

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



## Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie de l'Environnement**

Intitulé du Mémoire

**Etude de la biosorption d'un colorant et des  
acides humiques par une plante aquatique  
« *Lemna gibba* »**

**Présenté par :**

BAAZI Yasmine  
BOUCHAMI Imene

**Encadré par :**

Dr.AGGOUN Amele

**Année universitaire 2021-2022**

## Remerciements

Dieu merci pour la santé, la volonté, le courage et la détermination qui nous ont accompagnés tout au long de la préparation et l'élaboration de ce travail.

Nous tenons tout d'abord à remercier très chaleureusement madame **AGGOUN AMELE**, Maitre de conférences B à l'université de Blida, qui nous a permis de bénéficier de son encadrement. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses conseils judicieux qui ont été déterminants dans la réalisation de notre mémoire. Qu'elle trouve l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

Nos remerciements s'adressent à **Monsieur BOUTOUMI HOCINE**, Professeur à l'Université de Blida 1, et directeur du laboratoire de Génie Chimique (**LGC**) de nous avoir accueilli dans son laboratoire, nous permettant de bénéficier de l'appareillage nécessaire à la réalisation de nos expériences, pour avoir aussi pris le temps de répondre à toutes nos questions. Qu'il soit assuré de notre profonde reconnaissance.

Nous voudrions témoigner notre reconnaissance à Monsieur **BOURAS OMAR** Professeur à l'Université de Blida 1, et directeur du laboratoire d'eau, d'environnement et développement durable. Nous le remercions pour tous les efforts qu'il a fourni tout au long de ce modeste travail, pour ses encouragements et ses conseils.

Nous souhaitons exprimer nos remerciements au personnel de laboratoire (**LGC**), plus particulièrement **madame SAMIA et MANEL ELHOCINE** et **madame MERIEM** ingénieur de laboratoire des analyses fonctionnelles pour leurs conseils et leur disponibilité.

Nous remercions également, Monsieur **BENSALAH**, chef de département des classes préparatoires de l'école supérieure de l'hydraulique de nous avoir aidé pour effectuer ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de notre travail.

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

A la mémoire de mon très cher père **OMAR** qui a fait en sorte que je ne manque de rien et que je profite aujourd'hui du meilleur de la vie avant qu'il nous quitte ce 11 AOUT 2021. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai pour toi. Tu as toujours été fier de moi et tu as toujours pensé que j'y arriverais.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation.

« **MERCI PAPA !** »

*Un grand merci à :*

Ma très chère mère, tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tes prières et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance.

Mon oncle **SIDALI** qui est un deuxième père pour moi, de m'avoir aidé, m'épauler et de ne pas m'abandonner quand j'ai eu besoin. Merci pour ton soutien et pour tout ce que tu as fait pour nous.

Ma très chère sœur **NIHAD**, et mon frère **IMAD**, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

Mes nièces **ASSIL, MARAM, NAILA ET RANIM** que j'aime énormément.

Mes amis **YASMINE, KHALIDA, ROCHDI** et **YASSER** qui ont toujours été là pour moi.

**ANFEL, ABDELHAK** et **SOHAIB** avec qui j'ai partagé mes plus beaux moments à l'université.

Mes coéquipières de volley-ball.

Mon binôme **IMENE** pour son soutien durant la rédaction de ce mémoire.

*A tous ceux qui me sont cher je vous dédie ce travail*

*Yasmine BAAZI*

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

A mes parents **ABD ERRAHMANE** et **TORIA**, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études. Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être, trouvez ici, chère mère et cher père, dans ce modeste travail, le fruit de tant de dévouements et de sacrifices ainsi que l'expression de ma gratitude et de mon profond amour. Puisse Dieu leur accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie afin que je puisse un jour combler de joie leurs vieux jours.

A mes chers frères **SALAH EDDINE** et **ABD EL DJALIL** merci pour tous les moments d'enfance passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous avez apporté.

A mon cher **YACINE** tu étais mon bras droit, ma source d'énergie, tu m'as toujours soutenu et réconforté, tu m'as encouragé à chaque pas que j'ai pris, j'exprime envers toi une profonde admiration, reconnaissance et attachement inconditionnel.

A mon binôme **YASMINE** merci d'être là pour tout ce que tu as fait pour moi j'ai découvert une vraie amie j'espère que notre amitié sera forte et durable je te trouve comme une sœur que dieu te protège tu as un cœur en or.

A ma cousine **LEILA** je te dis merci pour tout le temps que je t'ai trouvé à mes côtés et aussi pour ton honnêteté.

A mes amies **SAMAH, AMIRA, LINA, PHATI, AMIRA R** et **SALHA** je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A mes amis et mes frères dans la lutte **IMILI, ZAHRA, ANAIS, M.MEHDI, ABD ENNOUR, KAIS** et **CHAWKI** la liste est très longue... Je vous dis merci d'être là car je sais très bien ce que vous êtes capable de faire pour moi, pour nous, pour notre patrie l'**Algérie**, j'ai passé des moments inoubliables avec vous, j'ai senti la peine, la joie, la déception et la victoire malgré elle était temporelle avec vous j'ai appris l'esprit d'équipe. J'ai l'honneur de vous connaître.

*A tous les détenus d'opinions restez patients.*

**IMENE BOUCHAMI**

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار فعالية طحلب البط (ليمنا جيبا) الذي يعتبر نبات مائي جزائري محلي، في الامتصاص الحيوي لإثنين من الملوثات العضوية التي تتمثل في الميثيلين الأزرق وحمض الهيوميك. في الأول، أثبتت التجربة أن توصيف مادة الامتصاص الخاصة بنا أمر ضروري، لذلك تم إجراء مجموعة كاملة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية، بما في ذلك: تحليل حجم الجسيمات، ومضان الأشعة السينية اكس وتحويل فوريين للأشعة تحت الحمراء.

اما ثانيا، فلقد تمت دراسة امتصاص محاليل حمض الهيوميك والميثيلين الأزرق في نظام متقطع. ثم دراسة تأثير جرة الامتصاص الحيوي والتركيز الأولي للخليط ووقت التلامس على ظاهرة الامتصاص الحيوي. تم التحقق من حركة الامتصاص باختبار عدة نماذج حركية لتحديد البية الامتصاص الحيوي. ثم تم تحديد ان نظام الامتصاص الحيوي يتبع بلا شك القانون الحركي من الرتبة 2 مع الاخذ في الاعتبار قيمة معامل الارتباط ( $R^2$ ) الذي يساوي 0.9968

تم تطبيق الاشكال الخطية لمتساويات (فرونديش) و (لونجمير) على بيانات الامتصاص الحيوي، وتم التوصل الى أن كلتا المتساويات ليستا متناسبتان ويجب استعمال متساوية أخرى.

**الكلمات المفتاحية:** الامتصاص الحيوي، ليمنا جيبا، مادة ماصة، الخواص الحركية، متساوي الحرارة، الملوثات العضوية.

## Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité de la plante aquatique séchée *Lemna gibba*, une plante aquatique autochtone Algérienne dans la biosorption de deux polluants organiques à savoir bleu de méthylène (BM) et l'acide humique (AH).

En premier lieu, une caractérisation du biosorbant, l'une structurale par la fluorescence X et l'autre spectrale par infrarouge à transformée de Fourier du biosorbant ont été effectuées.

En deuxième lieu, l'étude de la biosorption d'AH et BM a été menée. Pour ce faire, l'effet de certains paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de la solution, le pH de la solution et celui de la dose du biosorbant, sur la capacité de biosorption.

La cinétique de biosorption a été vérifiée en testant plusieurs modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme de biosorption. On peut conclure que la cinétique répond parfaitement au modèle du pseudo-second ordre en présence de BM en tenant compte de la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  est de 0.9968.

La modélisation des résultats expérimentaux selon les modèles de Langmuir et Freundlich ont montré globalement que les deux modèles ne sont pas satisfaisants. Pour cela, il faudra tester un autre modèle.

**Mot clés :** biosorption, *Lemna gibba*, biosorbant, cinétique, isothermes, polluants organiques.

## ABSTRACT

The objective of this study is to test the effectiveness of duckweed (*Lemna gibba*) an indigenous Algerian aquatic plant for the treatment of aquatic systems loaded with metallic pollutants such as humic acid AH and metyhlene blue.

First, a characterization of the biosorbent was performed, one structural by X-ray fluorescence and the other spectral by infrared Fourier transform.

Second, the study of the biosorption of AH and BM was carried out. To do this, the effect of the contact time, the initial concentration of contaminants and the dose of the biosorbent on the phenomenon of biosorption was determined.

The biosorption kinetics were verified by testing several kinetic models to determine the mechanism of biosorption. It was determined that the biosorption system undoubtedly follows a kinetic law of order 2 for the BM taking into account the value of the correlation coefficient  $R^2$  which is 0.9968.

The modeling of the experimental results according Langmuir adsorption model and Freundlich showed globally that the both are not satisfactory. For that, another one will have to be tested.

**Keywords** : biosorption, *Lemna Gibba*, biosorbent, kinetics, isotherms, organic pollutant

## SOMMAIRE

Remerciement

Dédicaces

Résumé

Liste des figures et graphiques

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

### **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **CHAPITRE 1 : LES POLLUANTS ORGANIQUES**

1.1. Introduction ..... 3

1.2. Matière organique..... 3

1.2.1. Substances humiques..... 3

1.2.1.1. Définition et origine ..... 3

1.2.1.2. Propriétés chimiques et structure des substances humiques ..... 4

1.2.1.3. Nature des substances humiques contenues dans les eaux..... 5

1.2.2. Substances non humiques..... 5

1.2.3. Problèmes posés par la présence de la matière dans les eaux susceptibles de subir un traitement..... 6

1.2.3.1. Réactions de complexation avec les ions métalliques..... 6

1.2.3.2. Formation des organochlorés ..... 6

1.2.3.3. Phénomènes de reviviscence bactérienne ..... 6

1.3. Colorants .....	7
1.3.1. Définition.....	7
1.3.2. Classification des colorants .....	8
1.3.2.1. Classification chimique.....	8
1.3.2.2. Classification tinctoriale.....	8
1.3.3. Application des colorants .....	8
1.4. Bleu de méthylène .....	9
1.4.1. Définition et propriétés.....	9
1.5. Utilisation .....	10
1.6. Toxicité et impact environnemental.....	11
1.6.1. Sur la santé humaine.....	11
1.6.2. Sur les milieux aquatiques par les rejets industriels.....	11
1.6.3. Sur l'environnement .....	12
1.7 Adsorption des polluants organiques sur différents adsorbants.....	13

## **CHAPITRE 2 : LA BIOSORPTION**

2.1. Introduction .....	13
2.2. Définition.....	13
2.3. Mécanismes .....	13
2.4. Élément sorbé .....	14
2.5. Biosorbant .....	14
2.5.1. Algues.....	14
2.5.1.1. Classification des algues .....	15

2.5.3. Lentilles aquatiques .....	15
2.5.3.1. Présentations de la plante Lemna gibba .....	15
2.5.3.2. Espèces de lentilles d'eau.....	16
2.6. Paramètres influençant la biosorption.....	17
2.7. Classification des isothermes de biosorption .....	18
2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
2.8.1 Modèle de Langmuir .....	19
2.8.2. Modèle de Freundlich.....	20
2.8.3. Modèle de Temkin.....	20
2.9. Cinétique d'adsorption .....	21
2.9.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) .....	21
2.9.2. Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay) .....	22
2.10. Aspect énergétique de l'adsorption.....	22
2.11. Intérêt environnemental de la biosorption.....	23

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES**

3.1. Introduction .....	25
3.2. Matériels.....	25
3.3. Préparation du biosorbant.....	25
3.3.1. Echantillonnage de la plante .....	25
3.3.2. Lavage de la plante fraiche.....	26
3.5. Tests de rétention des polluants par la plante Lemna gibba séchée .....	28

