS relative à chaque élément (C, O, N, P, Cu) est représenté dans la **Fig. VI.2c, VI-2d**, à partir du spectre du carbone (C1s) trois pics ont été obtenus à 284,48 eV responsables de la liaison C-C, 285,45 eV responsables de la liaison C=C et 287,14 eV à cause de la présence de la liaison C-OH d'un acide carboxylique [11]. Pour l'oxygène O1s (**Fig. VI.2e**) les pics obtenus à 529,08 et 530,88 eV sont attribués à la liaison Cu-O, et la liaison O-H respectivement [12-16], ce qui confirme l'incorporation de l'oxyde de cuivre dans la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub> [17, 18].

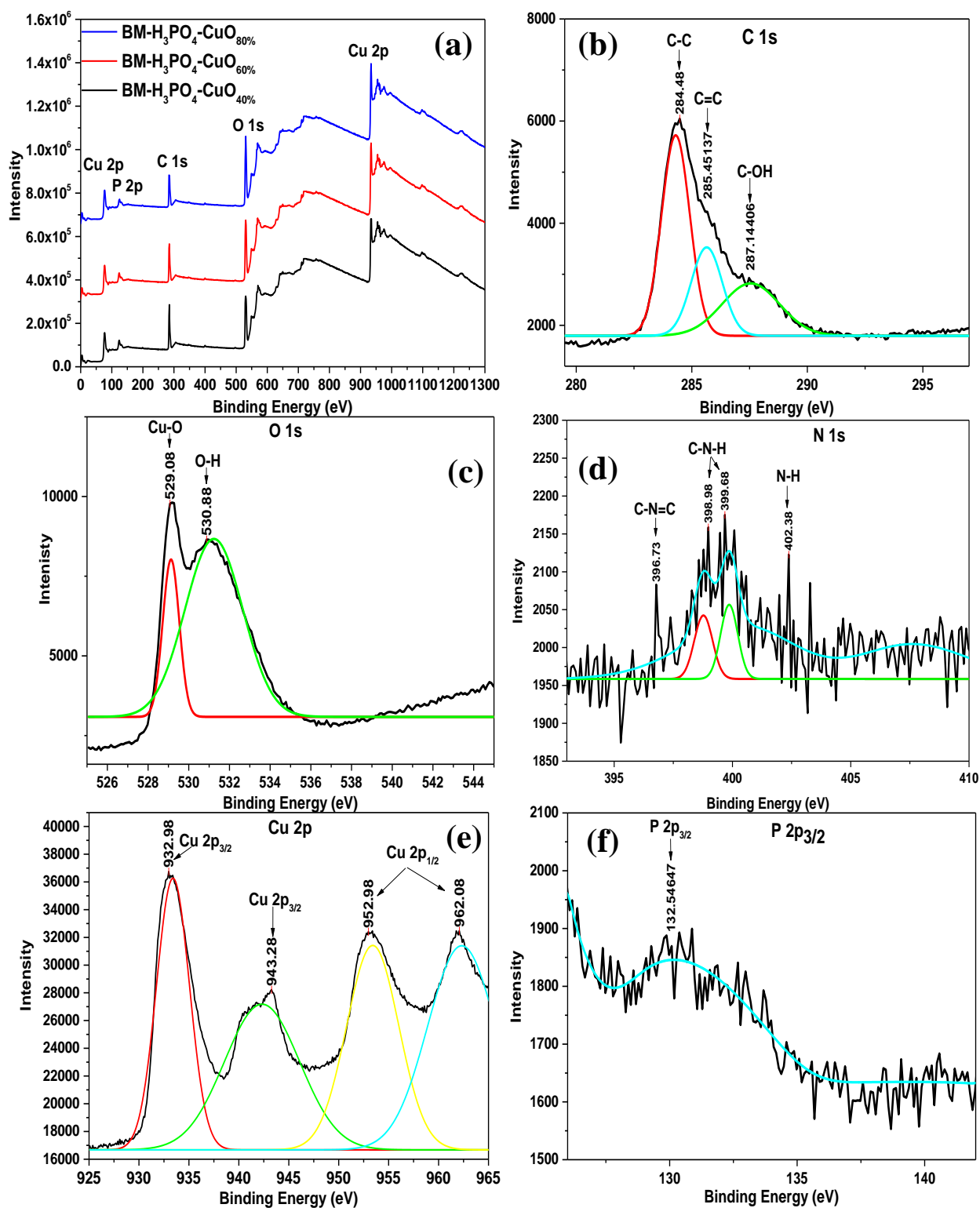


Figure. VI. 2. Spectre XPS de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40-60%</sub>, (a), (b) spectre XPS relative au Carbone, (c) Oxygène, (d) Azote, (e) Cuivre, (f) Phosphore.

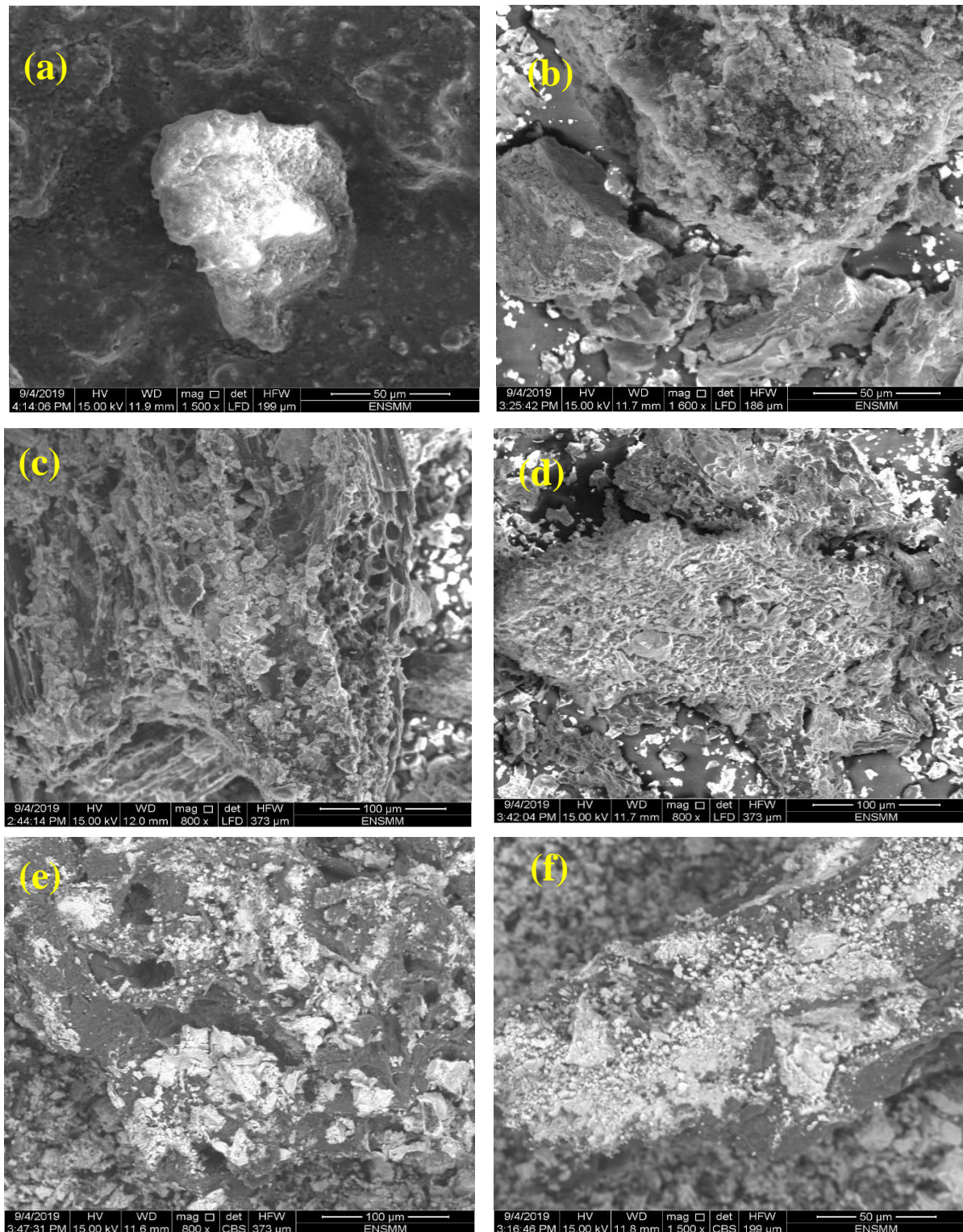
Dans le spectre de l'azote N1s la **Fig. VI.2d** montre la présence des quatre pics situés à 398,98 eV et 398,98, 399,68 eV responsables de la liaison C-N=C et C-N-H respectivement [19]. Aussi, la présence des pics à 402,38 eV est attribuée à la liaison N-H de la fonction amine [20].

Le spectre relatif au cuivre représenté dans la **Fig. VI.2e** est constitué de deux pics situés à 933,32, 953,50 eV attribué à l'énergie de liaison de Cu 2p<sub>3/2</sub> et Cu 2p<sub>1/2</sub>, en plus deux autres pics sont obtenus à 942.37 et 962.23 eV dus à la présence de cuivre Cu 2p dans la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub> [21-23]. Le spectre relatif au phosphore P 2p dans la **Fig. VI. 2f** montre deux pics obtenus à 132,54 eV correspondant à l'énergie de liaison du phosphore P 2p<sub>3/2</sub> et P 2p<sub>1/2</sub> respectivement, indiquant la présence du phosphore sous forme de phosphate PO<sub>4</sub><sup>-</sup> [11, 23]. L'analyse XPS nous a aussi permis de comprendre le mécanisme de fixation des particules CuO en déterminant les fonctions responsables à la biosorption des ions de cuivre Cu<sup>2+</sup>, où il a été remarqué que les pics de l'azote et du phosphore ont subi un déplacement vers de faibles énergies de liaison après l'incorporation du CuO, avec une différence d'énergie estimée de ~1.64, ~1.76, ~2.75 eV pour les liaisons N-H, C-N=C et PO<sub>4</sub><sup>-</sup> respectivement. Ceci, suggère que ces fonctions agissent comme étant des points d'ancrage pour les particules, en biosorbant les ions du cuivre durant la synthèse et une fois NaOH est ajouté, la formation de l'oxyde de cuivre et sa fixation va être favorisées. Ces résultats sont accord avec les analyses FTIR de la biomasse modifiée où le déplacement des liaisons P-O, N-H a été observé à cause de la présence du CuO (**Fig VI.1**).

### VI-2-3 Analyse MEB de la biomasse modifiée

Les images MEB des particules CuO et de la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40-80%</sub> sont regroupées dans la **Fig. VI.3a**, dans le cas de CuO, les images obtenues montrent la présence des particules agglomérées ayant une forme irrégulière. Egalement, les images de la biomasse modifiée à différent rapport compris entre 40, 60 % représentées sur la **Fig. VI.3b, VI.3c**, révèlent que sa surface a subi un changement important dans sa morphologie et les particules d'oxyde de cuivre semblent être dispersées dans la surface de la biomasse.