3.5.1. Etude cinétique de la biosorption (temps d'équilibre) .....	28
3.5.2. Effet de la dose du biosorbant .....	31
3.5.3. Influence de la concentration du contaminant.....	31
3.5.4. Effet du pH de la solution.....	31
3.6. Caractérisation structurale.....	31
3.6.1. Analyse par Spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier (IRTF).31	
3.6.2. Analyse spectrométrique de fluorescence X (XRF).....	32

## **CHAPITRE 4 : RESULTATSET DISCUSSIONS**

4.1. Introduction .....	33
4.2. Caractérisation structurale et spectrale de la poudre de Lemna gibba .....	33
4.2.1. Analyse par fluorescence X.....	33
4.2.2. Analyse par infrarouge (IRTF).....	34
4.3. Tests de rétention du bleu de méthylène et de l'acide humique par Lemna gibba séchée .....	36
4.3.1. Bleu de méthylène .....	36
4.3.1.1. Cinétique de biosorption .....	36
4.3.1.2. Modélisation de la cinétique de la biosorption.....	38
4.3.1.3. Influence de certains paramètres sur la biosorption de BM par la plante séchée	39
4.3.1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	44
4.3.2. Acide humique .....	45
4.3.2.1. Cinétique de biosorption .....	45

4.3.2.2. Influence de certains paramètres sur la biosorption de BM par la plante séchée 46

**CONCLUSION GENERALE ..... 48**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**APPENDICE**

## LISTE DES FIGURES ET GRAPHIQUES

<b>Titre de la figure</b>	<b>page</b>
<b>Figure 1.1</b> : Les substances humiques .....	04
<b>Figure 1.2</b> : Structure des acides humique (a) et acides fulvique (b) .....	05
<b>Figure 1.4</b> : Le BM commercial .....	09
<b>Figure 1.5</b> : La poudre de BM .....	09
<b>Figure 2.1</b> : Photographie de lemna gibba.....	17
<b>Figure 2.2</b> : Description de Lemna gibba.....	18
<b>Figure 2.3</b> : Différents types d'isothermes d'adsorption.....	19
<b>Figure 3.1</b> : Carte du sited'échantillonnage.....	25
<b>Figure 3.2</b> : Lavage de la plante fraiche .....	26
<b>Figure 3.3</b> : Séchage de la plante fraiche.....	26
<b>Figure 3.4</b> : Tests de rétention de AH et BM par la plante séchée .....	29
<b>Figure 3.5</b> : Dispositif de filtration.....	30
<b>Figure 4.1</b> : Spectres IRTF de Lemna gibba avant adsorption.....	35
<b>Figure 4.2</b> : Spectre IRTF de Lemna gibba séchée après biosorption de BM.....	36
<b>Figure 4.3</b> : Spectre IRTF de Lemna gibba séchée après biosorption d'AH.....	37
<b>Figure 4.4</b> : Pourcentages de rétention (R%) de BM par la plante Lemna gibba en fonction du temps .....	38
<b>Figure 4.5</b> : Quantité de BM adsorbée par la plante séchée Lemna gibba en fonction du temps .....	39

<b>Figure 4.6 :</b> Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de BM par la plante séchée L. gibba .....	39
<b>Figure 4.7 :</b> Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de BM par la plante séchée L. gibba .....	40
<b>Figure 4.8 :</b> Effet de la dose du biosorbant sur le pourcentage de réduction (%R) de BM .....	41
<b>Figure 4.9 :</b> Effet de la dose du biosorbant sur la quantité de BM retenue par différentes doses de la plante séchée L.gibba.....	42
<b>Figure 4.10 :</b> Effet de la concentration initiale de BM sur le pourcentage de réduction (%R) de BM par la plante séchée L.gibba .....	43
<b>Figure 4.11 :</b> Effet de la concentration initiale de BM sur la quantité (qe) Retenue par la plante séchée L.gibba .....	43
<b>Figure 4.12 :</b> Effet du pH initial de BM sur le pourcentage de réduction (%R) de BM par la plante séchée L.gibba .....	44
<b>Figure 4.13 :</b> Effet du pH de la solution de BM sur la quantité (qe) retenue par la plante séchée L.gibba.....	44
<b>Figure 4.14 :</b> Isotherme de biosorption de BM par la plante séchée Lemna gibba selon le modèle de Freundlich .....	45
<b>Figure 4.15 :</b> Isotherme de biosorption de BM par la plante séchée Lemna gibba selon le modèle de Langmuir.....	46
<b>Figure 4.16 :</b> Evolution de la concentration de l'AH avec le temps .....	47
<b>Figure 4.17 :</b> Pourcentage de réduction de l'AH en fonction du temps .....	47

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b> : Les propriétés physico-chimiques du BM.....	10
<b>Tableau 4.1</b> : Composition chimique de lemna gibba avant lavage chimique .....	34
<b>Tableau 4.2</b> : Effet du pH de la solution de BM sur la biosorption d'AH .....	46
<b>Tableau 4.3</b> : Effet du pH de la solution de BM sur la biosorption d'AH .....	47

## LISTE DES ABREVIATIONS

**B.E.T** : Brunauer, Emmet et Teller

**BM** : Bleu de méthylène

**AH** : Acide humique

**Mo** : Matière organique

**IR-TF** : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

**XRF** : La spectrométrie de fluorescence X.

**°C** : Degré Celsius

**1/n** : Le processus de biosorption

**Abs** : Absorbance

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de polluant dans la solution en (mg/l)

**L. gibba** : *Lemna gibba*

**Ln** : Logarithme népérien

**Log** : Logarithme décimal

**CA** : Charbon Actif

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre de polluant dans la solution en (mg/l)

**cm** : Centimètre

**d** : Diamètre

**Eq** : Equation

**g** : Gramme

**H%** : Taux d'humidité

**HCl** : Acide hydrochlorique

**NaOH** : L'hydroxyde de sodium

**CO<sub>2</sub>** : Le dioxyde de carbone

**NH<sub>3</sub>** : L'ammoniac

**j** : Jours

**K<sub>1</sub>** : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l.min<sup>-1</sup>).

**Kg** : Kilogramme

**K<sub>L</sub>** : Constante isotherme de Langmuir

**K<sub>m</sub>** : Kilomètre

**m** : Masse

**M.F** : Matière fraîche.

**m<sup>3</sup>** : Mètre cube

**mg** : Milligramme.

**mg.g-1** : Milligramme par gramme

**mg.L-1** : Milligramme par litre.

**mm** : Millimètre

**mmol. L-1** : Millimole par litre

**ms** : Matière sèche

**OMS** : Organisation Mondiale de Santé.

**pH** : Potentiel hydrogène

**q<sub>ads</sub>** : Quantité des polluants adsorbés

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**q<sub>max</sub>** : Capacité maximale d'adsorption en (mg/g)

**b** : Constante d'équilibre

**K<sub>f</sub>** : Capacité d'adsorption ( $L.g^{-1}$ )

**n** : Intensité d'adsorption

**qt** : La quantité biosorbés à l' instant t

**R<sub>g</sub>** : Constante universelle de gaz parfait ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

**b<sub>T</sub>** : variation de l'énergie d'adsorption ( $J.mol^{-1}.g.mg^{-1}$ )

**K<sub>T</sub>** : Constante d'équilibre ( $L.mg^{-1}$ )

**R%** : Pourcentage de rétention

**R<sup>2</sup>** : Coeff de corrélation

**RL** : Constante d'équilibre de Langmuir

**T** : Température

**t** : Temps

**t.min-1** : Tours par minute

**Te** : Tellure

**V** : Volume de la solution

**$\Delta H^\circ$**  : un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante

**$\Delta S^\circ$**  : un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface

**K<sub>d</sub>** : constante de distribution de sorption

**$\mu\text{g}$**  : Microgramme

# **Introduction**

## **générale**

## Introduction générale

Les ressources en eau sont soumises à diverses formes de pollution. Cette dernière qu'elle soit naturelle, causée par la présence des débris végétaux et animaux ou bien due à l'activité humaine, il est important de palier aux problèmes générés par la contamination des milieux aquatiques. Ainsi, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

La dégradation de débris végétaux et animaux conduit à la formation des substances humiques (un mélange d'acides humiques (AH) et fulviques).

La présence d'AH dans une eau de consommation est responsable de la détérioration des caractères organoleptiques des eaux (couleur, goût et odeurs), ainsi qu'à l'accroissement de la concentration, dans l'eau, de certains polluants métalliques toxiques tels que le cuivre, le plomb et l'aluminium etc., [1]. De plus, lors de la désinfection de l'eau contenant l'AH par le chlore, ce dernier réagit avec les composés humiques pour former des organochlorés tels les trihalométhanes reconnus pour être cancérigènes et mutagènes [2.3].

L'industrie textile est responsable d'une grande consommation d'eau. Elle génère une pollution très importante du milieu aqueux.

Les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables. Le bleu de méthylène est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois et pour la coloration temporaire du papier. Il est utilisé comme indicateur coloré redox, colorant histologique, antiseptique en traitement des plaies superficielles [4].

Pour résoudre la pollution liée à la présence des AH ou du colorant bleu de méthylène dans l'eau, diverses méthodes de traitement ont été développées pour l'élimination de ces contaminants, telles que la coagulation-floculation, la séparation sur membrane, la biodégradation, l'adsorption ...

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées par l'AH et les colorants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération [5]. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement

## Introduction générale

disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques du monde entier pour la préparation des matériaux adsorbants peu coûteux en utilisant des matériaux précurseurs peu coûteux, disponibles localement à partir des sources naturelles renouvelables.

Nous nous sommes ainsi intéressés dans le présent travail à tester un biosorbant un matériel végétal à base de plante aquatique séchée *Lemna gibba*.

La disponibilité de la plante aquatique *Lemna gibba* en grande quantité en Algérie, nous a motivé à la valoriser comme biosorbant naturel en la transformant en poudre [6].

Pour le but de notre travail, nous avons fait une étude qui concerne l'élimination de deux polluants organiques à savoir le bleu de méthylène et de l'acide humique.

Dans la suite, le manuscrit s'articule autour de deux parties subdivisées en différents chapitres :

► La partie I sera consacrée à la revue bibliographique.

\*Le premier chapitre fera une description explicite des substances humiques et des colorants en évoquant leur origine, leurs structures et leurs propriétés. Ce chapitre présentera également les dangers liés à la présence de ces polluants organiques dans les eaux et les méthodes conventionnels de leur élimination.

\*Le deuxième chapitre présentera la technique employée dans ce travail qui est la biosorption en donnant des détails sur notre biomatériau.

► La partie II, consacrée à l'étude expérimentale, est divisée en deux chapitres.

\*Le premier chapitre détaillera les méthodes de préparation et de caractérisation des deux adsorbants, ainsi que la procédure adoptée pour réaliser les tests de biosorption.

\* Le dernier chapitre comportera les résultats obtenus lors de la caractérisation structurale et spectrale de la poudre de la plante séchée pour mettre en évidence son caractère biosorbant et son utilisation pour le traitement d'une solution constituée de colorant ou d'acide humique sous différentes conditions expérimentales. Ces résultats seront discutés objectivement.

Une conclusion générale terminera ce manuscrit en exposant les perspectives envisagées et les améliorations qui peuvent être apportées.

**SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## Chapitre 1 : Les polluants organiques

### 1.1. Introduction

Les eaux de surface contiennent des matières organiques (MO) d'origines très variées et à des concentrations diverses, à l'état de suspension ou dissous. La matière organique des eaux de surface est souvent à l'origine de colorations et/ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur. Elle peut également servir de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution [7]

Au cours de ce chapitre, un état de connaissances sur la matière organique existante dans les eaux comme nous passerons en revue les principaux problèmes dus à la présence de cette pollution.