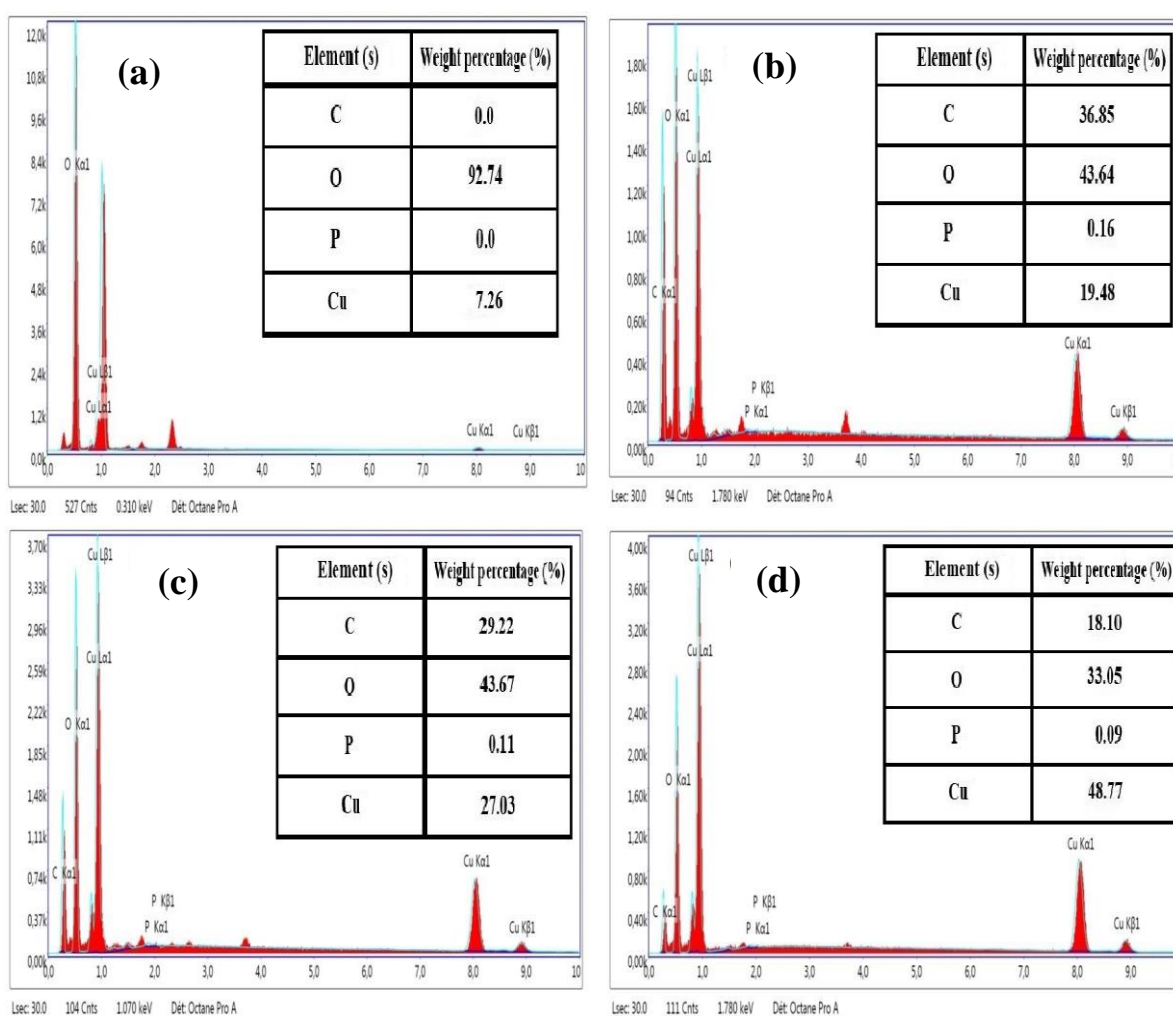
Pour la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>40%</sub> les particules d'oxyde de cuivre ont une forme irrégulière et ne recouvre pas l'intégralité de la surface, mais lorsque le rapport atteint 60 % les particules sont distribuées de façon homogène dans toute la surface de la biomasse, plus encore la rugosité du matériau n'a pas été altérée par l'incorporation des particules. Cependant, pour la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>80%</sub> **Fig. VI.3d** la rugosité de la biomasse a été complètement affectée par la présence importante des particules d'oxyde de cuivre qui ont servi à bloquer les pores de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



**Figure. VI. 3.** Images MEB de (a) l'oxyde de cuivre (b)  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{40\%}$ , (c)  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$ , (d)  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{80\%}$ , (e, f) images MEB en mode CBS de  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{40-60\%}$ .

La présence des particules d'oxyde de cuivre dans la surface de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été aussi identifiée par le mode CBS inclus dans l'appareil MEB, car ce mode est sensible à la différence de phase qui existe dans un échantillon. Les points lumineux représentent les particules CuO et les points sombres la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ceci est clairement apparent sur la **Fig. VI.3e, VI.3f**, où il est constaté que les particules identifiées par la partie lumineuse sont distribuées toutes au long de la biomasse, pour un rapport de 60%; la distribution devient plus uniforme, sans pour autant endommager la porosité initiale de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ce qui peut être favorable à la biosorption et la photodégradation des colorants [24, 25].

#### VI-2-4 Analyse EDX de la biomasse modifiée

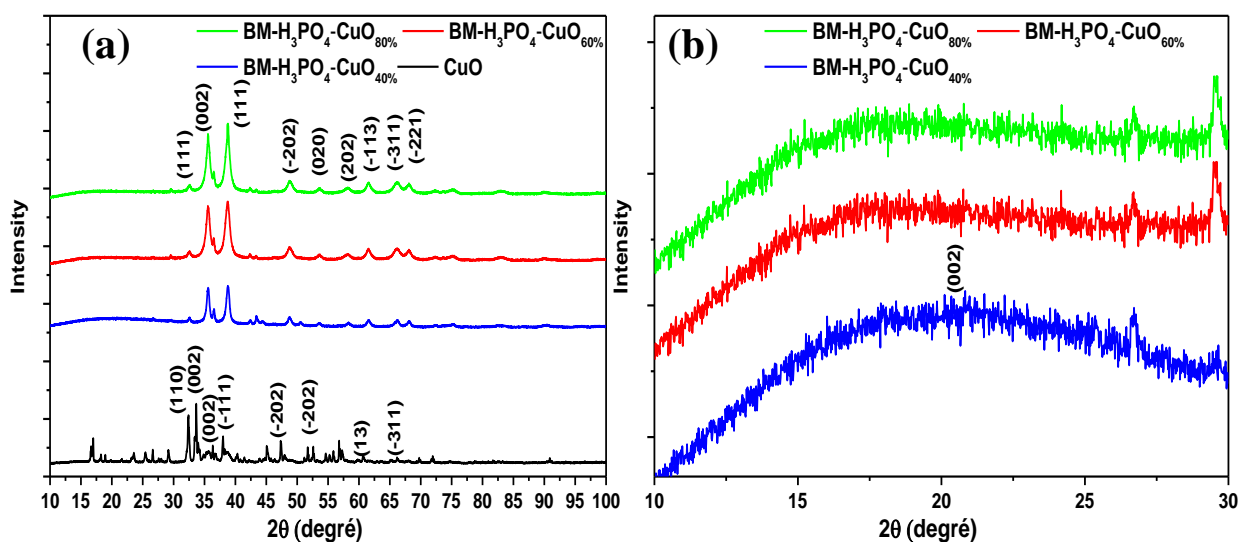


**Figure. VI. 4.** L'analyse EDX de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a), (b) CuO pur, (c) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO 40%, (d) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO 60%, (e) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO 80%.

La biomasse modifiée a été soumise à l'analyse EDX pour confirmer la présence des particules CuO, la **Fig. VI.4a** montre que l'oxyde de cuivre est composé seulement d'oxygène et de cuivre. Alternativement les résultats de la **Fig. VI.4b- VI.4d** confirment la présence du C, O, P, Cu pour les biomasses modifiées avec différents pourcentages (19,48, 27,03, 48,77 %).

On note aussi, une augmentation du pourcentage du cuivre suivi d'une diminution du C, P avec le changement du rapport massique, en plus une augmentation du pourcentage de l'oxygène est remarquée, à cause de l'oxyde de cuivre. Ces résultats viennent s'ajouter à l'analyse FTIR et XPS pour confirmer l'incorporation des particules de cuivre sur la biomasse, qui vont servir à sa régénération après la biosorption des colorants [26].

### VI-2-5 Analyse DRX de la biomasse modifiée



**Figure. VI. 5.** (a) Diffractogramme de la biomasse modifiée et de l'oxyde de cuivre (b) diffractogramme de la biomasse modifiée avec agrandissement.

La structure cristalline et la pureté des échantillons ont été déterminées en utilisant l'analyse de diffraction des rayons X. La **Fig. VI.5a** représente les diffractogrammes de la biomasse modifiée et du CuO pur. Pour les particules CuO, on observe la présence de pics de diffraction à  $2\theta = 32,41, 30, 36,35, 38,00$  et  $47,33, 52,59, 59,80, 60,67, 66,16^\circ$  qui sont attribués à (110), (002), (-111), (-202), (020), (113), (-311) du plan de la structure monoclinique CuO, en tenant compte des données JCPDS standard (JCPDS n° 89-2530) [27]. De plus, les résultats ont montré qu'après l'incorporation du CuO dans la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, une augmentation de sa cristallinité a été observée, d'où l'apparition de nouveaux pics à  $2\theta = 32,61, 35,57, 38,79, 48,65, 53,50, 58,31, 61,53, 66,16$  et  $68,03^\circ$  sont liés à (110), (002), (-111), (-202), (020), (113), (-311) et (-221) de CuO. Egalement, la **Fig. VI.5b** montre que le pic situé à  $2\theta = 21,73$  relatif au plan (002) de la biomasse modifiée diminue avec l'augmentation du CuO, ce qui prouve que l'oxyde de cuivre couvre une surface plus importante du biosorbant. Ces résultats confirment en outre que CuO est bien ancrée sur la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

L'analyse DRX permet aussi d'obtenir une idée sur la taille moyenne des cristaux à partir du diffractogramme, elle est estimée par l'équation de Debye-Scherrer donnée par l'équation suivante :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

Où D est le diamètre du cristal,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayon X (0,15406 nm),  $\beta$  est la largeur pleine à mi-hauteur maximale et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

Les résultats du calcul de la taille moyenne des particules sont résumés dans le **Tab. VI.1**, où on remarque que, pour les particules CuO pures la taille moyenne a été estimée à environ 152 nm. Pour le cas de la biomasse modifiée la taille moyenne des nanoparticules est comprise entre 21 et 24 nm quand le rapport est égal à 40 et 60% respectivement, alors que pour un rapport de 80% la taille moyenne des particules est égale à 42 nm. Ces résultats indiquent que la présence de la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> permet de favoriser la synthèse des nanoparticules CuO. Aussi, l'effet du rapport massique permet de contrôler plus au moins leur taille, par conséquent la biosorption des colorants est améliorée, car une taille plus petite offre un nombre plus important de sites actifs [28].

**Tableau. VI. 1.** Résultats de la taille des particules calculés par l'équation de Debye-Scherrer.

Echantillons	$\beta$ (FHMW)	Cos $\theta$	D (nm)
CuO	1,82	$5.10^{-3}$	152
BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>40%</sub>	17,00	$3,40.10^{-3}$	24
BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>60%</sub>	9.50	$7,22.10^{-3}$	21
BM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -CuO <sub>80%</sub>	12,11	$2,75. 10^{-3}$	42

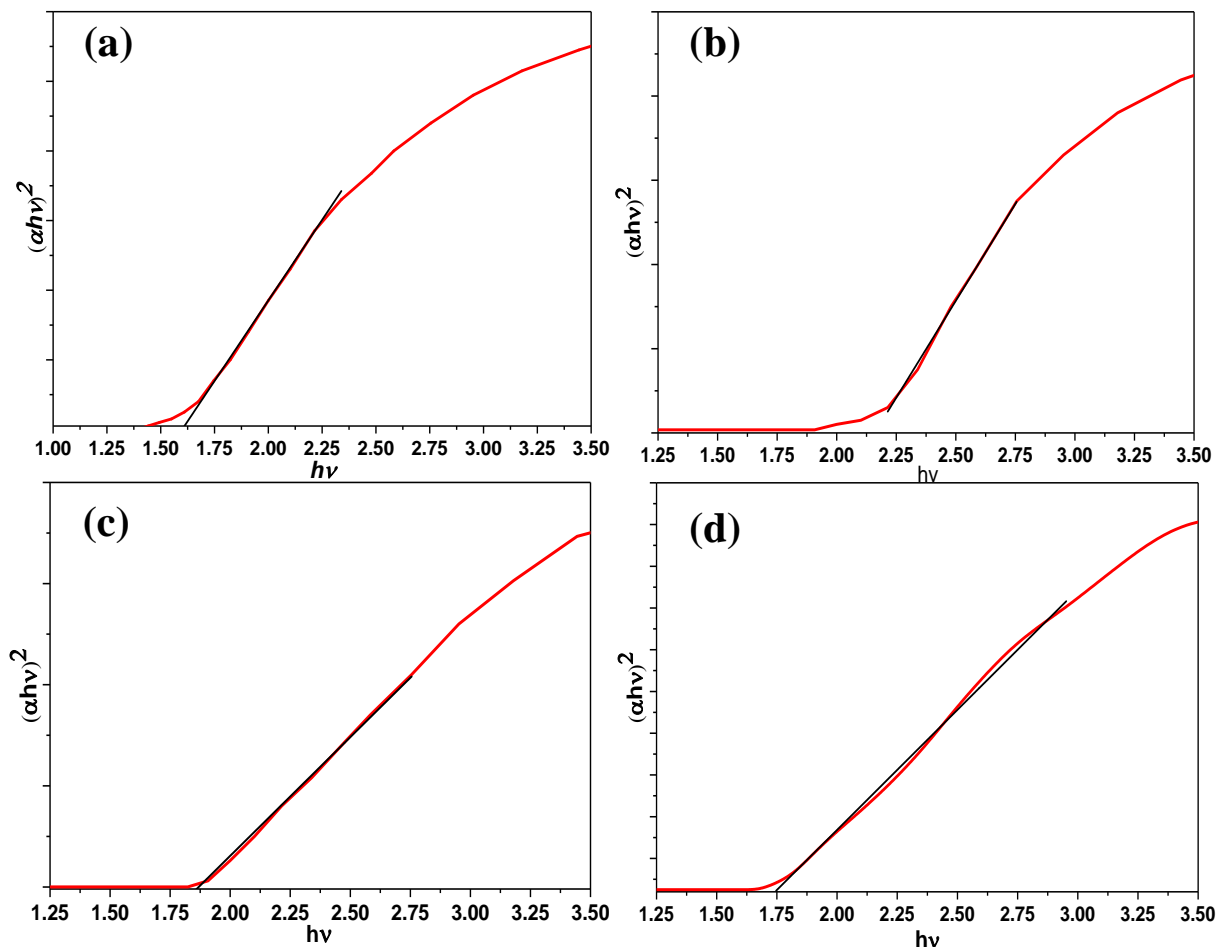
### VI-2-6 Détermination du band gap

Une analyse de spectroscopie de réflectance diffuse dans le domaine du visible a été effectuée pour déterminer la bande gap de CuO et de la biomasse modifiée, à l'aide de l'appareil Hach DR3900 par la méthode Kubelka-Munk. Cette méthode permet le calcul de la bande interdite par la mesure de la réflectance diffuse dans échantillon. Le tracé de la fonction de Kubelka–Munk  $(F(R) hv)^{1/n}$  en fonction de l'énergie de la lumière excitante ( $hv$ ) est donné par l'équation suivante [29] :

$$(F(R)hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (10)$$

Où, F (R) est la fonction de Kubelka-Munk, R la réflectance et n = 1/2 et 2 pour les transitions directes et indirectes respectivement et A est une constante de proportionnalité appelée paramètre de queue de bande.

Les tracés de  $(F(R) h\nu)^2$  par rapport à  $h\nu$  pour tous les échantillons sont représentés sur la **Fig. VI.6**. L'extrapolation des régions linéaires de ces tracés à  $(F(R) h\nu)^2 = 0$  donne les valeurs directes de la bande Gap.



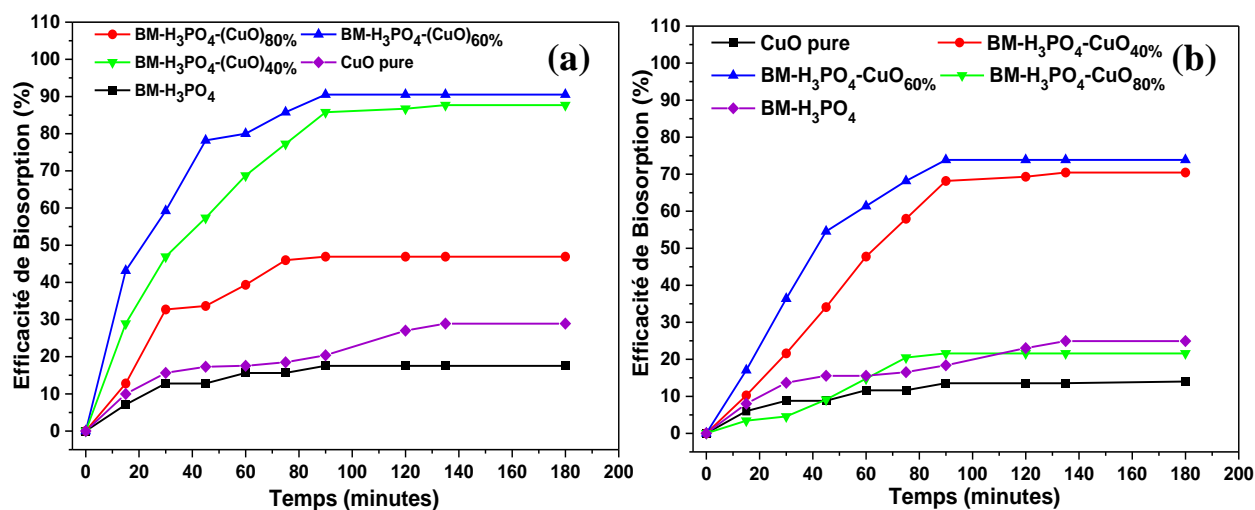
**Figure. VI. 6.** Tracé de la band gap pour (a) CuO pures, (b) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40%</sub>, (c) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub>, (d) BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>80%</sub>.

Pour les particules de CuO pures, le calcul du band gap ( $E_g$ ) a été égal à 1,48 eV, cette valeur de bande interdite directe est en accord avec celles rapportées dans la littérature [30], ce qui confirme que CuO est un bon semiconducteur pour la photocatalyse en lumière visible. De plus, les valeurs du band gap de différents échantillons sont égales à 2,18 eV, 1,74 eV, 1,75 eV pour la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40-80%</sub> respectivement. Cette augmentation du band gap par rapport à l'oxyde de cuivre pur est liée à la propriété non conductrice de la biomasse.

Ces résultats confirment aussi, la présence de l'oxyde de cuivre dans la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ce qui permet la régénération de la biomasse modifiée en présence de lumière visible après la biosorption des colorants.

## VI-3 Optimisation des paramètres de la biomasse modifiée

## VI-3-1 Effet du rapport massique



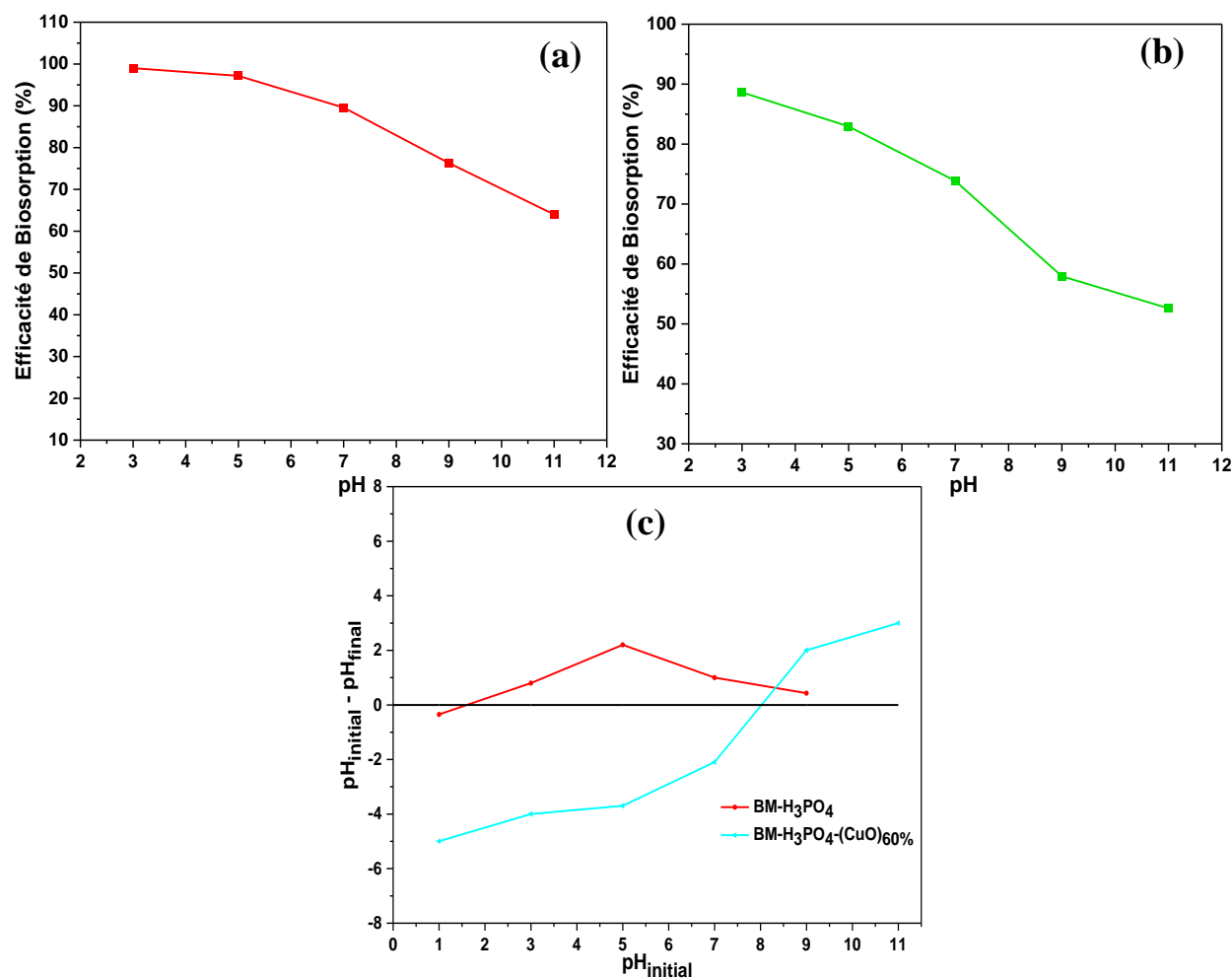
**Figure. VI. 7.** Effet du rapport massique sur la biosorption du (a) colorant DR89, (b) RG12.

L'effet du rapport massique (CuO/ BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a été étudié en faisant varier la quantité de CuSO<sub>4</sub> par rapport à celle de la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, les résultats de l'efficacité de la biosorption des deux colorants DR89 et RG12 sont présentés sur la **Fig. VI. 7a, VI.7b**.

À première vue, il est observé que les biomasses modifiées BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40-80%</sub>, présentent une biosorption plus élevée pour l'élimination des deux colorants, par rapport à la biomasse prétraitée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. D'où pour cette biomasse, environ 17,4 % et 14 % des colorants DR89 et RG12 sont éliminés respectivement. En revanche pour les biomasses modifiées BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>40-80%</sub>, l'efficacité est égale à 87,59 %, 90,79 % et 46,90 % pour le colorant DR89 et 70,46 %, 74 % et 21,59 % pour le colorant RG12 respectivement, montrant ainsi l'effet positif de la présence du CuO dans la biomasse. On peut également observer que lorsque le rapport massique est égal à 60%, une efficacité de biosorption maximale est atteinte pour les deux colorants. Ces résultats expliquent que la biomasse prétraitée, peut agir comme un support pour les nanoparticules de CuO favorisant ainsi, une bonne dispersion du catalyseur conduisant à l'augmentation de la surface spécifique et par conséquent une augmentation du nombre de sites actifs [31-33]. Ces résultats sont en accord avec la littérature [34], où la surface spécifique (BET) des différents supports de catalyseur a été augmentée, en raison de la présence d'oxyde métallique incorporé.

Cependant, à un rapport massique plus élevé, l'efficacité de la biosorption commence à diminuer, à cause de l'excès CuO, qui peut réduire la surface spécifique de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>80%</sub> en bloquant les pores et en même temps réduit le nombre de sites actifs [35, 36]. Compte tenu de l'efficacité de biosorption la plus élevée de la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub>, ce matériau a été sélectionné pour effectuer les prochaines expériences.

## VI-3-2 Effet du pH sur la biosorption des colorants



**Figure. VI. 8.** Effet du pH sur la biosorption des colorants  
(a) DR89, (b) RG12 par la biomasse modifiée.

L'effet du pH de la solution sur la biosorption des deux colorants a été étudié à une gamme de pH variant de 3 à 11. Dans chaque expérience, la concentration initiale des colorants DR89 et RG12 a été fixée à 50 mg/L, le pH de la solution a été ajusté par l'ajout de HCl (1 M) ou NaOH (1M) avant l'addition de 0,5 g de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub>. A partir de la **Fig. VI.8a, VI.8b**, on peut observer que l'efficacité de biosorption augmente avec la diminution du pH, une efficacité maximale égale à 99,10, 88,63 % pour DR89 et RG12 respectivement a été obtenue a un pH égal à 3, mais l'augmentation du pH semble avoir un effet négatif sur la biosorption des colorants, la plus faible efficacité de biosorption est égale à 64,24 et 52,60 % obtenue à pH = 11 pour DR89 et RG12 respectivement. Cependant, pour une meilleure compréhension de l'effet de pH sur la biosorption des colorants, le pH<sub>PCN</sub> du BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> a été mesurés à différents pH initiaux en utilisant la méthode de dérivé ΔpH (voir **Fig. VI.8**). Les graphiques de ΔpH en fonction de pH<sub>i</sub> sont représentés sur la **Fig. VI.8c**. La valeur pH<sub>PCN</sub> de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> est égale à 8 en raison de la présence du CuO, cela signifie que la biomasse est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 8. Par conséquent, cette biomasse devient attirante des molécules des colorants anioniques, via l'attraction

électrostatique ou la liaison d'hydrogène [37]. Alternativement, la principale raison de la diminution de l'efficacité de biosorption est que la surface de la biomasse est chargée négativement ce qui entraîne une répulsion électrostatique du colorant anionique [38, 39], d'autre part la présence importante des ions  $\text{OH}^-$  à un pH élevé (11), pourraient s'adsorber à la place des colorants, ce qui entraîne une biosorption moins importante [40]. Cependant, malgré la présence de la répulsion électrostatique l'efficacité de biosorption est supérieure à 40 % pour les deux colorants, ceci suggère l'implication d'autre mécanisme dans la biosorption comme la liaison hydrogène de Yoshida interaction  $\pi$ - $\pi$  ou le remplissage des pores de la biomasse par les colorants [40]. Plusieurs références bibliographiques [41, 42] ont révélé le même comportement de la capacité d'adsorption des colorants anioniques, qui diminue avec l'augmentation du pH de la solution. Pour la prochaine expérience, le pH de la solution a été ajusté à 5, au lieu du pH 3, afin d'éviter l'utilisation d'une eau acide.