### 1.2. Matière organique

Le terme de matière organique désigne l'ensemble des substances organiques d'un écosystème naturel autre que les organismes vivants et les composés d'origine humaine [8] Par définition, une matière organique naturelle est un matériau constitué de composés organiques qui proviennent de la décomposition d'organismes tels que les plantes, les animaux et les micro-organismes et leurs déchets dans l'environnement naturel, qui étaient autrefois des êtres vivants [9].

De manière générale, dans la matière organique naturelle, on distingue deux grands groupes : les substances humiques et les substances non-humiques. [10]

#### 1.2.1. Substances humiques

##### 1.2.1.1. Définition et origine

Les substances humiques sont constituées d'un mélange complexe de composés organiques, issues de la dégradation de la matière organique (végétale et animale). Ce sont des macromolécules dont les masses moléculaires peuvent atteindre 100 000 g/mol. Elles sont subdivisées en trois fractions [11].

L'activité biologique responsable de cette dégradation, laquelle est assurée par des bactéries, micro-organismes, champignons, et lombriciens, donne également naissance à des composés minéraux, solubles ou gazeux tels que  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , et  $\text{CO}_2$  et conduit à la libération d'éléments simples (Azote, Phosphore, Potassium, etc....), lequel processus est qualifié de minéralisation [12].

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Présentes dans les eaux superficielles, les substances humiques constituent la fraction la plus importante du carbone organique dissous (30 à 50% en et parfois 90% dans eaux très colorées [13].

### 1.2.1.2. Propriétés chimiques et structure des substances humiques

Les substances humiques peuvent se former dans le sol comme dans les eaux de surface. Elles constituent un groupe de matière organique extrêmement complexe.

Dans les eaux naturelles, les substances humiques sont des macromolécules chargées négativement [14]. Elles sont divisées arbitrairement en deux entités : Les acides humiques qui précipitent en milieu acide ( $\text{pH} = 1$ ) et les acides fulviques solubles à  $\text{pH}$  acide [15]. Les acides fulviques représentent toujours la fraction la plus importante [16].

Ces substances seraient des copolymères tridimensionnels conférant des teintes jaunâtres ou brunâtres à l'eau et contribuant à sa turbidité, de poids moléculaire allant de plusieurs centaines à une dizaine de milliers et une taille variant de 3.5 à 10 nm [17]

Schnitzer et Khan [17] les ont caractérisées comme étant amorphes, marrons ou noires, hydrophobes, et substances polydispersées.



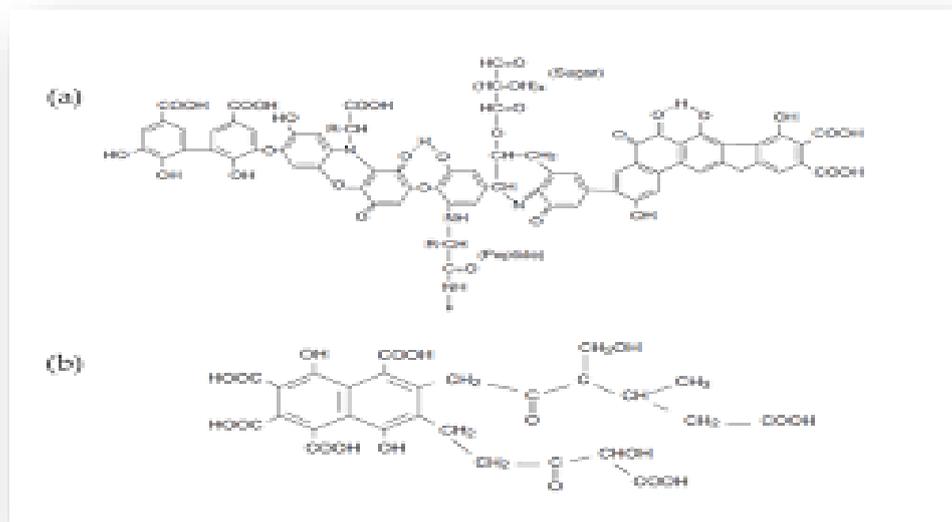
**Figure 1.1** : les substances humiques

Depuis des décennies, de nombreuses études ont été menées pour identifier de façon précise la structure des substances humiques. Diverses techniques ont été alors appliquées (IR, analyse élémentaire, GC-MS, RMN, HPSEC, UV-visible). Cependant, la structure chimique exacte de ces composés reste encore mal connue due à la diversité de leur origine et des processus de leur formation [18 , 19].

Des modèles proposés les acides humiques (Figure 1.2) et par SCHNITZER pour les acides fulviques (Figure 1.3) montrent que ces substances ont des structures

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

polyaromatiques, substituées par des groupements hydroxyles, méthoxyles et carboxyliques de masse moléculaire élevée 300 - 30 000 [17, 20].



**Figure 1.2 :** Structure des acides humique (a) et acides fulvique (b)

### 1.2.1.3. Nature des substances humiques contenues dans les eaux

ODEN [21] a effectué une classification des substances humiques suivant leur solubilité :

- \* Les acides humiques : solubles dans les solutions alcalines et insolubles dans les acides et les alcools.
- \* Les acides fulviques : solubles dans l'eau dans toute la gamme du pH.
- \* Les humines : fraction insoluble dans les deux types de solutions.

Du point de vue structure, ces trois fractions semblent être similaires, elles diffèrent par le poids moléculaire ainsi que par les groupements fonctionnels.

### 1.2.2. Substances non humiques

Les substances non humiques représentent une classe de composés qui inclut les carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, graisses et autres substances organiques de faibles poids moléculaires [22]. Ces substances sont présentes dans l'eau à de faibles

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

concentrations, de l'ordre du µg/l et elles sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et/ou à dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes [23].

### **1.2.3. Problèmes posés par la présence de la matière dans les eaux susceptibles de subir un traitement :**

#### **1.2.3.1. Réactions de complexation avec les ions métalliques**

Les matières humiques présentent des propriétés séquestrantes vis, à vis des macropolluants organiques et minéraux [24,25]. Plusieurs travaux ont montré leurs capacités à interagir avec les cations métalliques à cause de leurs groupes fonctionnels qui sont chimiquement réactifs [26, 27, 28]. Grâce à leur grand pouvoir complexant, les molécules des substances humiques retiennent et masquent les ions métalliques. [29]

Ces complexes organo-métalliques ainsi formés provoquent l'accumulation de métaux lourds en chaînes alimentaires et mobilité dans les systèmes aquatiques [30].

#### **1.2.3.2. Formation des organochlorés**

Afin de lutter contre l'incidence des maladies hydriques, la désinfection est requise au cours de la production d'eau potable. La chloration est la technique la plus répandue.

En présence du chlore, les substances humiques conduisent à la formation des sous-produits de la désinfection [31]. A ce jour, plus de 700 sous-produits de la chloration (SPC) ont été identifiés dans l'eau de consommation. Les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques sont les groupes les plus abondants [32, 33, 34, 35].

Ces composés sont indésirables dans l'eau traitée car ils sont suspectés d'être mutagènes et/ou cancérigènes [36,37]. Plusieurs études épidémiologiques ont montré un lien entre les SPC et certains cancers chez l'homme notamment le cancer de la vessie [38, 39, 40, 41].

La formation des trihalométhanes n'est pas instantanée mais continue après la chloration pendant une certaine période de temps, ce qui conduit à l'augmentation de leurs concentrations dans l'eau de boisson déjà traitée. Pour cela, une limite rigoureuse et stricte de 0.1 mg/l pour les trihalométhanes totaux dans l'eau de consommation a été établie [42].

#### **1.2.3.3. Phénomènes de reviviscence bactérienne**

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les phénomènes de recroissance bactérienne peuvent être à l'origine de goûts et odeurs désagréables et responsables du développement de micro-organismes indésirables, ce qui a pour conséquence directe, l'altération certaine des caractéristiques de l'eau de boisson.

Les substances humiques affectent la qualité de l'eau par une coloration indésirable (aux concentrations supérieures à 5 mg/L), une odeur et un goût [43]. Lorsqu'elles sont présentes dans l'eau, elles servent de nutriment pour les microorganismes contribuant ainsi à la croissance bactérienne dans le milieu [44]

Ainsi, les filières de production alimentées par des ressources superficielles, surtout lorsque ces dernières sont fortement chargées en matière organiques, peuvent favoriser la croissance bactérienne en cours de distribution [45].

### 1.3. Colorants

#### 1.3.1. Définition

Les colorants sont définis comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [46]. Il absorbe les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm) [47].



Figure 1.3 : Domaine d'absorption de quelques colorants

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Une molécule colorée possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés Chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [48]. Structures Aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène ... etc.) [49].

### **1.3.2. Classification des colorants**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). [50]

#### **1.3.2.1. Classification chimique**

La classification des colorants se fait par la nature de groupement chimique qui se trouve dans les molécules [50] :

- Les colorants azoïques
- Les Colorants anthraquinoniques
- Les colorants indigoïdes
- Les colorants xanthènes
- Les phtalocyanines
- Les colorants nitrés et nitrosés
- Les colorants triphénylméthanes

#### **1.3.2.2. Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de sa fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente, on distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [51].

### **1.3.3. Application des colorants [52]**

Les grands domaines d'application des colorants sont :

- L'industrie textile ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'industrie du bâtiment (peintures (pigments)) ;

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre et papier)

### **1.4. Bleu de méthylène**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au colorant bleu de méthylène (BM) comme polluant organique, d'une part, pour son caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, pour la facilité de son dosage dans l'eau. Il possède de plus, des groupements chimiques variés.

#### **1.4.1. Définition et propriétés**

Le Bleu de Méthylène est un colorant organique appartenant au groupe des thiazines et à la grande famille des colorants cationiques.

Le Bleu de Méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un anti-stress,

Il réagit spécifiquement avec une muqueuse. Il permet d'une part, de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac et d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale.

Le bleu de méthylène est trouvé dans toutes les bonnes pharmacies, sous forme de cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution [53]

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



Figure 1.4 : Le BM commercial



Figure 1.5 : La poudre de BM

Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques du BM

Propriétés BM	
Apparence	Cristaux bleu
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	319,85
Solubilité dans l'eau à 20 °C	50 g·L <sup>-1</sup> dans l'éthanol 10g/L
PH	5,9
Point de fusion	°C 180
Odeur	Inodore
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Température de fusion	180 °C
Densité apparente	400 kg/m <sup>3</sup> à 600 kg/m <sup>3</sup>

Tableau 1-2 : Les propriétés physico-chimiques du BM

### 1.5. Utilisation

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [53]

### **1.6. Toxicité et impact environnemental**

#### **1.6.1. Sur la santé humaine**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux. Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites (54).

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes.

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie, Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée.

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [55].

#### **1.6.2. Sur les milieux aquatiques par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible, ils peuvent engendrer des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.), Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35 %) ou stimulés (à 65 %) par les rejets d'effluents dans les industries textiles.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales, respectivement, de 1 mg.  $L^{-1}$  et 20 mg.  $L^{-1}$
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg.  $L^{-1}$  et 2 mg.  $L^{-1}$ , respectivement [55].

### 1.6.3. Sur l'environnement

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première, à l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux.

Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement.

On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation, les impuretés des fibres naturelles et matières associées. La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [54].

### **1.7 Adsorption des polluants organiques sur différents adsorbants**

En dépit de la pluralité des techniques de traitement de la pollution organique, l'adsorption reste encore parmi les plus employées pour son efficacité et son faible coût [55]. De nombreux adsorbants ont été étudiés pour l'adsorption des AH et du bleu de méthylène en milieu aqueux. Il s'agit du charbon actif [56], de la zéolite [57], de la chitosane [58], des oxydes de fer [59], des oxydes d'aluminium [60], des oxydes de silicium [61], des argiles et minéraux argileux [62].

# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## CHAPITRE 2 : LA BIOSORPTION

### 2.1. Introduction

La biosorption étant une technique utilisant des matériaux naturels avec un grand potentiel de fixation de certains polluants organiques et inorganiques, est efficace et facile à mettre en œuvre. La biosorption des métaux lourds [63], colorants [64] ou autres composés organiques telles que les substances humiques [65] contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes. Elle est considérée comme une méthode alternative ou complémentaire aux procédés conventionnels très coûteux.

### 2.2. Définition

La définition du terme de biosorption, nécessite la considération des deux parties de ce mot : « bio » et « sorption ». « Bio » se réfère à l'origine biologique du sorbant, c'est-à-dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion ou la molécule que l'on souhaite éliminer à partir d'une phase liquide ou gazeuse. « Sorption » désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques par lequel l'élément à retirer viendra se lier au biosorbant. Considérée comme branche de la biotechnologie, la biosorption a pour but d'éliminer ou de récupérer des substances organiques et inorganiques d'une solution par des matériaux biologiques. C'est un procédé qui utilise une biomasse d'origine animale [66,67] fongique [68,69] bactérienne [70] ou végétale [71,72]. Cette biomasse doit être sélectionnée non seulement pour ses propriétés de rétention des polluants à décontaminer, mais aussi pour son abondance et son faible coût de production.

L'une des plus importantes et abondantes ressources renouvelables sur terre la biomasse ligno-cellulosique. Sa production annuelle est de 200 teratonnes par an [73]. Les processus de biosorption sont très importants dans l'environnement et les processus de biotraitement conventionnels.

### 2.3. Mécanismes

Dans la littérature sont reportés pas moins de 12 mécanismes regroupés sous le même terme conceptuel de « biosorption » : adsorption, absorption, physisorption, chimisorption, complexation, coordination, chélation, microprécipitation de surface, transfert de protons,

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

interactions électrostatiques, échange d'ions et forces de van der Waals. Ces termes sont régulièrement utilisés dans la littérature, sans que soient relevés les liens hiérarchiques les reliant, suggérant qu'il s'agit de mécanismes indépendants [74, 75].

### **2.4. Élément sorbé**

L'utilisation de biosorbants, permet l'élimination ou la récupération d'une multitude de substances cible. Généralement, le terme « biosorption » est associé à la sorption des éléments traces métalliques sur un matériau d'origine biologique. Cependant, la recherche a permis d'étendre l'application de ce procédé à l'élimination ou la récupération de composés organiques, tels que les colorants, les protéines, les stéroïdes et les médicaments.

### **2.5. Biosorbant**

Un biosorbant doit être bon marché, abondant, et de préférence être un coproduit ou le déchet d'une industrie [76]. L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux [77].

Parmi les matériaux d'origine biologique qui ont été étudiés pour la préparation d'un biosorbant incluent des populations microbiennes (bactéries, champignons filamenteux, levures) [78,79], des algues [80,81], des boues activées [82,83], des déchets industriels, alimentaires et agricoles [84,85] et d'autres substances comme le chitosan, la cellulose, etc. [86,87]. La plupart des biosorbants ont une affinité pour les polluants inorganiques et organiques.

L'utilisation d'un biosorbant mort, présente plusieurs avantages entre autres, l'absence de limite de toxicité, L'absence d'exigence pour le milieu de croissance et les nutriments. Il existe plusieurs types de matériaux naturels, tels que les biomasses fongiques, biomasses bactériennes, algues, tourbe, qui ont été étudiées pour leur capacité de biosorption. Un intérêt particulier est accordé aux matériaux biosorbants dérivés d'algues ou même de certaines plantes.

#### **2.5.1. Algues**

Les algues sont des organismes chlorophylliens se développant dans l'eau ou dans des milieux très humides [88]. Bien que surtout abondantes dans les eaux des mers, des lacs, des mares, des eaux courantes et des eaux thermales, on en trouve également sur les rochers humides et sur la terre. L'air, la lumière et des sels dissous sont, en plus de l'eau,

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

nécessaires à leur développement. Groupées avec les champignons dans la division des Thallophytes, les algues constituent en réalité un vaste ensemble hétérogène d'embranchements très distincts les uns des autres et n'ayant entre eux que peu de caractères communs [89].

En dehors de nombreuses formes unicellulaires, on trouve des algues pluricellulaires formant des thalles sans feuilles, ni tiges, ni racines, ni vaisseaux conducteurs. Les algues d'eau douce comprennent un peu plus de 1100 genres et environ quatorze mille espèces répartis dans le monde. Ce sont des organismes très cosmopolites et la plus grande partie des espèces existantes à une distribution géographique très étendue. Ainsi la flore algale connue des régions intertropicales d'Afrique comporte une proportion importante (plus de 50 % le plus souvent) d'espèces que l'on retrouve dans les autres régions du globe [90].

### 2.5.1.1. Classification des algues

Ces derniers sont répartis en plusieurs taxons dont les plus importants sont :

- Les algues bleues ;
- Les algues brunes ;
- Les algues rouges ;
- Les algues vertes. [91]

De nombreuses espèces sont comestibles pour l'homme ou les animaux. Elles servent également d'engrais dans les régions littorales où elles sont récoltées sur les plages. Plusieurs projets essaient d'exploiter les algues pour la production de biocarburant. Certaines algues sont devenues invasives, comme la *Caulerpa taxifolia*. [92]

### 2.5.3. Lentilles aquatiques

#### 2.5.3.1. Présentations de la plante *Lemna gibba* [93]

- Nom scientifique : *Lemna gibba*.
- Nom commun : lentille bossue.
- Classification : Lemnacées, Monocotylédones.
- Type biologique : vivace.
- Fronde : très ronde, bombées.
- Taille : 2 à 6 mm
- Couleur : vert clair, tendre, brillante.
- Habitat : étangs, marais et jets silencieux d'eau douce.

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

On les appelle aussi lenticules ou lentilles aquatiques, mais elles désignent en réalité plusieurs variétés. Elles poussent en eau douce. Ces plantes simples, sans tige ni feuille évidente, ont une ou plusieurs racines, radicelles simples selon l'espèce.

La plus grande partie de chaque plante (vulgairement la feuille, même cela n'en est pas une) est une petite structure organisée de « thalle » ou de « fronde » de seulement quelques cellules d'épaisseur, contenant souvent des poches d'air (*aérenchyma*) qui lui permettent de flotter sur (ou juste en dessous de) la surface de l'eau. [94]

### 2.5.3.2. Espèces de lentilles d'eau

Leur taxonomie demeure assez complexe. On distingue toutefois les espèces suivantes (liste non exhaustive). [95]

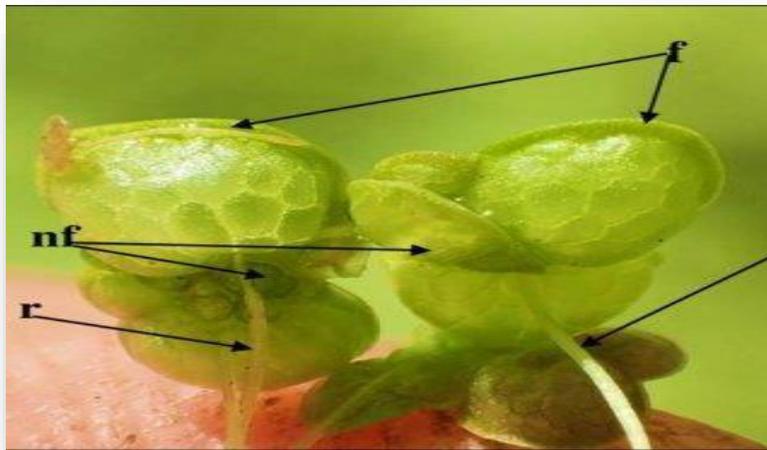
- *Lemna minor* : petite lentille d'eau : fronde de 1 à 3 mm de diamètre.
- *Lemna gibba* : lentille d'eau bossue : fronde de 2 à 5 mm et une seule racine.
- *Wolffia arhiza* : lentille d'eau sans racines. Elle est très rare et quasiment invisible à l'œil nu puisqu'elle mesure moins d'1 mm
- *Lemna minuta* : lentille d'eau à fronde convexe. Longueur de 1 à 3 mm avec une seule nervure ; sans racines.
- *Lemna polyrhiza* : lentille d'eau à racines multiples : fronde large, jusqu'à 1 cm et environ 5 à 15 racines.
- *Lemna minuscula* : lentille minuscule. Importée de Californie et observée en France dès 1966, elle est réellement minuscule, encore plus petite que la petite lentille d'eau.
- *Lemna trisulca* : lentille trilobée. Elle est petite (5 à 15 mm) et en voie de disparition.



**Figure 2.1** : Photographie de *Lemna gibba*

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La lentille d'eau bossue *Lemna gibba* est distribuée dans le monde entier dans les régions chaudes et méditerranéennes. La lentille bossue est une espèce cosmopolite, naturalisée au Japon qui est seulement absente des régions polaires et tropicales. *Lemna gibba* est également présente dans la plupart de l'Europe, du Sud et Sud-Ouest de l'Asie, en particulier à Sri Lanka et dans toute l'Inde, Nord-Est, en Afrique et en Amérique du Sud. Il semble probable que la lentille gibbeuse soit présente dans toute la péninsule arabe.



**Figure 2.2 :** description de *Lemna gibba*

### 2.6. Paramètres influençant la biosorption

La biosorption est influencée par plusieurs paramètres. La cinétique du phénomène tout comme la capacité d'adsorption du biosorbant utilisé peut être affectées par : [97]

\* **pH** : Par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant et la spéciation chimique de l'élément à sorber, le processus de biosorption est influencé de façon déterminante par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant et la spéciation chimique de l'élément à sorber.

\* **Concentration initiale** : la capacité de rétention du biosorbant peut être augmentée avec l'accroissement de la concentration en solution de l'élément à éliminer.

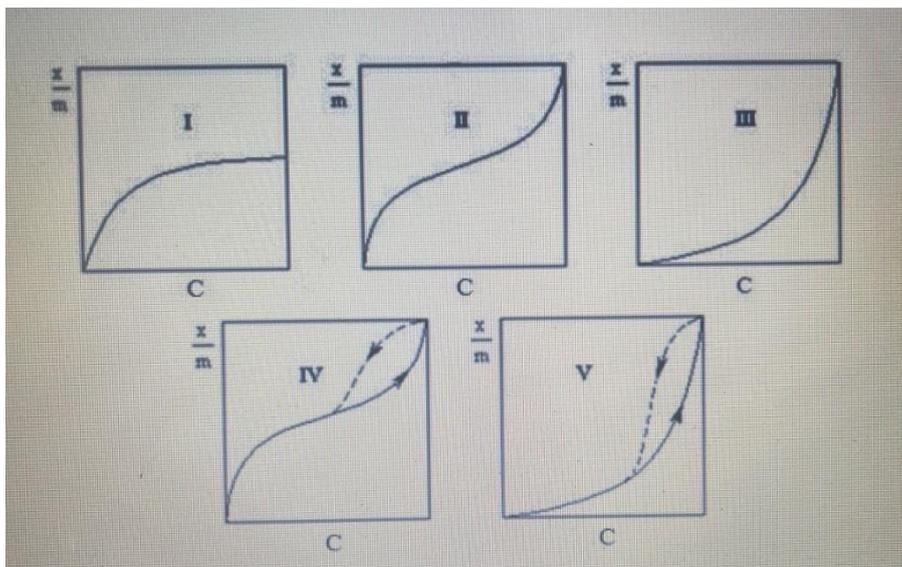
## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

\***Granulométrie** : Si le biosorbant est réduit sous forme de poudre, le nombre de sites disponibles peut aussi accroître sa capacité de biosorption. Ce nombre est lié à la surface spécifique et donc à la granulométrie du biosorbant

\* **Temps de contact** : le temps de contact entre le biosorbant et l'élément à éliminer doit être suffisant; s'il est trop court, la capacité d'adsorption est diminuée. Le temps de contact idéal est atteint lorsque l'ensemble des sites d'adsorption sont saturés par l'élément à éliminer.