### VI-3-3 Effet de la concentration initiale des colorants

De même, il est important de connaître l'efficacité de biosorption d'une solution de colorant ayant une concentration importante. La concentration initiale des colorants a été étudiée en la faisant varier de 20 à 50 mg/L en milieu acide (pH = 5). L'effet de la concentration du colorant sur l'efficacité de la biosorption est illustré sur la Fig. VI.9a, b. Il est constaté que lorsque la concentration de colorant augmente de 20 à 50 mg/L, l'efficacité de la biosorption du colorant DR89 passe de 99,92 à 96,39 % et de 91 à 80 % pour le colorant RG12, notons que l'efficacité maximale est obtenue à 20 mg/L pour les deux colorants. Cependant, il est bien connu qu'une concentration initiale élevée de colorant améliore l'efficacité de la biosorption, en fournissant une force motrice importante pour les molécules du colorant afin de surmonter la résistance au transfert de masse entre la phase aqueuse et solide [43].

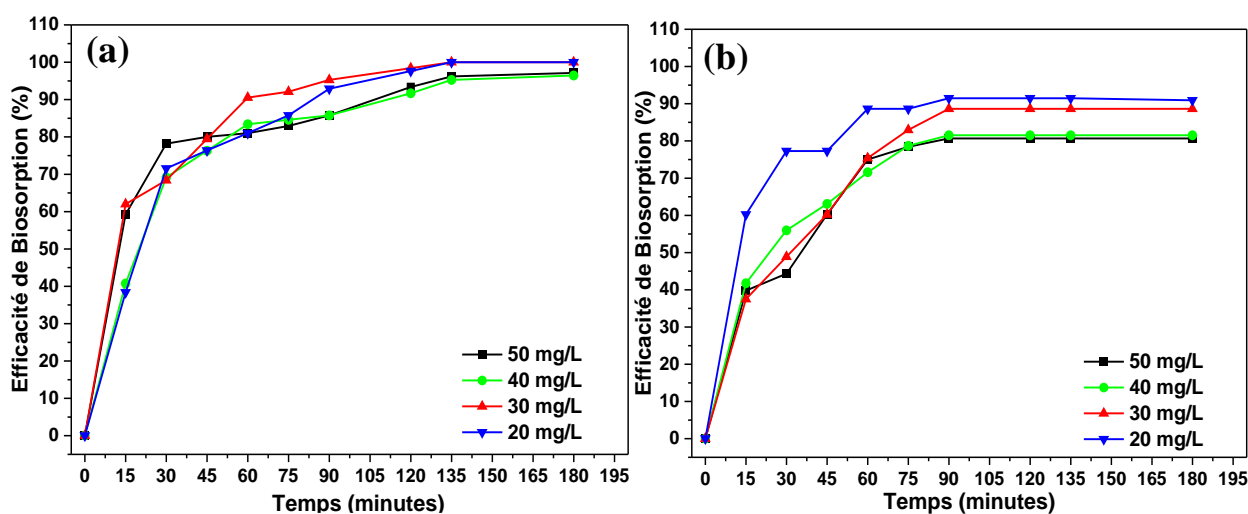


Figure. VI. 9. Effet de la concentration initiale sur la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12 par la biomasse modifiée.

Mais dans notre cas, la plage de concentration initiale utilisée (20 à 50 mg/L) était si élevée que l'efficacité de la biosorption tend à diminuer, en augmentant la concentration des colorants. La raison principale est lorsque la concentration augmente, la surface de la biomasse devient limitée et le nombre de sites de biosorption disponibles diminue, ce qui réduit par la suite l'efficacité de la biosorption. Mais à faible concentration, un plus grand nombre de sites actifs sont disponibles pour la biosorption du colorant augmentant de ce fait l'efficacité de biosorption [44, 45].

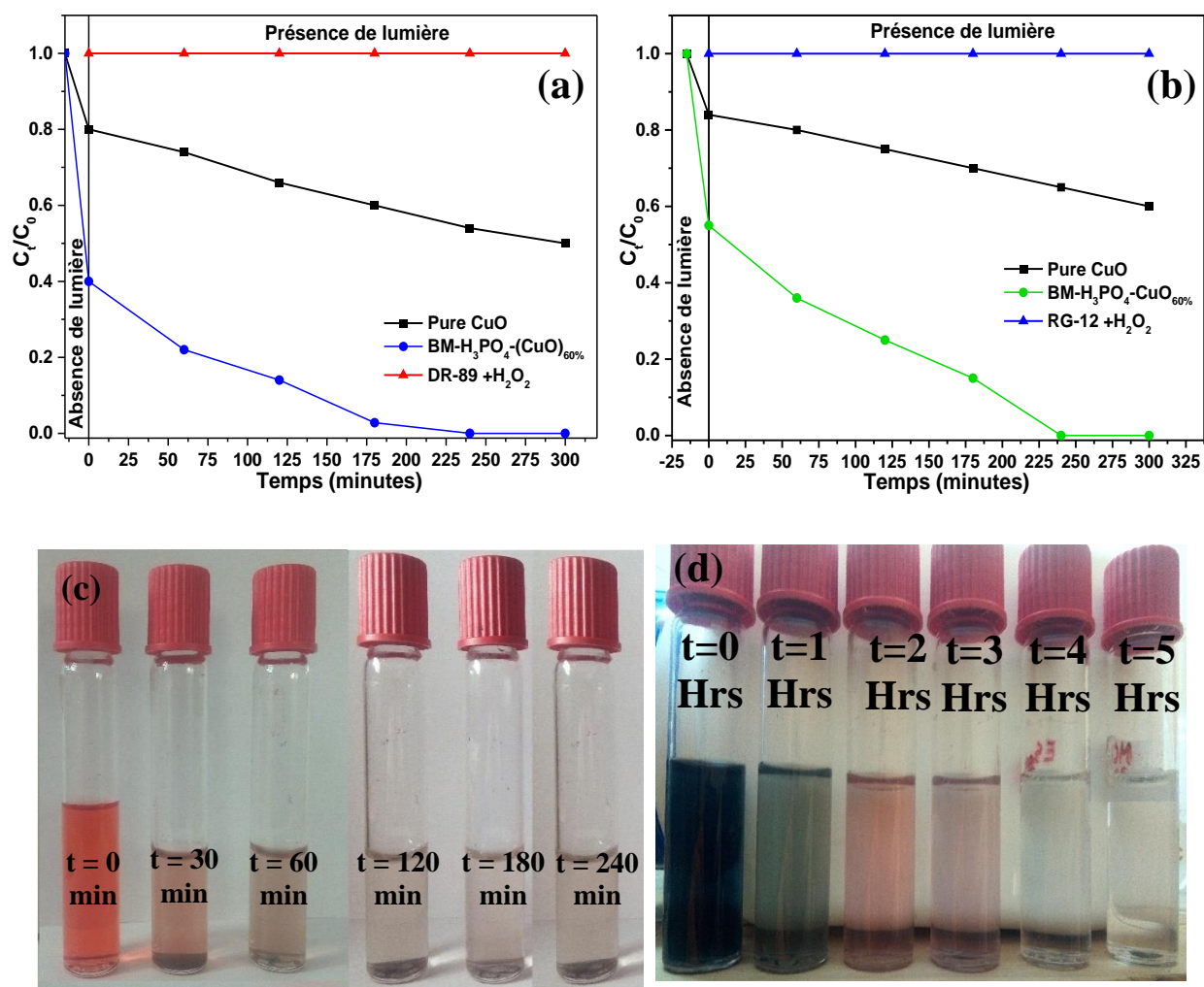
### VI-3-4 Photocatalyse et minéralisation des colorants

### VI-3-5 Photodégradation catalytique

L'activité photocatalytique de BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> et du CuO pur a été examinée en suivant l'évolution de leurs concentrations avec le temps par spectroscopie UV-Vis. Le protocole expérimental a été effectué de la manière suivante :

0,5 g de CuO et de biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> ont été dispersés séparément dans 250 mL de solution aqueuse à 50 mg/L pour le colorant DR-89 et 20 mg/L pour le colorant RG12, en présence de 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) sous lumière visible produite par une lampe fluorescente de 100 Watts, à une température ambiante (T = 25 °C).

Pour mieux comprendre la cinétique de réaction du processus de photodégradation, les termes de concentration relative ( $C_t/C_0$ ) avec le temps d'irradiation (t) ont été utilisés, où  $C_0$  est la concentration initiale du colorant et  $C_t$  est la concentration du colorant à un instant donné (t). Une solution contenant le colorant et la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> a été agitée dans l'obscurité pendant 15 min pour atteindre l'équilibre de biosorption. Une expérience à blanc contenant les colorants avec 5mL de peroxyde d'hydrogène exposé à la lumière visible, sans la présence de la biomasse modifiée, ni les nanoparticules CuO.



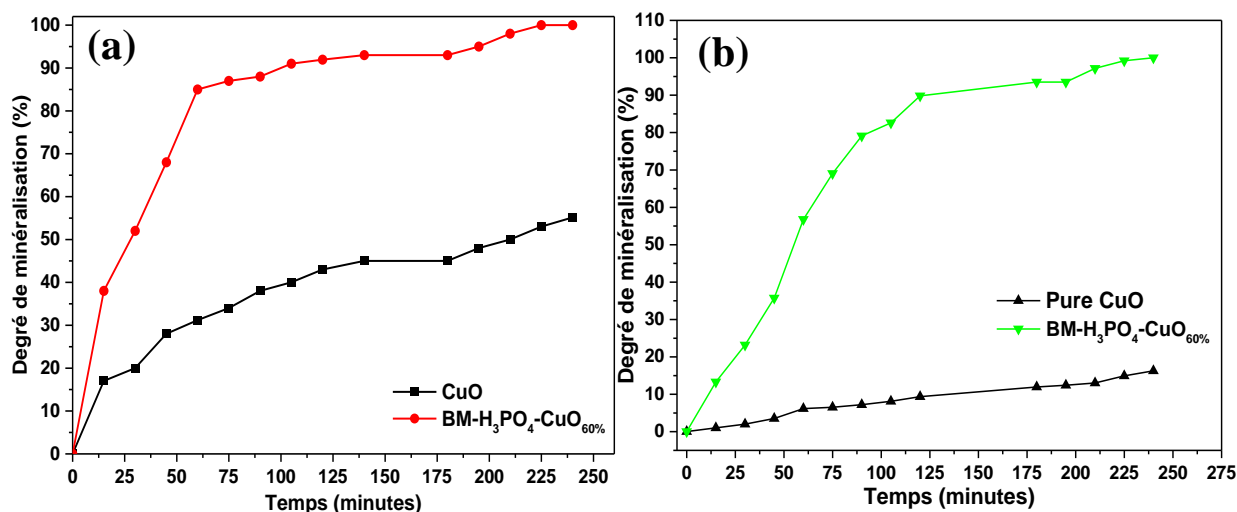
**Figure. VI. 10.** (a, b) Dégradation des colorants DR89 et RG12 par photocatalyse, (c, d) images des solutions des colorants lors de la photodégradation.

Comme le montre la **Fig. VI.10a, VI.10b** les résultats de l'expérience à blanc sous irradiation UV visibles, n'a montré aucun changement dans la concentration des colorants au bout de 300 minutes confirmant ainsi leur stabilité. La présence de CuO a montré une diminution importante de la concentration de DR-89 pendant la photocatalyse, où pratiquement 50 % du colorant a été éliminé. Cependant, l'efficacité de la photodégradation des nanoparticules de CuO pour le colorant RG12 est moins importante (40 %). Ceci montre que l'oxyde de cuivre CuO a une importante activité photocatalytique pour la dégradation des colorants azoïques sous lumière visible [46].

Pour la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> la diminution de la concentration des colorants durant les quinze premières minutes (sans présence de lumière) a été plus importante par rapport au CuO pur ; puis lorsque le mélange a été exposé à la lumière visible, la concentration des colorants a continué de diminuer jusqu'à elle soit complètement dégradé après 240 minutes de traitement. L'élimination des colorants est peut-être due à son excellente capacité de biosorption, qui permet de créer un environnement adéquat pour les nanoparticules de CuO, afin de permettre à un plus grand

nombre de molécules de réagir avec les radicaux hydroxyles photogénérés [47]. Alternativement les résultats obtenus pour l'oxyde de cuivre sont dus aux phénomènes d'agrégation du CuO qui a eu lieu pendant sa synthèse, engendrant ainsi une inhibition des électrons photogénérée lors de leur excitation par la lumière et par conséquent une faible dégradation des colorants par rapport à BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> [48-50].

### VI-3-6 Minéralisation des colorants

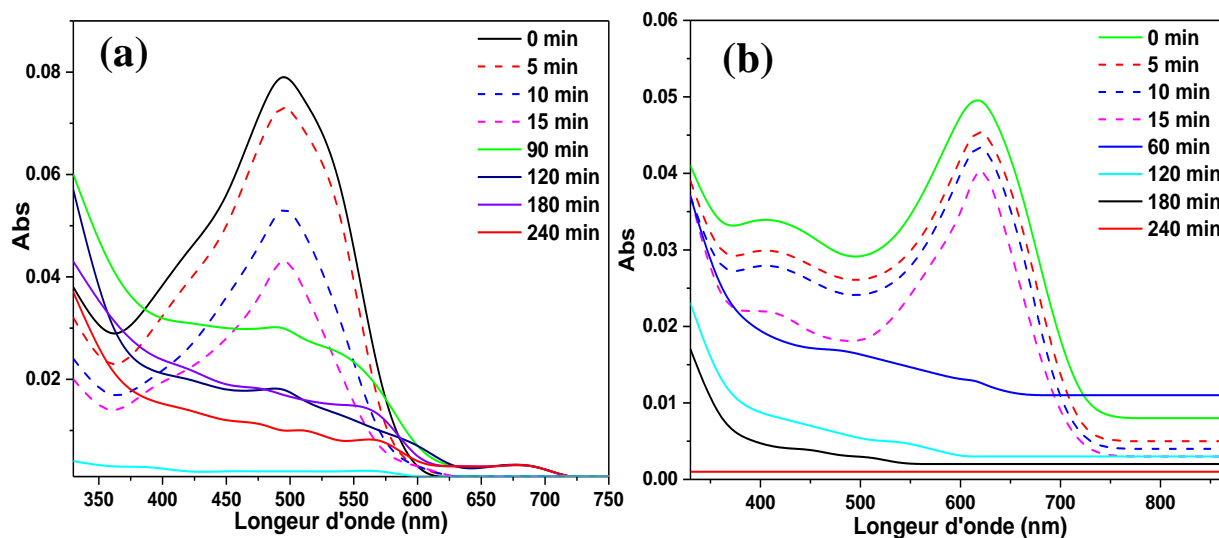


**Figure. VI. 11.** Degré de minéralisation du colorant (a) DR89 et (b) RG12 par la biomasse modifiée et l'oxyde de cuivre CuO.

Afin d'évaluer le degré de minéralisation des colorants lors de la photodégradation, l'élimination de la DCO à divers intervalles de temps de la solution illuminée a été mesurée. La **Fig. VI.11a, VI.11b** montre que plus le temps d'irradiation augmente, le degré de minéralisation atteint 100% et 16,26% respectivement pour la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> et l'oxyde de cuivre CuO après 180 min pour le colorant RG12. Tandis que pour le colorant DR89, un degré de minéralisation totale a été atteint après 180 minutes, alternativement un degré de 55 % a été obtenu avec les particules de CuO. Ces résultats indiquent que la biomasse modifiée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub> est plus efficace que les nanoparticules de CuO pour l'élimination des polluants. Ces résultats suggèrent également une importante diminution des composés organiques, résultant de la décomposition des molécules des colorants en hétéroatomes d'azote et de soufre CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O en ions inorganiques, ce qui est en accord avec l'évolution du spectre UV-visible de RG12, affirmant que la biomasse modifiée est capable de non seulement de biosorber les colorants, mais aussi de les minéraliser (**Figure. VI. 12**).

## VI-3-7 Evolution spectrale de dégradation des colorants

Pour confirmer que la photocatalyse est responsable de l'élimination des colorants, plutôt et non pas de la biosorption, une évolution spectrale des colorants en fonction du temps a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. La **Fig. VI. 12a, VI. 12b** montre que l'analyse spectrale de la solution DR-89 avant la photocatalyse possède un pic majeur à 494 nm correspondant aux transitions  $\pi - \pi^*$  du groupement azoïque (-N=N-) du colorant [51]. Cependant, lors des premières 15 minutes sans présence de lumière, il y a une diminution importante de l'intensité du spectre des deux colorants sans aucun changement de pic probablement dû au phénomène biosorption pour cet intervalle de temps. Toutefois, pendant l'exposition à la lumière visible, un changement majeur du spectre du colorant a été remarqué, le pic à 494 nm disparaît à mesure que la photocatalyse se poursuit, ce qui indique que la liaison azoïque du colorant DR-89 a été dégradée par les radicaux hydroxyles. En revanche, le pic à 330 nm a été intensifié de façon significative, ce qui pourrait être attribué à la présence de benzène di-substitué et des dérivés du naphthalène comme sous-produit de dégradation du colorant DR89, après la rupture de la liaison azoïque [52, 53]. Avec l'évolution du temps, l'intensité du pic à 330 nm diminue décrivant la dégradation des dérivés du naphthalène et du benzène. Après 240 min de traitement, une minéralisation presque complète du colorant a été réalisée. Ainsi, il peut être conclu que les liaisons azoïques sont plus sensibles de réagir avec les radicaux hydroxyles que les cycles aromatiques. Un comportement similaire de photodégradation du colorant rouge Congo a été trouvé dans la littérature [52] ou l'analyse CG-SM a affirmé la génération du benzène et des dérivés naphthalène comme produits intermédiaires de la dégradation photocatalytique du polluant. Plus important encore, cette étude expérimentale a montré que 60 % des radicaux hydroxyles générés réagissent avec la double liaison du groupement azoïque du colorant, tandis que le reste des radicaux hydroxyles vont attaquer les cycles aromatiques [53].



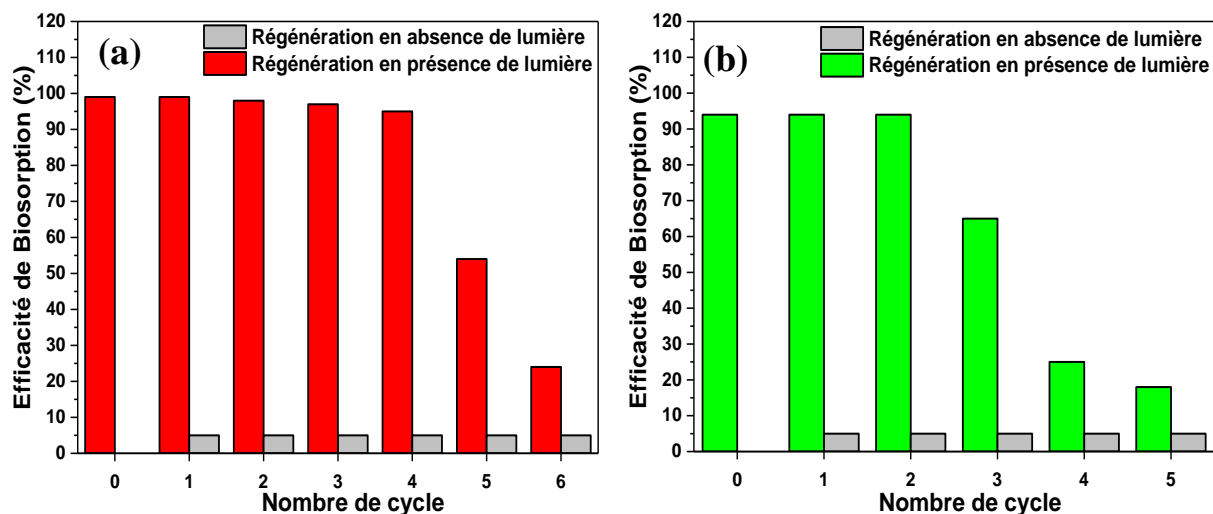
**Figure. VI. 12.** Evolution spectrale des colorants (a) DR89, (b) RG12 Lors de la photocatalyse.

De même le spectre UV-visible du colorant RG12 à différents temps d'irradiation a été mesuré, afin d'examiner le processus de décomposition photocatalytique. La **Fig. VI. 12b** montre que lors des quinze premières minutes, il ya aussi une diminution de l'intensité du spectre sans la présence d'un changement d'allure, provoqué par la biosorption du colorant. Néanmoins en présence de lumière, le spectre UV-vis du colorant RG12 change de manière significative, celui-ci diminue progressivement et le pic à 614 nm attribués à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle phtalocyanine de la molécule RG12 [54], disparaît au fur à mesure que le traitement se prolonge, en raison du clivage du cycle phtalocyanine. D'autre part, la couleur de la solution change et passe du vert au rouge. Après 240 min, la solution devient transparente et aucun pic d'absorption n'est remarqué dans le spectre visible, suggérant une probable minéralisation du du colorant RG12.

## VI-4 Régénération et mécanisme de la biomasse modifiée

### VI-4-1 Régénération de la biomasse modifiée

La biomasse modifiée  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  contenant le colorant a été dispersés dans de l'eau distillée pour effectuer sa régénération photocatalytique en présence de lumière visible et 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'efficacité de biosorption de  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  pendant plusieurs cycles de biosorption-régénération avec et sans lumière a été étudiée.

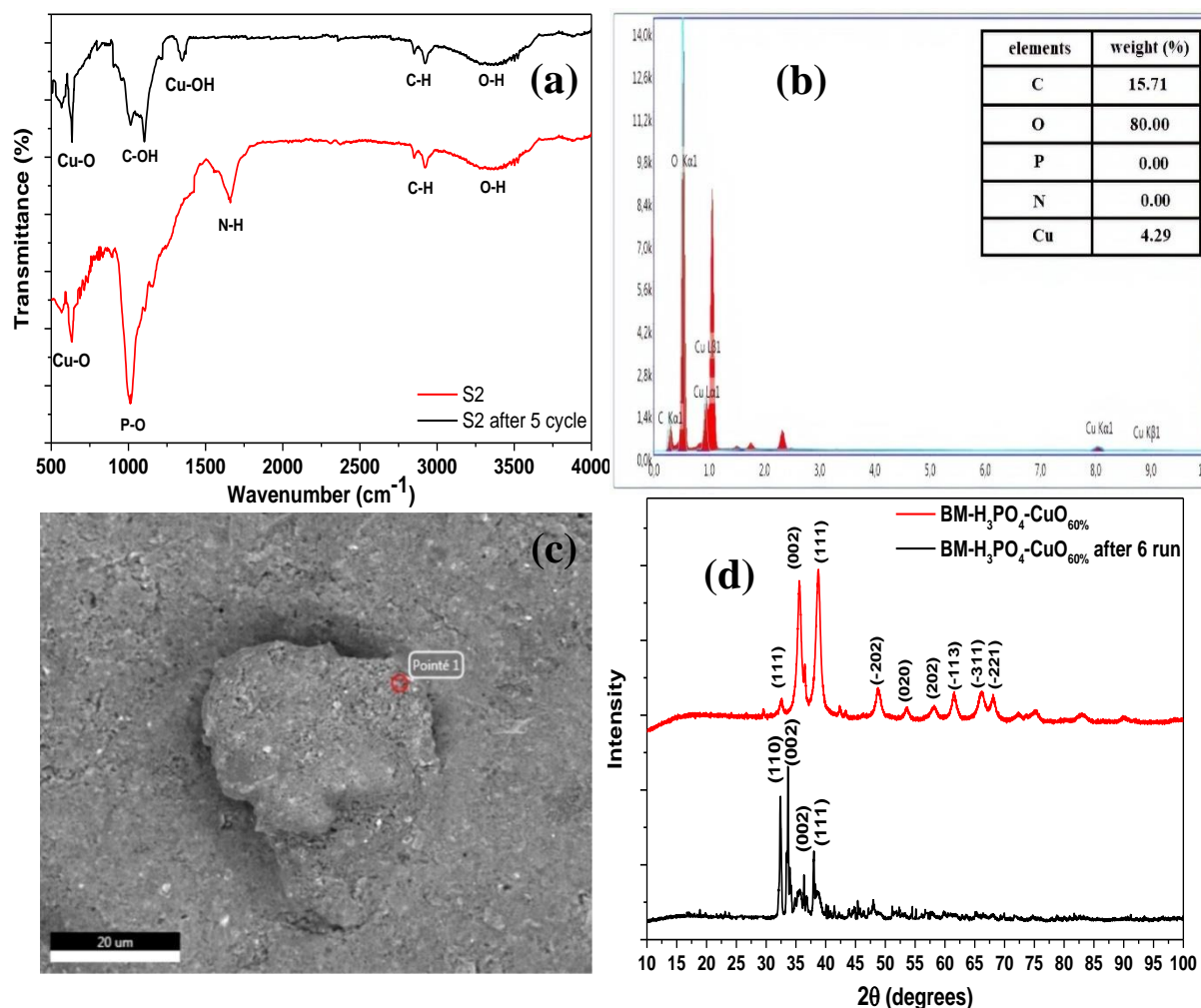


**Figure. VI. 12.** Réutilisation de la biomasse modifiée pour la biosorption des colorants (a) DR89, (b) RG12.

Comme le montre la **Fig. VI.12a, VI.12b**, pour la régénération en absence de lumière, l'efficacité de biosorption diminue de 97 à 5 % pour le colorant DR89 et 94 à 5 % pour le colorant RG12 avec le premier cycle indiquant qu'il n'y a pas de régénération évidente de la biomasse, en plus la solution est restée incolore pendant le processus de régénération, ce qui indique que la désorption n'a pas eu lieu [55].