### 2.7. Classification des isothermes de biosorption

Les isothermes d'adsorption représentent les quantités sorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée (Fig. 5). On distingue 5 types d'isotherme [96].



**Figure 2.3** : Différents types d'isothermes d'adsorption

**1) Isotherme de type I** Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Il est généralement obtenu dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

**2) Isotherme de type II** C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie jusqu'à la condensation capillaire.

**3) Isotherme de type III** La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (quantité du soluté). Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. Les types II et III sont généralement observés dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores. Généralement, ces trois types d'isotherme sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

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

**5) Isotherme de type V** Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cela traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les types IV et V présentent une boucle d'hystérésis

## 2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

### 2.8.1 Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées.

L'isotherme est donnée par l'équation [97,98] :

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

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Avec  $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g),

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

$b$  : constante d'équilibre (L/mg).

### 2.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [99,100] :

$$q_e = K_f \cdot C_e \cdot \frac{1}{n} \quad (2)$$

Avec :  $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L),

$K_f$  : capacité d'adsorption ( $L \cdot g^{-1}$ ),

$n$  : intensité d'adsorption.

### 2.8.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [101, 102, 103]. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [104] :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 C_e \quad (3)$$

Où :

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

$\Theta$  : le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant ( $q/q_0$ )

$K_0$  : la constante d'équilibre

$\Delta Q$  : la variation de l'énergie d'adsorption

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

$R$  : constante universelle des gaz parfaits ( $J. mol^{-1}. K^{-1}$ ),

$T$  : température absolue (K),

### 2.9. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se produit principalement en quatre étapes [105] :

- \*Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

- \*Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

- \* Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

- \* Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [106, 107, 108, 109], nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [110, 111, 112].

#### 2.9.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Où :  $q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ .

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

$K_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{mn}^{-1}$ ) Après intégration de l'Eq 4 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5)$$

### 2.9.2. Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay)

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Où :  $q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en  $\text{mg/g}$ ) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g/mg.mn}$ ) Après intégration de l'Eq. 6 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 2.10. Aspect énergétique de l'adsorption

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [113] :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (8)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H^{\circ}$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique ( $\Delta S^{\circ}$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (Eq. 8) associé à la relation de Vant'Hoff ( $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d$ ) nous permet d'aboutir à l'équation :

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

$K_d$  : constante de distribution de sorption,

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

### 2.11. Intérêt environnemental de la biosorption

La biosorption constitue une piste de travail intéressante et actuellement beaucoup étudiée pour dépolluer des effluents industriels ou des sols pollués, en particulier par des métaux ou par des radionucléides, mais également par certains micropolluants organiques. La limite principale est que les polluants ne sont pas inertes de façon définitive mais simplement bio-accumulés dans l'organisme utilisé et qu'ils peuvent être relargués à la mort de ce dernier. La biosorption ne constitue donc qu'une étape dans le processus de décontamination qui doit également prendre en compte la gestion ultérieure des organismes ayant été utilisés. Du fait de la concentration des polluants, les volumes à traiter sont cependant plus faibles et leur forme physico-chimique peut faciliter leur prise en charge.

**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES**

#### **3.1. Introduction**

Dans la littérature, de nombreuses techniques sont testées pour l'élimination des acides humiques (AH) et le bleu de méthylène (BM) présents dans les eaux. Parmi celles-ci nous avons opté pour une méthode intéressante et attractive : « la biosorption ». Cette technique utilise un matériau naturel, abondant et pas couteux.

Cette partie du manuscrit est consacrée à la description des techniques expérimentales employées et les protocoles expérimentaux suivis pour la réalisation de cette étude.

-Le premier chapitre sera consacré à la préparation du biosorbant et à la description des techniques de sa caractérisation, en plus des conditions opératoires adoptées pour la réalisation des tests de biosorption sur la plante séchée *Lemna gibba*.

- Dans le second chapitre, les résultats expérimentaux obtenus seront présentés.

#### **3.2. Matériels**

##### **• Produits et appareillage**

Tous les produits et appareils utilisés dans nos expériences sont présentés en annexe (Appendice A)

##### **• Nettoyage et Stérilisation de la verrerie**

Le nettoyage de la verrerie en pyrex® (Cristallisoirs, Erlen, Béchers, Fioles, pipettes boites pétries etc.) indispensable pour la réalisation de nos expériences est effectué par un lavage à l'eau de robinet, puis à l'eau distillée. Cette verrerie est introduite dans une étuve ventilée pendant 20 minutes à 60°C (stérilisation par voie sèche).

#### **3.3. Préparation du biosorbant**

##### **3.3.1. Echantillonnage de la plante**

Les échantillons de la plante aquatique *Lemna gibba* proviennent de la commune de Ben Hamdan. Elle est située dans la région de la Mitidja, au nord de la wilaya de Blida (à environ 20 km nord-est de Blida, 34 km au sud-ouest d'Alger, et à 46 km au nord-est de Médéa).

*Lemna gibba* est échantillonnée plus précisément près de l'usine de tabac algéro-emiratie STAEM sur la route nationale N4. Les Coordonnées exactes de la région de l'échantillonnage 36°36'50.7"N 2°49'48.0"E.

## PARTIE EXPERIMENTALE



**Figure 3.1 :** Carte du site d'échantillonnage

### 3.3.2. Lavage de la plante fraîche

Après le prélèvement de la plante aquatique fraîche *Lemna gibba* dans la région de Ben Hamden, elle subit :

- Un séchage à l'air libre pendant cinq jours (5j) dans un endroit sec et à température ambiante (20 °C).
- Lavage de la biomasse sèche plusieurs fois à l'eau distillée (Figure 3.2) et séchée encore une fois dans l'étuve pendant trois jours (3 j) à la température de 55°C. Ainsi, on obtient un produit sec prêt à être utilisé (Figure 3)

## **PARTIE EXPEREMENTALE**



**Figure 3.2 : Lavage de la plante fraiche**



**Figure 3.3 : Séchage de la plante fraiche**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **3.4. Préparation des solutions contaminées par AH et BM**

Une solution de 1g/L d'acide humique (AH) ou de bleu de méthylène (BM) est préparée régulièrement. L'acide humique utilisé est fabriqué par ALDRICH.

-La préparation de la solution d'AH est réalisée en dissolvant 1g d'acide humique dans 62.5 mL de NaOH 2N et on complète à 1L avec de l'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 24 h et conservée à une température de 4°C à l'obscurité.

-La solution de BM est préparée par dissolution directe de 1g de la poudre du bleu de méthylène dans 1L d'eau distillée.

Des dilutions sont réalisées à partir des solutions à 1g/L afin d'obtenir différentes concentrations.

### **3.5. Tests de rétention des polluants par la plante *Lemna gibba* séchée**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la rétention de l'acide humique et du bleu de méthylène sur la plante séchée *Lemna gibba*.

#### **3.5.1. Etude cinétique de la biosorption (temps d'équilibre)**

Les cinétiques de biosorption de l'acide humique ou du bleu de méthylène sont réalisées en mettant en contact, des masses identiques de la plante *Lemna gibba* (0.5 g) préparée précédemment, dans différents flacons de capacité de 250 ml, avec un volume constant d'une solution (50 ml) à une concentration connue (5mg/L).

Le contact entre le biosorbant et le polluant est assurée par une agitation continue à 250 tr/min, pendant des temps variables (30, 60, 90,120, 150,180, 210 et 240 min).

Ces suspensions sont filtrées, à des instants différents permettant ainsi, de séparer la phase solide de la phase liquide. La concentration résiduelle du contaminant dans la solution est ensuite déterminée. Les filtrats contenant l'AH et BM sont analysés par spectrophotométrie UV-visible

## PARTIE EXPERIMENTALE



**Figure 3.4** : Tests de rétention d'AH et BM par la plante séchée

La longueur d'onde de 254 nm est choisie pour déterminer la quantité d'AH adsorbée. L'absorbance à cette longueur d'onde est considérée comme étant l'absorbance typique des groupes aromatiques et utilisée par de nombreux auteurs pour identifier les AH [114, 115,117].

Quant au spectre d'absorption du bleu de méthylène, il présente un pic à la longueur d'onde de 665 nm.

Le pourcentage de rétention des contaminants par la poudre de la plante *Lemna gibba*, est calculé par la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Avec :

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale

**C<sub>t</sub>** : Concentration au temps t

## PARTIE EXPERIMENTALE



**Figure 3.5 :** Dispositif de filtration

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités du contaminant fixé sur la de la plante séchée *Lemna gibba*. Cette quantité ( $q$ ) exprimée en  $\text{mg/g}$  est donné par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times v}{m} \quad (11)$$

Avec :

$q_t$  : Quantité de polluant par unité de masse de la plante (en  $\text{mg. g}^{-1}$ ). au temps  $t$

$C_0$  : Concentration initiale d'AH et de BM ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).

$C_t$  : Concentrations résiduelles d'AH et de BM au temps  $t$  ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).

$V$  : Volume de solution d'AH et du BM (L).

$m$  : Masse de la plante de *Lemna gibba* (g).

La concentration résiduelle ( $\text{mg/L}$ ) d'AH et de BM est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage obtenue à la même valeur de pH que le test réalisé (appendice A). Une solution témoin, identique à la précédente sans biosorbant est également réalisée.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **3.5.2. Effet de la dose du biosorbant**

Cette expérience a été effectuée à la température  $T=22^{\circ}\text{C}$ , à  $\text{pH}=6,5$  et une vitesse d'agitation de  $250 \text{ tr.min}^{-1}$ , avec des masses de biosorbant de 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, et 0.5 g de la plante séchée de *Lemna gibba*. Chaque masse a été introduite dans 50 ml de solution traitée par AH ou BM à la concentration de 5 mg/L, pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique.

### **3.5.3. Influence de la concentration du contaminant**

Le test est réalisé à la température  $T=22^{\circ}\text{C}$ , à  $\text{pH}=6,5$  et une vitesse d'agitation de  $250 \text{ tr.min}^{-1}$ , en agitant 0.5 g d'adsorbant dans 50 ml de la solution contaminée par AH ou BM, à différentes concentrations .... Pendant un temps de contact nécessaire à l'équilibre. Dans notre cas, cette étude permet d'établir les isothermes d'adsorption.

### **3.5.4. Effet du pH de la solution**

L'effet du pH a été étudié également à la température de  $22^{\circ}\text{C}$ . Des solutions d'AH et de BM de concentration initiale 5mg/L sont préparées. Les pH initiaux sont fixés (2, 4, 6.5, et 8) au début des tests de biosorption à l'aide de NaOH et de HCl 0,1 N.

Les solutions sont mises sous agitation jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La concentration résiduelle du contaminant est déterminée à partir des courbes d'étalonnages tracées auparavant pour chaque valeur de pH envisagée.

## **3.6. Caractérisation structurale**

### **3.6.1. Analyse par Spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier (IRTF)**

Afin de préciser plus amplement la structure de la plante *Lemna gibba* séchée, une analyse spectroscopique à infrarouge a été réalisée.

La méthode d'analyse spectroscopique à infra-rouge (IRTF) permet de mettre en évidence les groupements chimiques de la plante de *Lemna gibba*. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produit organique. Une molécule soumise à des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques constitutifs [70]

### **❖ Protocole expérimental**

Les échantillons ont été préparés par micropastillage de 1 ou 2 mm (épaisseur de la pastille) dans du bromure de potassium (KBr) à une concentration d'environ 0,004 % (1 mg du plante/250 mg KBr) en masse et soumis à une pression de 20 bar/cm<sup>2</sup>. La pastille ainsi

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

formée est analysée à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU de type FTIR 8900.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre obtenu représente  $\text{Abs} = f(1/\lambda)$  avec :

- Abs = Absorbance
- Nombre d'onde =  $1/\lambda$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le logiciel « IR solution » a été utilisé pour le traitement des spectres obtenus.