Cependant, en présence de lumière visible, les résultats indiquent que l'efficacité de biosorption du matériau hybride a légèrement diminué, passant de 95 % à 92% et a été maintenue constante après quatre cycles successifs, mais à partir du cinquième cycle, l'efficacité de biosorption a diminué pour atteindre 22 % au sixième cycle dans le cas du colorant DR89 et 18 % pour l'élimination du colorant RG12 au bout du 5ème cycle. Ces résultats indiquent que la biomasse  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  a été régénérées par la photocatalyse sous lumière visible. Il est essentiel de noter qu'à la fin du traitement les colorants ont été transformés en des produits non toxiques  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (mis en évidence par le degré de minéralisation). Ces résultats ont aussi démontré la bonne réutilisabilité du matériau hybride synthétisé, indiquant l'effet synergique de la biosorption et de la photocatalyse comme méthode de régénération.

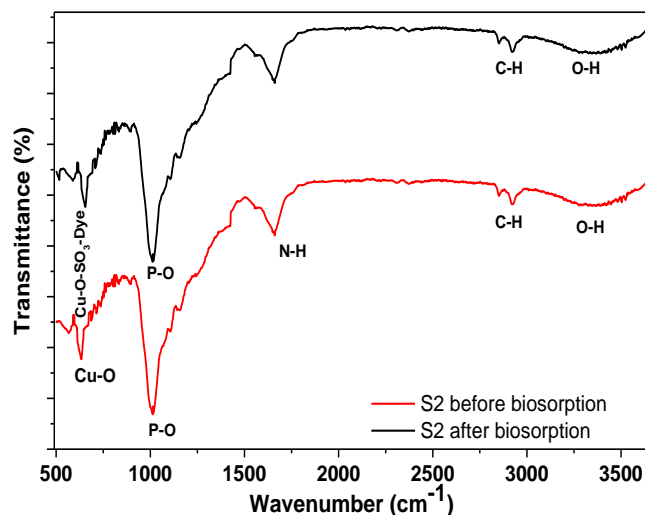
Pour comprendre la diminution de l'efficacité de la biosorption, les images FE-SEM du matériau hybride après le sixième cycle ont été effectuées. L'image représentée sur la **Fig. VI.14c** montre que la morphologie des matériaux hybrides a changé de manière significative après son utilisation. De plus, l'analyse EDX du  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  **Fig. VI.14b**, a montré une diminution importante de 29 à 15,71 % pour le carbone et de 0,16% à 0% pour le phosphore. Egalement, la diminution de Cuivre de 27,03 à 4,29% peut indiquer une perte de particules de  $\text{CuO}$ . Un changement majeur a pareillement été observé dans le spectre FTIR de la biomasse **Fig. VI.14a**, où les pics responsables de liaisons P-O, N-H ont disparu, par rapport à la biomasse initiale (avant son utilisation).



**Figure. VI. 14.** (a) Spectre FTIR de la biomasse modifier avant et après 5 cycles, (b) l'analyse EDX et (c) images FESEM de la biomasse modifier après 5 cycles, (d) diffractogramme de la biomasse modifiée avant et après utilisation.

La structure cristalline a été aussi vérifiée par le diffractogramme **Fig. VI.14d** de la biomasse modifiée initiale et réutilisée BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub>, où un changement important a été remarqué lié au large pic correspondant à la structure cristalline de la biomasse qui a disparu ; et seuls les pics à la valeur 2θ de 32,61, 35,57, 38,79 ° correspondants aux plans (110), (002) et (111) de CuO ont été détectés, suggérant un changement dans la structure cristalline de la biomasse modifiée et de CuO. Ces résultats ont confirmé que la diminution de l'efficacité de la biosorption était principalement due au changement de la morphologie de la biomasse par la génération de radical hydroxyle, qui peut affecter la porosité et la surface au cours du processus de régénération. L'autre raison probable, est le fait que la biomasse BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été dégradée par la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [56].

## VI-4-1 Mécanisme de régénération de la biomasse



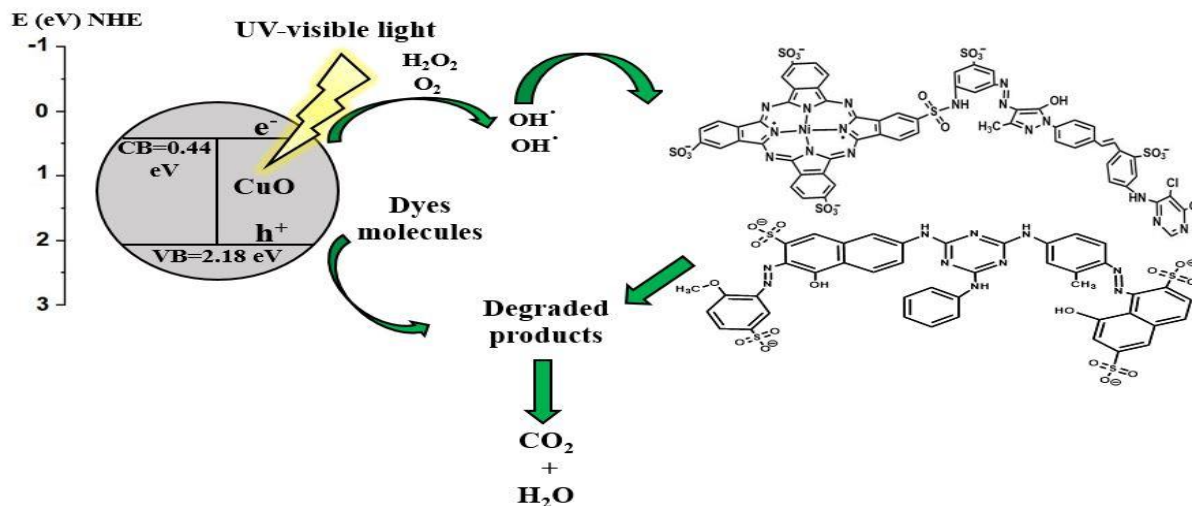
**Figure. VI. 15.** Spectre FTIR de la biomasse modifiée avant et après biosorption du colorant RG12.

Afin de comprendre le mécanisme impliqué dans la biosorption et la photodégradation des colorants, nous avons d'abord, effectué une analyse FTIR de  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  avant et après la biosorption du colorant RG12. Les résultats montrés sur la **Fig. VI.15** indiquent que les pics à  $500, 680 \text{ cm}^{-1}$  responsables de l'étirement de la liaison Cu-O se sont déplacées vers  $512, 692 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, ce qui suggère que cette fonction est responsable de la biosorption du colorant RG12 en réagissant avec les groupements sulfonate existant dans sa molécule par un mécanisme d'attraction électrostatique ou par une liaison de pont d'hydrogène [57]. Mais, pour une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation photocatalytique, les potentiels de bande de valence ( $E_{\text{VB}}$ ) et de bande de conduction ( $E_{\text{CB}}$ ) de  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  ont été calculés en utilisant la méthode d'électronégativité de Mullikan décrite par les équations suivantes [58] :

$$E_{\text{CB}} = (\chi - E_e) - \frac{E_g}{2} \quad (11)$$

$$E_{\text{VB}} = (\chi - E_e) + \frac{E_g}{2} \quad (12)$$

Où  $\chi$  est l'électronégativité Mullikan du semi-conducteur,  $E_e$  est l'énergie des électrons libres égale à  $4,5 \text{ eV}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE), et  $E_g$  est la bande gap du semi-conducteur. Dans le cas de CuO, l'électronégativité est égale à  $5,81 \text{ eV}$  comme indiqué dans la littérature [59], tandis que  $E_{\text{VB}}$  et  $E_{\text{CB}}$  de  $\text{BM-H}_3\text{PO}_4\text{-(CuO)}_{60\%}$  sont respectivement égale à  $2,18 \text{ eV}$  et  $0,44 \text{ eV}$  par rapport à l'électrode NHE. Un mécanisme général correspondant à la régénération photocatalytique en utilisant des nanoparticules de CuO incorporées est représenté sur la **Fig. VI.16**.



**Figure. VI. 16.** Schéma représentant le mécanisme de dégradation des colorants par la photocatalyse.

Pendant l'irradiation lumineuse, les électrons sont excités de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), et des trous sont créés dans BV de CuO. Selon la littérature, le potentiel  $E_{CB}$  minimum, requis pour générer des radicaux superoxyde, à partir de l'oxygène ( $O_2/O_2^{\cdot-}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2/OH^\cdot$ ) est de -0,28 eV, 0,66 eV (NHE) respectivement. Ici,  $E_{CB}=0,44$  est plus positif que 0,66 eV, donc le processus de photoréduction de  $H_2O_2$  pour produire  $OH^\cdot$  est le plus probable. Cependant, le potentiel  $E_{VB}=2,18$  est moins positif que le potentiel d'oxydation de l'eau ( $OH^\cdot/H_2O$ ) égale 2,38 (NHE) [136], donc la photo-oxydation de l'eau ne peut pas se produire ; et dans ce cas-là les trous vont alors oxyder le colorant directement ou réagir avec les ions  $OH^-$  pour produire  $OH^\cdot$  puisque le potentiel de ( $OH^-/OH^\cdot$ ) est égal à 1,89 eV (NHE) [60].

## VI-5 Modélisation des isothermes et cinétique de la biosorption

### VI-5-1 Modélisation des isothermes pour la biomasse modifiée

L'étude expérimentale de l'isotherme de biosorption des colorants par BM- $H_3PO_4$ -CuO<sub>60%</sub> a aussi été étudié, le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et la différence entre la quantité maximale biosorbée ( $q_{max}$ ) ont été utilisés, pour déterminer le meilleur modèle de biosorption des colorants étudiés RG12 et DR89. Le **Tab.VI.2** regroupe les différents paramètres correspondant aux modèles des isothermes de biosorption. On peut observer que les modèles de Langmuir et Dubinin-Radushkevich ont les coefficients de détermination ( $R^2$ ) les plus élevés égaux à 0,996 et 0,999 respectivement. En plus, la valeur de  $q_{max}$  calculé par l'isotherme de Langmuir pour le colorant DR89 égal à 30,30 mg/g est très proche de la valeur expérimentale égale à 22,39 mg/g. Ceci, indique que la biosorption du colorant DR89 est mieux adaptée au modèle de Langmuir et selon ce modèle les molécules DR-89 forme une monocouche homogène sur les pores du solide [61].

Aussi, pour la biosorption du colorant RG12 la valeur de  $q_{\max}$  calculée par le modèle de Dubinin-Radushkevich égale à 18,91 mg/g est très proche de la valeur expérimentale égale à 20,56 mg/g par rapport aux autres modèles. En se rapportant à la théorie de Dubinin-Radushkevich, on peut supposer que la biosorption du colorant RG12 s'effectue de manière constante, car la surface du biosorbent est supposée homogène avec une porosité uniforme [62].

**Tableau. VI. 2.** Résultats de la modélisation des isothermes de biosorption des deux colorants par la biomasse modifier BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub>.

Isotherme model	Paramètres	DR89 valeurs	RG12 valeurs
Langmuir	R <sup>2</sup>	<b>0.996</b>	0,982
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	22.39	12,00
	q <sub>max</sub> (mg/g)	<b>30.30</b>	77,51
	K <sub>L</sub> (mg <sup>-1</sup> )	0.485	0,00198
Freundlich	R <sup>2</sup>	0,987	0,982
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	22.39	12,00
	q <sub>max</sub> (mg/g)	0.23	0,98
	K <sub>F</sub> (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g)	0.00737	0,4168
	1/n <sub>F</sub>	2.11	2,14
Elovich	R <sup>2</sup>	0,054	0,046
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	22.39	-
	q <sub>max</sub> (mg/g)	35,18	-
	K <sub>E</sub> (L/mg)	1,487	-
Temkin	R <sup>2</sup>	0.918	0,034
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	22.39	-
	q <sub>max</sub> (mg/g)	8,51	-
	B <sub>t</sub> (kj/mol)	1,058	-
	K <sub>T</sub> (L/mg)	0.606	-
Dubinin-Radushkevich	R <sup>2</sup>	0.747	<b>0,99</b>
	q <sub>e, Exp</sub> (mg/g)	22.39	12,00
	q <sub>max</sub> (mg/g)	19,68	<b>18,91</b>
	B (j <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	2×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-6</sup>
	E (kJ/mol)	7,7	22,36

### VI-5-2 Etude cinétique de la biosorption des colorants pour la biomasse modifiée

Les paramètres cinétiques de pseudo premier et deuxième ordre de la biosorption des colorants étudiés par BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(CuO)<sub>60%</sub>, sont résumés dans le **Tab.VI.3**. Pour le colorant DR89, le coefficient de détermination du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre compris entre 0,999-0,985 est supérieur à celui du pseudo premier ordre. De plus, les valeurs q<sub>e</sub> calculées obtenues par le modèle de pseudo-second ordre, sont plus proches des valeurs expérimentales, suggérant que le processus de biosorption est mieux décrit par le modèle de pseudo second ordre en supposant que l'adsorption implique un processus de chimisorption. Les résultats du **Tab.VI.3** montre aussi que le

modèle de premier ordre décrit le mieux la biosorption du colorant RG12, les coefficients de détermination sont les plus élevés par rapport aux autres modèles et sont compris entre 0,951-0,996. De plus les valeurs de  $q_e$  calculés sont plus proches des valeurs expérimentales.

**Tableau. VI. 3.** Résultats des paramètres cinétiques de la biosorption des colorants DR89 et RG12 par la biomasse modifiée BM- $H_3PO_4$ -CuO<sub>60%</sub>.

Model cinétique	Concentration (mg/L)	50		40		30		20	
		DR89	RG12	DR89	RG12	DR89	RG12	DR89	RG12
Pseudo-premier-Ordre	$R^2$	0,84	<b>0,957</b>	0,662	<b>0,996</b>	0,952	<b>0,951</b>	0,921	<b>0,962</b>
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	7,43	28,21	6,59	12,93	10,58	7,33	5,80	24,28
	$q_{e, exp}$ (mg/g)	20,56	20,56	16,22	16,22	12,67	12,67	7,44	7,44
	$K_1$ (1/min)	0,0114	0,0354	0,0127	0,0256	0,0546	0,0174	0,0365	0,0362
Pseudo-deuxième-ordre	$R^2$	<b>0,999</b>	0,0291	<b>0,994</b>	0,969	<b>0,998</b>	0,951	<b>0,985</b>	0,817
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	<b>22,67</b>	-	<b>19,96</b>	16,10	<b>14,97</b>	17,09	<b>9,77</b>	3,5
	$q_{e, exp}$ (mg/g)	20,56	20,56	16,22	16,22	12,67	12,67	7,44	7,44
	$K_2$ (mg/g.min)	0,00039	-	0,00145	0,423	0,00201	0,00163	0,00691	0,00516
Diffusion intra-particulaire	$R^2$	0,813	0,931	0,758	0,988	0,874	0,952	0,833	0,952
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	12,14	25,89	15,69	11,83	11,26	14,62	9,51	7,53
	$q_{e, exp}$ (mg/g)	20,56	20,56	16,22	16,22	12,67	12,67	7,44	7,44
	$K_{di,1}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,905	2,33	1,231	1,12	0,840	1,36	0,709	0,75
Elovich	$R^2$	0,936	0,829	0,869	0,935	0,855	0,950	0,870	0,955
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	21,78	22,72	16,90	16,46	12,32	12,91	8,693	7,20
	$q_{e, exp}$ (mg/g)	20,56	20,56	16,22	16,22	12,67	12,67	7,44	7,44
	$\alpha$ (mg/g.min)	8,91	-20,93	-0,180	-3,89	2,686	-11,12	-0,752	-6,14
	$\beta$ (g/mg)	3,36	8,90	3,796	4,15	2,413	4,90	2,099	2,72

**Références bibliographique**

- [1] Aziz BK, Salh DM, Kaufhold S, Bertier P (2019) The High Efficiency of Anionic Dye Removal Using Ce-Al13/Pillared Clay from Darbandikhan Natural Clay. *Molecules* 24: 2720; doi:10.3390/molecules24152720.
- [2] Basu M, Sinha K, Pradhan M, Sarkar S (2010) Monoclinic CuO nanoflowers on resin support : recyclable catalyst to obtain perylene compound. *Chemical communications* 2:8785–8787. <https://doi.org/10.1039/c0cc03137b>.
- [3] Xi T, Hong S, Xia F (2012) Green synthesis of CuO nano flakes from  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  powder and  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous solution. *Powder technology* 228: 128–130.
- [4] Yang C, Su X, Wang J, Cao X, Wang S, Zhang L (2013) Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of varied-shaped CuO nanoparticles and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185:159–165. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.100>.
- [5] Halder M, Ansari Z, Ahammed S, Sen K (2017) Biogenic Nano-CuO-Catalyzed Facile C – N Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5(1):648–657. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02013>.
- [6] Links DA (2011) COMMUNICATION Facile synthesis of rhombic dodecahedral  $\text{AgX} / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(21):10071–10075. <https://doi.org/10.1039/c1cp20488b>.
- [7] Wu L, Wan W, Shang Z, Gao X, Kobayashi N, Luo G, Li Z (2018) Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 197:156-169..
- [8] Kyzas GZ, Bikiaris DN (2015) Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications : A Critical and Systematic Review. *Marine Drugs* 13(1):312–337.
- [9] Rápó E, Aradi LE, Szabó A, Posta K, Tonk RSS (2020) Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R Textile Dye from Aqueous Solutions by Using Eggshell Waste Biosorbent. *Scientific Reports*, 10:83-85,
- [10] Chiu CW, Wu MT, Lee JCM, Cheng TY (2018) Isothermal Adsorption Properties for the Adsorption and Removal of Reactive Blue 221 Dye from Aqueous Solutions by Cross-Linked - Chitosan Glycan as Acid-Resistant Adsorbent. *Polymers*, 10:13-28; doi:10.3390/polym10121328.
- [11] Puziy AM, Poddubnaya OI, Socha RP, Gurgul J, Wisniewski M (2008) XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon NY* 46: 2113–2123.
- [12] Han F, Yang S, Jing W, Jiang K, Jiang Z, Liu H, Li L (2014) Surface plasmon enhanced photoluminescence of ZnO nanorods by capping reduced graphene oxide sheets. *Opt Express* 22(10): 11436. <https://doi.org/10.1364/oe.22.011436>.

- [13] Omar FS, Nay Ming H, Hafiz SM, Ngee LH (2014) Microwave synthesis of zinc oxide/reduced graphene oxide hybrid for adsorption-photocatalysis application. *Int J Photoenergy* 1-8.
- [14] Moussa H, Girot E, Mozet K, Alem H, Medjahdi G (2016) ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis. *Appl Catal B Environ* 185:11–21.
- [15] Tang H, Chang S, Jiang L, Tang G, Liang W (2016) Novel spindle-shaped nanoporous TiO<sub>2</sub> coupled graphitic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Ceram Int* 42:18443–18452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.179>.
- [16] Petit C, Kante K, Badosz TJ (2010) The role of sulfur-containing groups in ammonia retention on activated carbons. *Carbon NY* 48:654–667.
- [17] Sen XY, Zhang DW (2013) Morphology-controlled synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> microcrystals for high performance photocatalysis. *CrystEngComm* 15:5407–5411.
- [18] Yuvaraj S, Karthikeyan K, Kalpana D, Lee YS, Selvan RK (2016) Surfactant-free hydrothermal synthesis of hierarchically structured spherical CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as negative electrodes for Li-ion hybrid capacitors. *J Colloid Interface Sci* 469:47–56.
- [19] Hou Y, Wen Z, Cui S, Guo X, Chen J (2013) Constructing 2D porous graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/nitrogen-doped graphene/layered MoS<sub>2</sub> ternary nanojunction with enhanced photoelectrochemical activity. *Adv Mater* 25:6291–6297.
- [20] Liao G, Chen S, Quan X, Yu H, Zhao H (2012) Graphene oxide modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation. *J Mater Chem* 22:2721–2726.
- [21] Kumar A, Rout L, Achary LSK, Mohanty SK, Dash P (2017) A combustion synthesis route for magnetically separable graphene oxide-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO nanocomposites with enhanced solar light-mediated photocatalytic activity. *New J Chem* 41:10568–10583.
- [22] Kanan MW, Nocera DG (2008) In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>. *Science* (5892) 321:1072–1075.
- [23] Li J, Ren Y, Ji F, Lai B (2017) Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles. *Chem Eng J* 324:63–73. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.104>.
- [24] Ahmad MZ, Sadek AZ, Yaacob M, Anderson DP, Matthews G, Golovko VB, Wlodarski W (2016) Optical characterisation of nanostructured Au/WO<sub>3</sub> thin films for sensing hydrogen at low concentrations. *Sensors Actuators, B Chem.* 179:125–130.
- [25] Fu G, Xu G, Chen S, Lei L, Zhang M (2013) Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hierarchical heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of phenol. *Catalysis Communications.* 40:120–124. [doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.013](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.013).

- [26] Hussain S, Khan AA, Kumari S, Chowdhury A (2018) Phase. Tuned Originated Dual Properties of Cobalt Sulfide Nanostructures as Photocatalyst and Adsorbent for Removal of Dye Pollutants. *ACS Applied Nano Materials* 1(7): 3474–3485.
- [27] Li Y, Xu M, Pan L, Zhang Y, Guo Z, Bi C (2010) Structural and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanocrystals. *J Appl Phys* 107(11): 113-908.
- [28] Ding J, Liu, L, Xue J, Zhou Z, He G, Chen H (2016) AC SC. Low-temperature preparation of magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuO-RGO core-shell heterojunctions for high-performance removal of organic dye under visible light. *Journal of Alloys and Compounds* 688: 649–656.
- [29] Zhou C, Zhao Y, Shang L, Shi R, Wu L, Tung C, Zhang T (2013) Facile synthesis of ultrathin SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanosheets towards improved visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity. *ChemComm* 1-3. <https://doi.org/10.1039/C6CC03739A>.
- [30] Basu M, Sinha K, Pradhan M, Sarkar S (2010) Monoclinic CuO nanoflowers on resin support : recyclable catalyst to obtain perylene compound. *Chemical communications* 2:8785–8787.
- [31] Ali I (2012) New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem Rev.* 112:50-73.
- [32] Saravanan R, Karthikeyan S, Gupta VK, Sekaran G, Narayanan V, Stephen A (2013) Enhanced photocatalytic activity of ZnO / CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Mater Sci Eng C* 33: 91–98.
- [33] Pradhan G.K., D. Padhi, K. Parida (2013) Fabrication of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod / RGO composite : A novel hybrid photocatalyst for phenol degradation, *RSC*, 1-6.
- [34] Yin L, Y Shi, L Lu, R Fang, X Wan, & Shi, H (2016) A Novel Delafossite Structured Visible-Light Sensitive AgFeO<sub>2</sub> Photocatalyst: Preparation, Photocatalytic Properties, and Reaction Mechanism, *Catalysts*, 6(5): 69. doi:10.3390/catal6050069.
- [35] Kasiri MB, Aleboye H, Aleboye A (2008) Environmental Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B* : 84:9–15.
- [36] Wan W, Yu S, Dong F (2016) Efficient C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphene oxide macroscopic aerogel visible-light photocatalyst. *J Mater Chem A Mater energy Sustain* 4:7823–7829.
- [37] Jia XJ, Wang J, Wu J, Du Y, Zhao B and Engelsen DD (2015) Bouquet-like calcium sulfate dihydrate: a highly efficient adsorbent for Congo red dye. *RSC Adv.* 5: 72321-72330.
- [38] Ge H, Wang C, Liu S, Huang Z (2016) Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 221: 419-429.
- [39] Yu Y, Murthy BN, Shapter JG, Constantopoulos KT, Voelcker NH, Ellis AV (2013) Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal. *J Hazard Mater* 260: 330–338.
- [40] Turk M, Boskovic N, Slavkovic A, Garunovic J, Kolakovic S, Pap S (2019) Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. *Process Saf Environ Prot* 125: 50–63.