### **3.6.2. Analyse spectrométrique de fluorescence X (XRF)**

La spectrométrie de fluorescence X (SFX, en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse chimique élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100 % [71]

#### **❖ Dispositif expérimental**

Dans notre travail, on a utilisé un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) de marque PANalytical et de modèle Epsilon 3-XL destiné à l'analyse élémentaire d'une gamme d'échantillons.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## CHAPITRE 4 : RESULTATSET DISCUSSIONS

### 4.1. Introduction

Dans le but de tester l'efficacité de la plante aquatique séchée *Lemna gibba* dans la biosorption de deux polluants organiques à savoir bleu de méthylène (BM) et l'acide humique (AH) un certain nombre d'expériences a été réalisé.

Dans cette partie, seront présentés les résultats expérimentaux relatifs à :

- La caractérisation structurale par fluorescence X et spectrale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).
- L'étude de L'effet de certains paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de la solution, le pH de la solution et celui de la dose du biosorbant, sur la capacité de biosorption.
- La modélisation de la cinétique et de l'isotherme de biosorption.

### 4.2. Caractérisation structurale et spectrale de la poudre de Lemna gibba

#### 4.2.1. Analyse par fluorescence X

La composition élémentaire de la plante aquatique *Lemna gibba* déterminée par fluorescence X est illustrée dans le tableau 4.1

**Tableau 4.1 : Composition chimique de lemna gibba avant lavage chimique**

Elément	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Concentration	1.021	1.020	3.138	4.195	36.167	9.777	797	2.023	3.026
Unité	%	%	%	%	%	%	ppm	%	%

Elément	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Zr	Re	Pb
---------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

## PARTIE EXPERIMENTALE

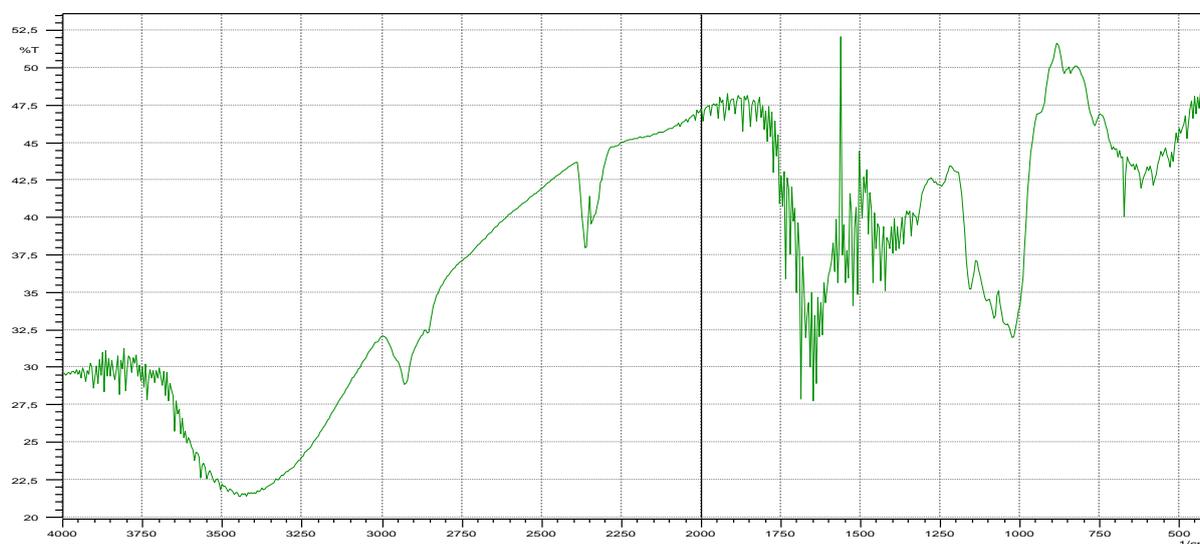
<b>Concentration</b>	160.6	680.4	21.8	241.7	63.2	291.4	14.1	21.4	28.9
<b>Unité</b>	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

La fluorescence X a permis de connaître la composition chimique minérale de notre biosorbant. Cette analyse a montré que cette plante, contient un certain nombre de composés métalliques.

### 4.2.2. Analyse par infrarouge (IRTF)

L'analyse spectrale par IRTF permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels chimiques d'un matériau donné.

**La figure 4.1 : représente le spectre IRTF de la biomasse *Lemna gibba* avant adsorption.**



**Figure 4.1 : Spectres IRTF de *Lemna gibba* avant adsorption**

Ces spectres montrent la présence de certains groupes fonctionnels qui ont une importance bioénergétique dans la biomasse végétale. Il apparaît :

\*Une large bande de forte intensité a été observée vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements N-H et O-H vibrationnels, suggérant la présence d'acides aminés dans la biomasse de *Lemna gibba* [117].

## PARTIE EXPERIMENTALE

\* La charge élevée en acides gras (lipides) a été confirmée par plusieurs pics comme ceux à  $2925\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$ , attribués au groupement C-H [117].

\* L'élongation vibrationnelle C=O (fort) à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est due à un amide [117].

\* Les pics dans la région spectrale à  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$  indiquent une élongation C–O, due à la présence de cellulose et d'hémicelluloses.

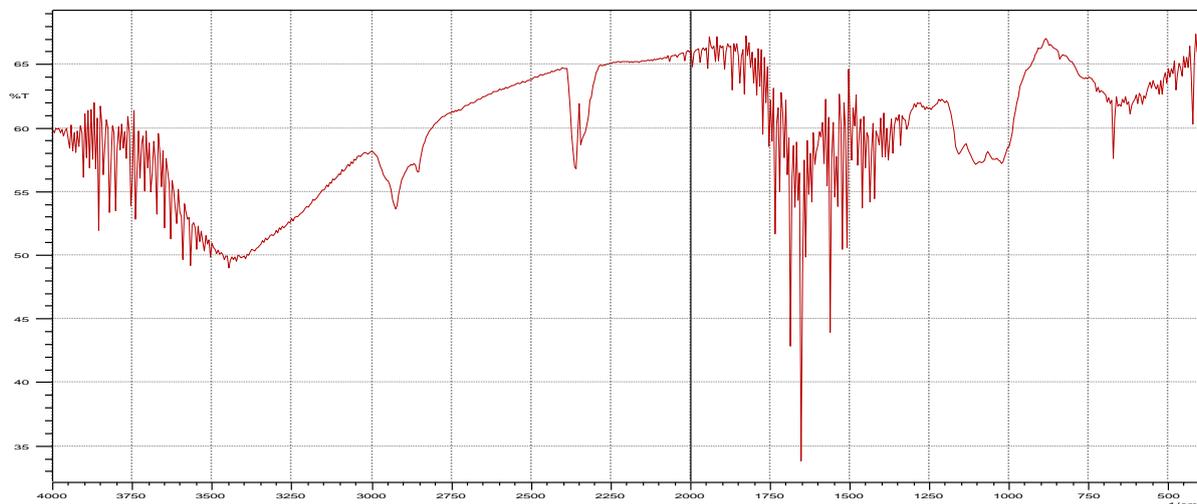
\* Le pic à  $1250\text{ cm}^{-1}$  suggère la présence d'hémicellulose acétylée dans les échantillons de la biomasse.

\* La région  $1050 - 1100\text{ cm}^{-1}$  représente les hémicelluloses, la lignine et les polysaccharides dans la biomasse [118].

\* Un pic à  $890\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $620\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison B-glycosidique entre les unités sucre de cellulose et d'hémicellulose [117].

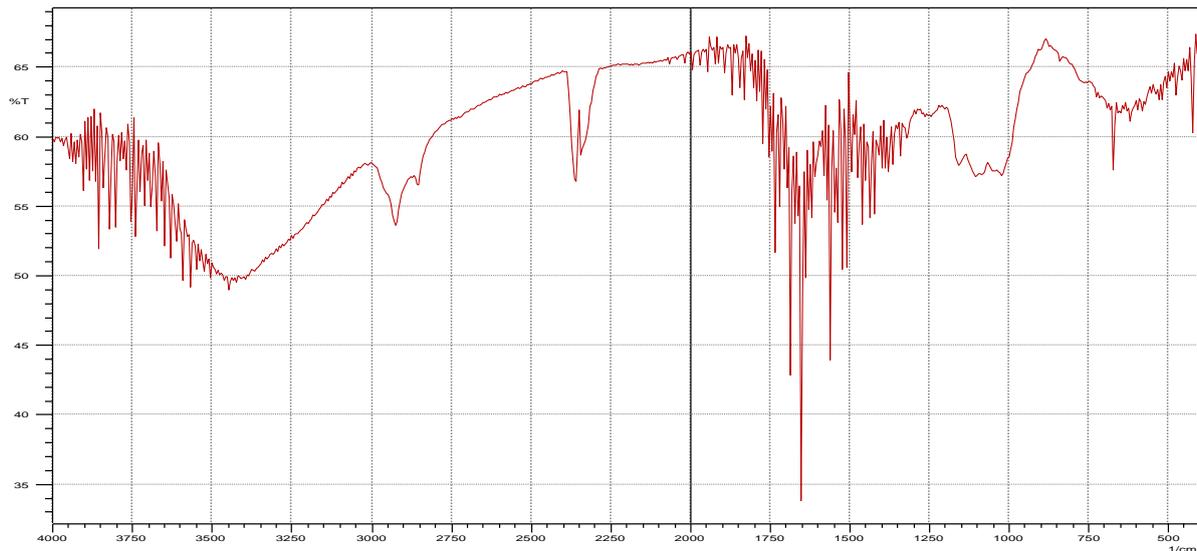
\* Les résultats d'IRTF ont révélé que la biomasse de *Lemna gibba* contient une quantité variable de protéines, de lipides et de glucides.

Les spectres IRTF de *Lemna gibba* séchée après biosorption du bleu de méthylène et l'acide humique sont représentés par les figures 4.2 et 4.3.



**Figure 4.2 : Spectre IRTF de *Lemna gibba* séchée après biosorption de BM.**

## PARTIE EXPERIMENTALE



**Figure 4.3 : Spectre IRTF de *Lemna gibba* séchée après biosorption d'AH.**

En comparant les spectres IRTF de la plante *L. gibba* avant et après la biosorption de BM et de AH, certains changements ont été observés dans l'emplacement et l'absorbance des pics typiques.

### **4.3. Tests de rétention du bleu de méthylène et de l'acide humique par *Lemna gibba* séchée**

L'aptitude de la plante séchée *Lemna gibba* dans la rétention de deux polluants organiques à savoir le colorant bleu de méthylène (BM) et l'acide humique (AH), a été testée. Pour cela, l'étude de la cinétique de rétention de l'isotherme ainsi que l'influence de certains paramètres physico- chimiques ont été étudiées.

#### **4.3.1. Bleu de méthylène**

##### **4.3.1.1. Cinétique de biosorption**

La cinétique de biosorption permet de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

La cinétique a été établie à une concentration de 5 mg/L et à une valeur de pH=6.5.

Le pourcentage de réduction (%R) et la quantité de BM ( $q_t$ ) fixée sur la plante aquatique séchée *Lemna gibba* en fonction du temps, sont illustrés par les figures 4.4 et 4.5 respectivement.