- [41] Bhaumik M, McCrindle R and Maity A. (2013) Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole–polyaniline nanofibers. *Chem Eng J*, 228: 506-515. doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.026.
- [42] Shanker U, Jassal V, Rani M (2016) Catalytic removal of organic colorants from water using some transition metal oxide nanoparticles synthesized under sunlight. *RSC Adv.*; 6: 94989–94999.
- [43] Po A, Particles S (2012) Visible-Light Photocatalytic Activity and Deactivation Mechanism of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Spherical Particles. 1–8. <https://doi.org/10.1002/asia.201200197>.
- [44] Huang R (2017) Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arab J Chem* 10(1): 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.017>.
- [45] Bokare AD, Chikate RC, Rode CV and Paknikar KM (2008) Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* 79: 270-278. doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.033.
- [46] Chen F, Fang P, Gao Y (2012) Effective removal of high-chroma crystal violet over TiO<sub>2</sub>-based nanosheet by adsorption-photocatalytic degradation. *Chem. Eng. J.*, 206:107–113.
- [47] Anjaneyulu RB, Mohan BS, Naidu GP (2018) Visible light enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ternary nanocomposite, MoO<sub>3</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO. *J Asian Ceram Soc* 6:183–195. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1479011>.
- [48] Zhang Y, Xia K, Liu X, Chen Z, Du H, Zhang X (2019) Synthesis of cationic-modified silica gel and its adsorption properties for anionic dyes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 102: 1–8.
- [49] Fu C, Juang R, Mahmudul M, Hsieh C (2016) Enhanced adsorption and photodegradation of phenol in aqueous suspensions of titania / graphene oxide composite catalysts *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.043>.
- [50] Ding J, Liu, L, Xue J, Zhou Z, He G, Chen H (2016) AC SC. Low-temperature preparation of magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuO-RGO core-shell heterojunctions for high-performance removal of organic dye under visible light. *Journal of Alloys and Compounds* 688: 649–656.
- [51] Tanaka K, Padermpole K and Hisanaga T (2000) Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes, *Wat. Res.* 2000; 34:327-333. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00093-7.
- [52] Chowdhury PR and Bhattacharyya KG (2015) Synthesis and Characterization of Co/Ti Layered Double Hydroxide and Its Application as a Photocatalyst for Degradation of Aqueous Congo Red. *RSC Adv.*,5: 92189-92206. DOI: 10.1039/C5RA19106H.
- [53] Xing Y, Liu D, Zhang LP (2010) Enhanced adsorption of Methylene Blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent *Desalination.*, 259:187–191. doi: 10.1016/j.desal.2010.04.008.
- [54] Albay C, Koc M, Altin I, Bayrak R, Degirmencioglu I, Sokmen M (2016) New dye sensitized photocatalysts: Copper (II)-phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for water remediation *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 15:1010-6030.

- [55] Albay C, Koc M, Altin I, Bayrak R, Degirmencioglu I, Sokmen M (2016) New dye sensitized photocatalysts: Copper(II)-phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for water remediation *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 15: 1010-6030.
- [56] Davaritouchae M, Hiscox WC, Martinez-fernandez J, Fu X, Mancini RJ, Chen S (2019) Industrial Crops & Products Effect of reactive oxygen species on biomass structure in different oxidative processes. *Industrial Crops and Products* 137:484–494.
- [57] Stephen A, Dhanavela S, Nivethaaa EAK, Dhanapala K, Gupta VK, Narayanand V (2016)  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/Polyaniline composite for effective scavenging of Rhodamine B, Congo red and textile dye effluent. *RSC Adv* 6: 28871-28886.
- [58] Saison T, Chemin N, Chane C, Durupthy O, Mariey L, Mauge F, Jolivet JP (2015) New Insights Into BiVO<sub>4</sub> Properties as Visible Light Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C* 119(23): 12967–12977. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01468>.
- [59] Saravanan R, Karthikeyan S, Gupta VK, Sekaran G, Narayanan V, Stephen A (2013) Enhanced photocatalytic activity of ZnO / CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Mater Sci Eng C* 33: 91–98.
- [60] Biobr P (2015) Simulated sunlight photocatalytic degradation of aqueous p-nitrophenol and bisphenol A in a Pt/BiOBr film-coated quartz fiber photoreactor. *Dalton Transactions* 44(20): 9439–9449. <https://doi.org/10.1039/c5dt00417a>.
- [61] Pei Y, Wang M, Liu Q, Xu X, Yuan L and Zhao Y (2014) Novel SiO<sub>2</sub>@Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> composite with high-efficiency adsorption of Rhodamine B in water. *RSC Adv.*, 4:55237-55246.
- [62] Guendouz S, Khellaf N, Zerdaoui M, Ouchefoun M (2013) Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. *Environmental Science & Pollution Research*, 20 (6), 3822-3829.

### *CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES*

Cette étude a porté sur l'intensification de la capacité de biosorption d'une plante aquatique de type lentille d'eau appelée *Lemna Minor (LM)*, par un prétraitement chimique en utilisant différents acides et bases dans le but d'éliminer les colorants anioniques Direct Red 89 (DR89) et Reactive Green 12 (RG12) utilisés dans l'industrie textile de Constantine. Ce travail a consisté donc, d'une part sur l'optimisation des paramètres de biosorption et de prétraitement ainsi que la caractérisation des biomasses étudiées ; d'autre part sur la régénération de la meilleure biomasse obtenue, par un procédé de photocatalyse utilisant la partie visible du spectre solaire. Ce procédé de photodégradation catalytique entre dans le cadre de développement durable et dans l'utilisation des énergies renouvelables.

L'efficacité de biosorption de la biomasse native vis-à-vis des deux colorants a été d'abord étudiée en faisant varier plusieurs paramètres, tels que la dose de biomasse, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, le pH de la solution et la température de la solution. L'efficacité maximale trouvée était égale à 77% et 69 % respectivement pour les colorants DR89 et RG12, à une concentration initiale des colorants de 50 mg/L, une dose de biomasse égale à 2g/L, une vitesse d'agitation de 200 tr/min sous une température de 50°C et à un pH de 1. Ceci a donc prouvé que la biomasse native est peu efficace pour l'élimination de ces colorants, de plus elle requiert un pH fortement acide et une température assez importante, ce qui a pour conséquence d'augmenter le coût du traitement. À cet effet, des prétraitements acido-basiques ont été effectués sur cette biomasse native, afin d'améliorer sa capacité de biosorption.

Les essais de prétraitement ont montré que les biomasses prétraitées avec l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium permettent d'avoir une meilleure efficacité de biosorption par rapport à la biomasse native. Il a été aussi trouvé que la concentration de l'agent activant et le temps de prétraitement ont une influence significative sur l'élimination de ces colorants. D'où, le meilleur résultat a été atteint avec le prétraitement à l'acide phosphorique pour une concentration de 2M et un temps de prétraitement de quatre heures, l'efficacité de biosorption optimale était égale à 83 et 73% respectivement pour les colorants DR89 et RG12 à un pH= 1 et une température égale à 20°C.

La caractérisation des biosorbants utilisés dans ce travail a été effectuée par diverses techniques d'analyses physico-chimiques. Ce qui va nous permettre de comparer les différentes biomasses prétraitées par rapport à la biomasse native.

Les résultats ont montré que la biomasse native est majoritairement constituée de carbone, d'oxygène et d'azote avec la présence des fonctions alcool, amine, alcane et acide carboxylique avec un point de charge nul égale 7.4 et une surface spécifique égale 143 m<sup>2</sup>/g.

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La caractérisation de la biomasse prétraitée à travers les analyses chimiques, les analyses FTIR, XPS et DRX a montré une augmentation de la surface spécifique, des fonctions de surface (acide carboxylique), et aussi l'apparition d'une nouvelle fonction phosphate responsable de la fixation des colorants, par comparaison à la biomasse native.

L'analyse morphologique MEB des biomasses prétraitées a confirmé un changement dans la structure de la biomasse native, par la présence des cavités distribuées le long de la surface.

L'analyse EDX de ces biomasses natives et prétraitées nous a permis de comprendre le mécanisme mis en jeu lors du prétraitement, où une diminution du pourcentage d'oxygène et une augmentation du pourcentage du carbone, font déduire que l'acide phosphorique agit comme un agent déshydratant pour augmenter la surface de la biomasse native. En raison de son efficacité de biosorption, de sa grande surface spécifique et de sa morphologie, la biomasse traitée par l'acide phosphorique (BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) s'est présentée comme la plus favorable à l'incorporation des nanoparticules de CuO. Pour cela, une modification chimique a été apportée à cette biomasse prétraitée avec l'acide phosphorique en la combinant avec les nanoparticules d'oxyde de cuivre en utilisant différents rapports massiques (CuO)/BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

La présence de l'oxyde de cuivre a été mise en évidence par l'analyse EDX, FTIR, XPS, DRX ceci a eu pour effets d'augmenter la surface spécifique et le pH<sub>PCN</sub>. Les résultats de cette modification ont confirmé que pour un rapport massique de 60 %, l'efficacité de biosorption de la biomasse (BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub>) a atteint une valeur de 90,79% et 74,00 % respectivement pour les colorants DR89 et RG12, et cela même pour un pH neutre, et une concentration initiale des colorants élevée de 50 mg/L.

La présence de l'oxyde de cuivre a permis de créer de nouvelle une fonction responsable de la fixation des colorants, mais aussi a montré que la biomasse pouvait être régénérée par un procédé photocatalytique en utilisant un rayonnement visible. La biomasse régénérée a pu garder son efficacité constante égale à 95 et 92 % pendant 3 et 4 cycles de biosorption successifs pour les colorants DR89 et RG12, augmentant de ce fait sa durée de vie.

L'analyse FTIR a confirmé que la fonction Cu-O est responsable de la biosorption des deux colorants. Le calcul de la band gap et des niveaux d'énergie prouve que la présence des nanoparticules de CuO, du peroxyde d'hydrogène et de la source de lumière sont nécessaire dans le mécanisme de photodégradation des colorants.

L'étude cinétique a dévoilé que le modèle de pseudo-second ordre décrivait le mieux le biosorption du colorant DR89 par la biomasse prétraitée (BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et modifiée (BM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO<sub>60%</sub>), à l'exception de la biosorption du colorant RG12 par la biomasse modifiée, où le modèle de pseudo premier ordre est mieux adapter pour décrire le phénomène.

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La détermination des isothermes de biosorption a montré que le modèle de Freundlich et Langmuir décrit bien les données expérimentales pour la biosorption des deux colorants par les biomasses prétraitées et modifiées. Néanmoins le modèle de Dubinin-Radushkevich s'est mieux adapté pour la biosorption du colorant RG12 par la biomasse modifiée.

L'ensemble de ces résultats obtenus nous permet de conclure que l'utilisation de la biomasse *Lemna Minor*(LM) en tant que biosorbant après son prétraitement avec l'acide phosphorique au premier temps, puis par sa modification chimique apportée en second lieu, s'est avéré être une bonne approche pour l'élimination des deux colorants textiles utilisés.

L'utilisation d'un biomatériau ayant un faible coût et une abondance dans les régions humides entre dans le cadre d'un procédé écologique, de plus le produit obtenu a pu être régénéré par un procédé simple et peu coûteux en exploitant la lumière visible. Le biosorbant (LM) utilisé dans ce travail a répondu pratiquement à tous ces critères.

Pour approfondir ce travail, il est souhaitable de suivre les perspectives suivantes :

- Étudier la biosorption d'autres colorants notamment les colorants basiques en raison de leur forte présence dans les effluents textiles ;
- Essayer la biosorption des colorants pour un effluent réel ;
- Examiner l'effet d'autres paramètres sur la régénération comme l'intensité de la lumière et la concentration du peroxyde d'hydrogène ;
- Examiner l'effet de la température de séchage sur la taille des nanoparticules et l'efficacité de biosorption ;
- Utiliser d'autre semi-conducteur ayant une meilleure capacité à absorber le rayonnement visible pour améliorer la régénération du biosorbant,
- essayer la combinaison d'un deuxième catalyseur combiné avec la biomasse modifiée pour avoir une meilleure efficacité.
- Utiliser d'autres méthodes d'incorporation des nanoparticules telle que la méthode (solgel ou bien solvothérmal) pour avoir une meilleure distribution.
- Essayer de mieux comprendre le mécanisme de dégradation de la biomasse au cours de la régénération.
- Utiliser des semiconducteurs ayant un niveau d'énergie suffisant pour produire des espèces oxydantes (ROS) comme  $O_2^{\cdot-}$  afin d'éviter l'utilisation du peroxyde d'hydrogène et ainsi prolonger la durée de vie du biosorbant.
- Utiliser d'autre support ayant une meilleure résistance pour l'incorporation des nanoparticules pour avoir une durée de vie plus importante.