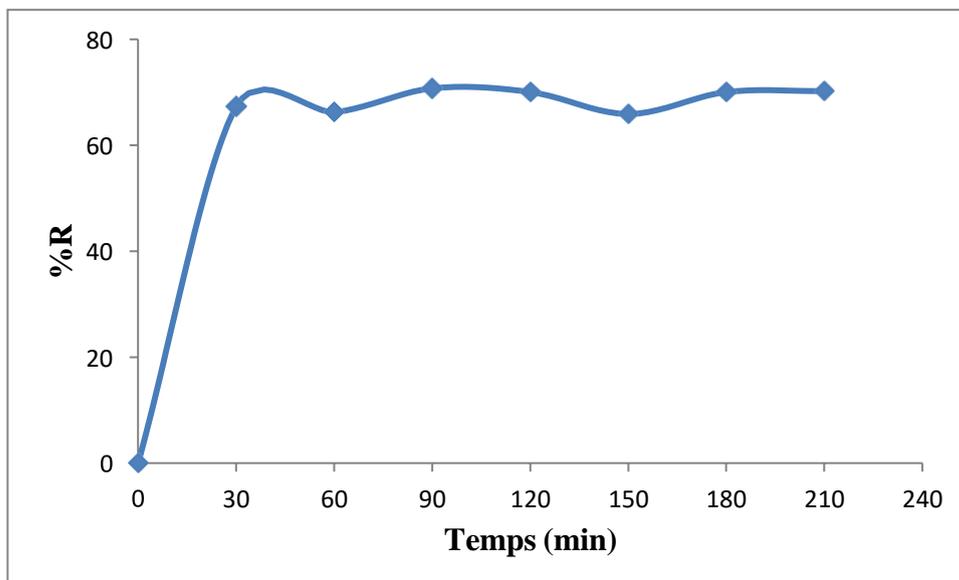
Il ressort nettement que la fixation du bleu de méthylène augmente avec le temps pour atteindre des valeurs maximales. D'après les résultats obtenus, nous constatons que les courbes

## PARTIE EXPERIMENTALE

présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide qui correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) [119]. Le pourcentage de rétention (%R) augmente considérablement pendant les 30 premières minutes, puis cet accroissement devient plus lent. En effet, 67% de BM sont éliminés au cours de ce temps. Le maximum de 70%, est atteint à 90 minutes pour se stabiliser pour le reste de la durée de l'expérience. Ainsi, le temps de 30 minutes sera considéré comme le temps d'équilibre. A l'équilibre, les courbes se présentent sous forme d'un plateau montrant que la biosorption du soluté est maximale. Cette valeur maximale représente la capacité ultime de la biosorption qui est traduite par un recouvrement total de la surface du biosorbant utilisé [120]. La figure 4.5, représentant la quantité de BM retenue par la plante séchée *Lemna gibba* en fonction du temps, montre que le maximum est de 0.409 mg/g.

Une étude sur l'élimination de BM par l'ortie, la sauge et le romarin montre que les rendements maximaux sont de 42,59 %, 64,19 % et 61,04 % respectivement, obtenus après 5 minutes de contact entre l'adsorbant et les biosorbant [119].

De même, les résultats obtenus de l'expérience réalisée en utilisant une biomasse morte de *streptomyces rimosus* pour l'étude la biosorption de BM, a révélé qu'un temps de contact de 5 min est suffisant pour l'établissement de l'équilibre [121].



**Figure 4.4 : Pourcentages de rétention (R%) de BM par la plante *Lemna gibba* en fonction du temps**

## PARTIE EXPEREMENTALE

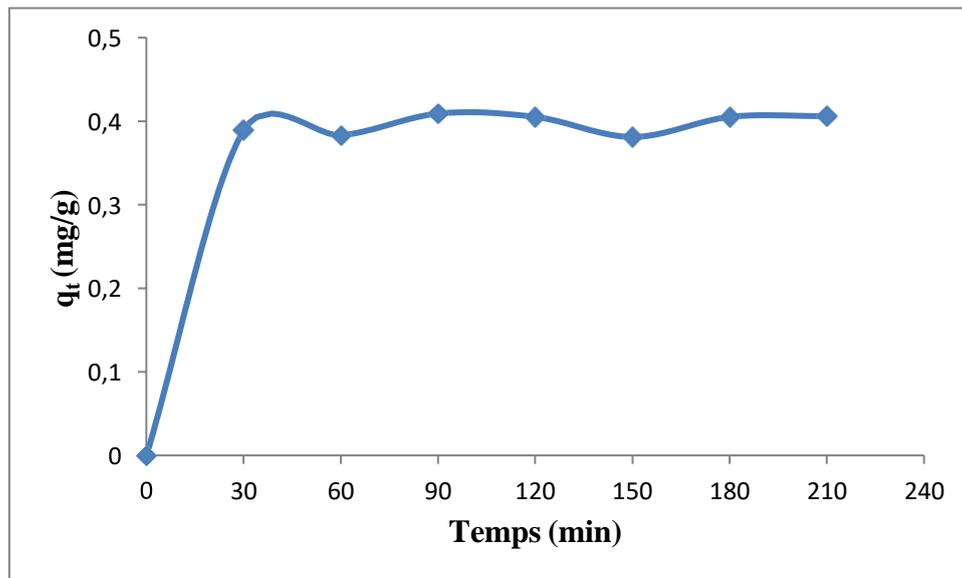


Figure 4.5 : Quantité de BM adsorbée par la plante séchée *Lemna gibba* en fonction du temps

### 4.3.1.2. Modélisation de la cinétique de la biosorption

Les données de biosorption ont été analysées avec deux modèles cinétiques : le modèle pseudo- premier ordre (figure 4.6) et le modèle pseudo- second ordre (figure 4.7).

#### ❖ Modèle pseudo-premier ordre

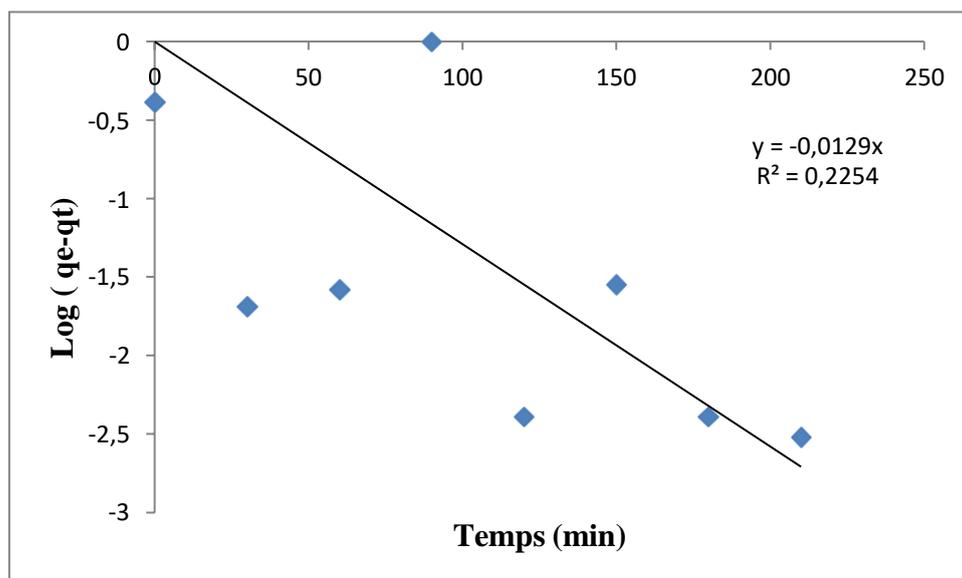
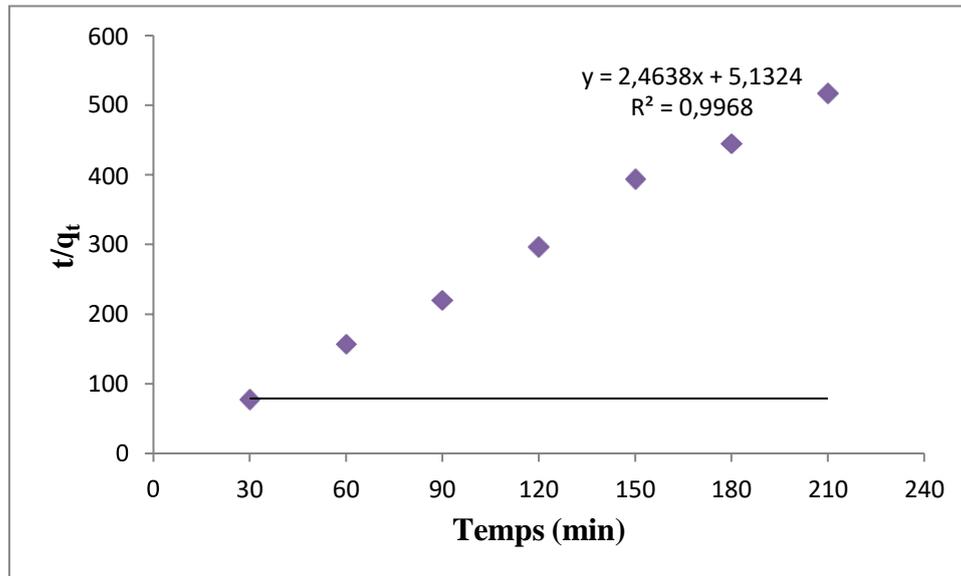


Figure 4.6 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de BM par la plante séchée *L. gibba*.

## PARTIE EXPERIMENTALE

La variation du  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps n'est pas linéaire. Le coefficient de corrélation  $R^2$  n'est pas satisfaisant ( $R^2 = 0,2254$ ). À cet effet nous pouvons conclure que la cinétique de biosorption de BM ne répond au modèle du pseudo-premier ordre.

❖ **Modèle pseudo-second ordre** : le logiciel utilisé nous a donné ça :



**Figure 4.7 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de BM par la plante séchée *L. gibba*.**

La variation de  $t/q_t$  en fonction du temps est parfaitement linéaire dans le cas de la biosorption de BM par ce matériau naturel. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est de 0.9968. Ainsi, nous pouvons conclure que la cinétique répond parfaitement au modèle du pseudo-second ordre en présence de BM.

### 4.3.1.3. Influence de certains paramètres sur la biosorption de BM par la plante séchée

#### *\*Effet de la dose du biosorbant*

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour éliminer un polluant donné est une étape primordiale à toute étude. Afin d'estimer la masse optimale de la plante séchée *Lemna gibba* à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été menées en utilisant 50 mL de la solution de bleu de méthylène à 5 mg/L à laquelle différentes doses ont été ajoutées (0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 et 1g).

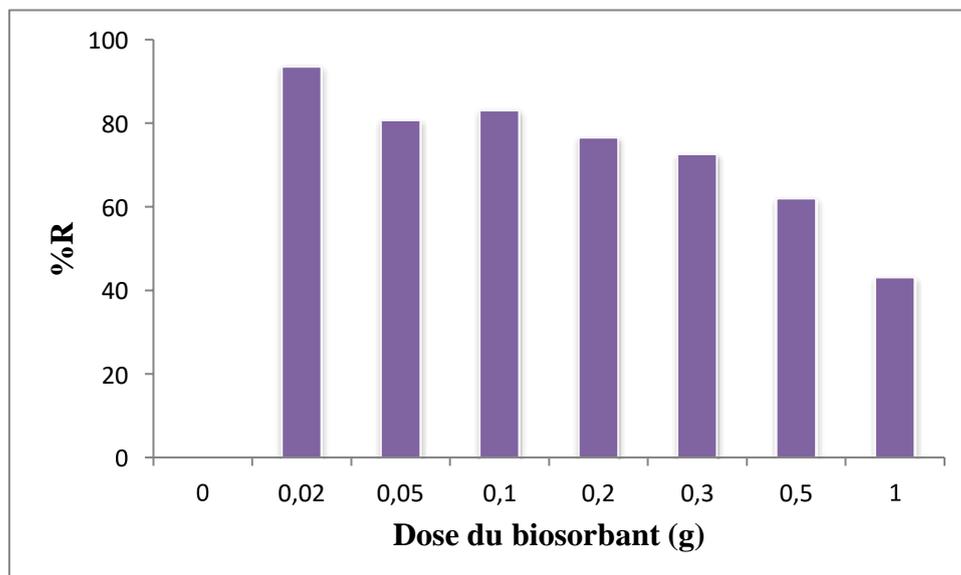
Généralement, l'augmentation du taux de réduction des colorants avec l'augmentation de la

## PARTIE EXPERIMENTALE

masse est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. Cette déduction est rapportée par différents auteurs [122, 123]. Cependant, les résultats reportés sur les figures 4.8 et 4.9 montrent que le maximum d'élimination de BM (93.59%) correspondant à une quantité de colorant retenue de 15.78 mg/g est obtenu à la plus faible dose (0.02 g)

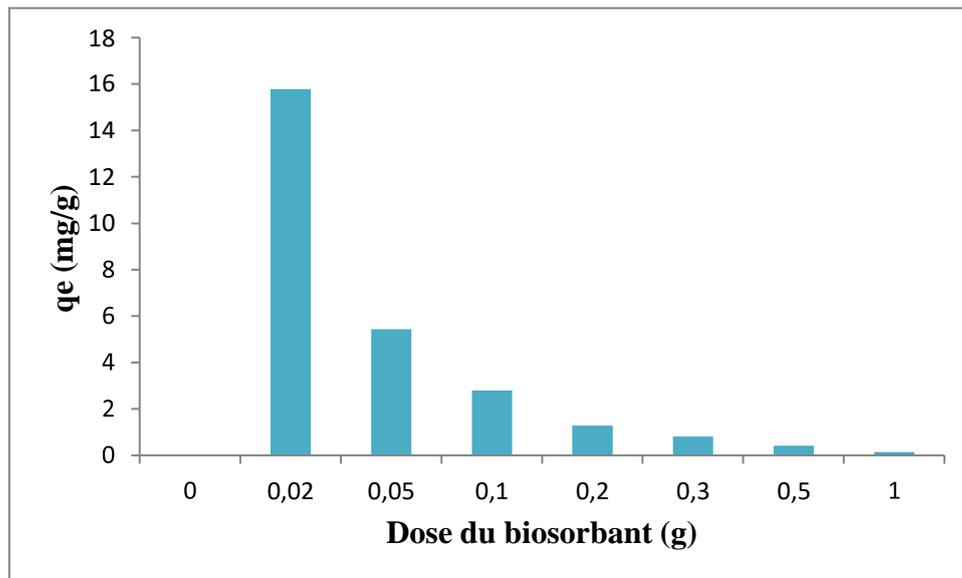
En effet, les rendements de rétention de BM sont inversement proportionnels à la masse. Cette diminution du rendement en fonction de la masse peut être expliquée par [124] :

- Tant que les quantités d'adsorbants ajoutées à la solution de colorant sont faibles, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbants permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;
- L'accès des cations du colorant aux sites d'adsorption est plus facile à faibles doses du matériau adsorbant. Une forte dose du biosorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont des difficultés à les approcher à cause de l'encombrement.
- Une agglomération de particules de l'adsorbant est provoquée par une grande dose de celui-ci, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.



**Figure 4.8 : Effet de la dose du biosorbant sur le pourcentage de réduction (%R) de BM**

## PARTIE EXPERIMENTALE



**Figure 4.9 : Effet de la dose du biosorbant sur la quantité de BM retenue par différentes doses de la plante séchée *L.gibba*.**

Pour la suite du travail une dose de 0.02 g de la plante séchée est utilisée.

### ***\*Effet de la concentration de BM***

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de sa rétention. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.10 et la figura 4.11

Il est à constater que la réduction BM augmente proportionnellement avec sa concentration initiale ( $C_0$ ). En effet, des taux de rétentions dépassant 70% sont obtenus aux plus grandes concentrations.

D'après la littérature [125, 126], l'augmentation de la concentration initiale du colorant, accélère la diffusion de celui-ci de la solution à la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation des forces d'attractions.

## PARTIE EXPEREMENTALE

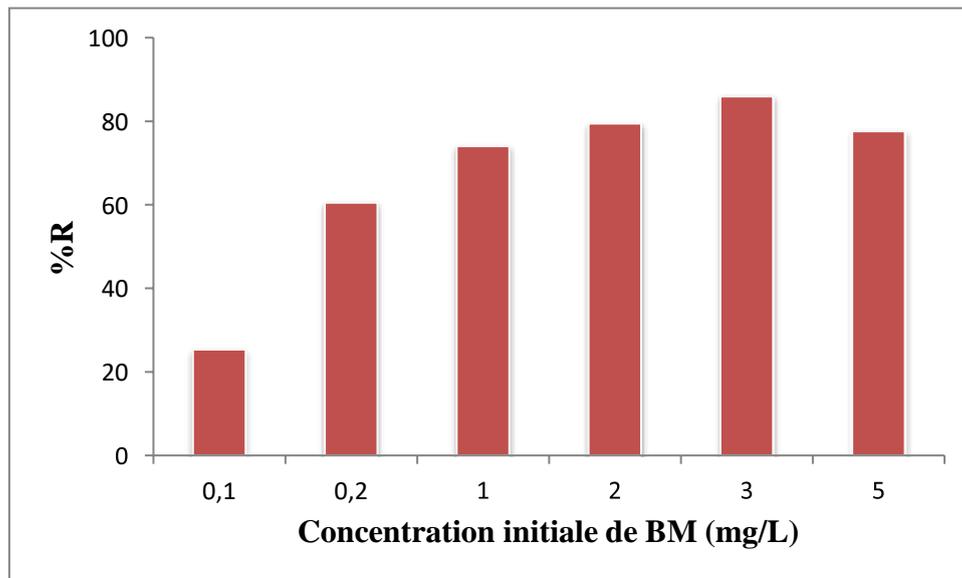


Figure 4.10 : Effet de la concentration initiale de BM sur le pourcentage de réduction (%R) de BM par la plante séchée *L.gibba*.

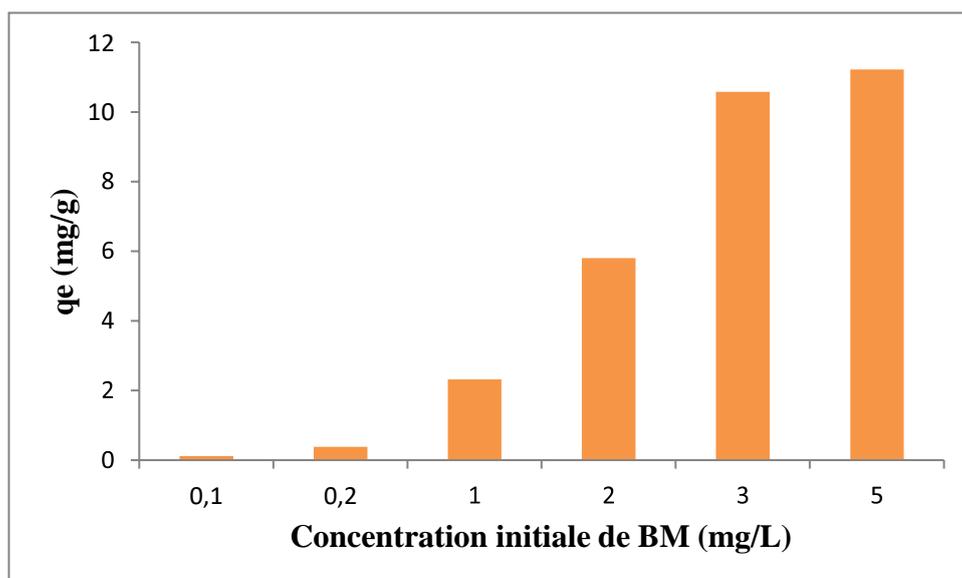


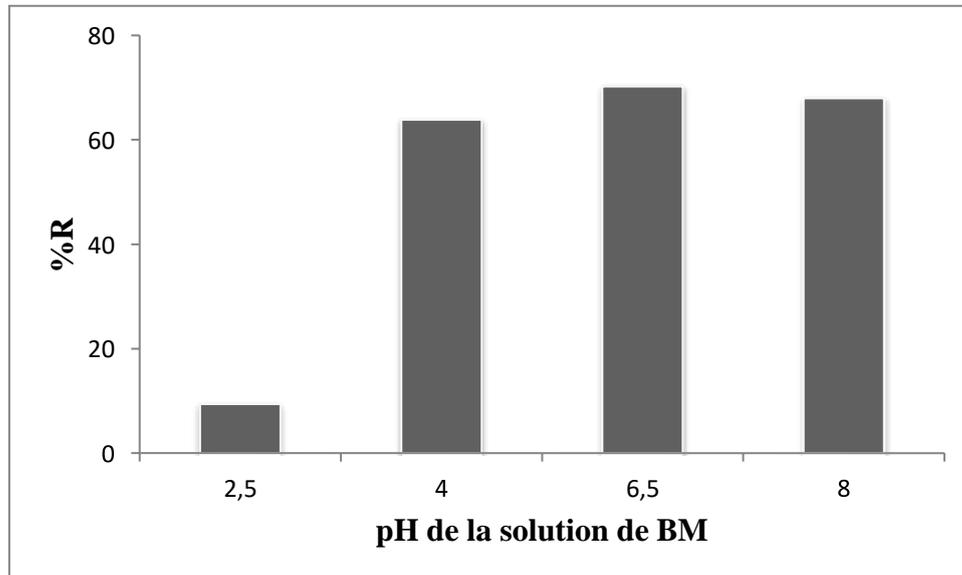
Figure 4.11 : Effet de la concentration initiale de BM sur la quantité ( $q_e$ ) Retenue par la plante séchée *L.gibba*.

### \*Effet du pH de la solution de BM

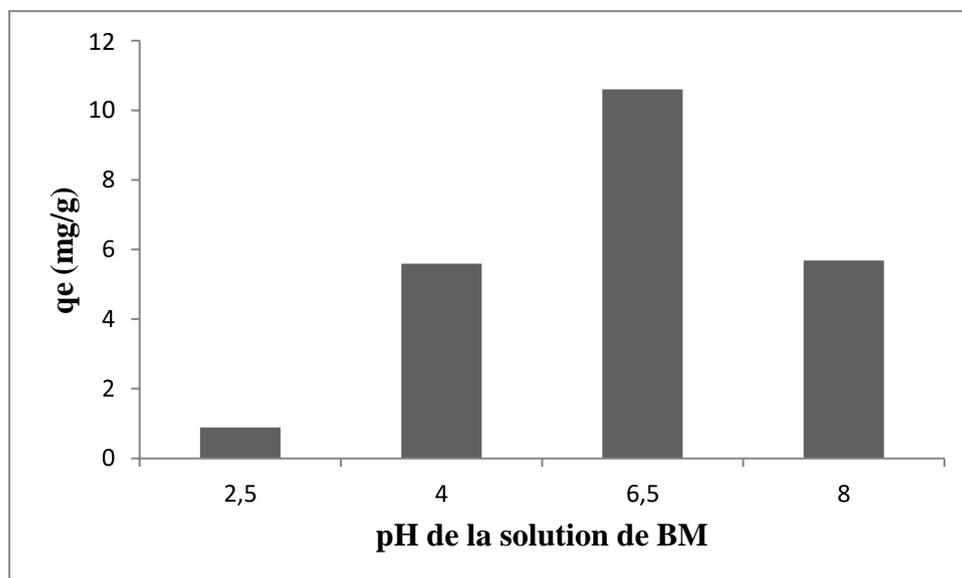
Dans toute étude de biosorption, le pH est un facteur important. En effet, son influence peut être à la fois sur la structure du biosorbant et sur le polluant à éliminer ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau ainsi que sur la

## PARTIE EXPERIMENTALE

répartition et la spéciation des cations. En général, le bleu de méthylène est chargé positivement en solution aqueuse.



**Figure 4.12 : Effet du pH initial de BM sur le pourcentage de réduction (%R) de BM par la plante séchée *L.gibba*.**



**Figure 4.13 : Effet du pH de la solution de BM sur la quantité (qe) retenue par la plante séchée *L.gibba*.**

## PARTIE EXPERIMENTALE

A partir de la figure 4.12, il ressort que le pH optimal est 6.5 pour lequel un taux de rétention de 70% est atteint. A cette même valeur de pH, une quantité maximale de BM (10.60 mg/g) est fixée sur notre biomasse (Figure 4.13).

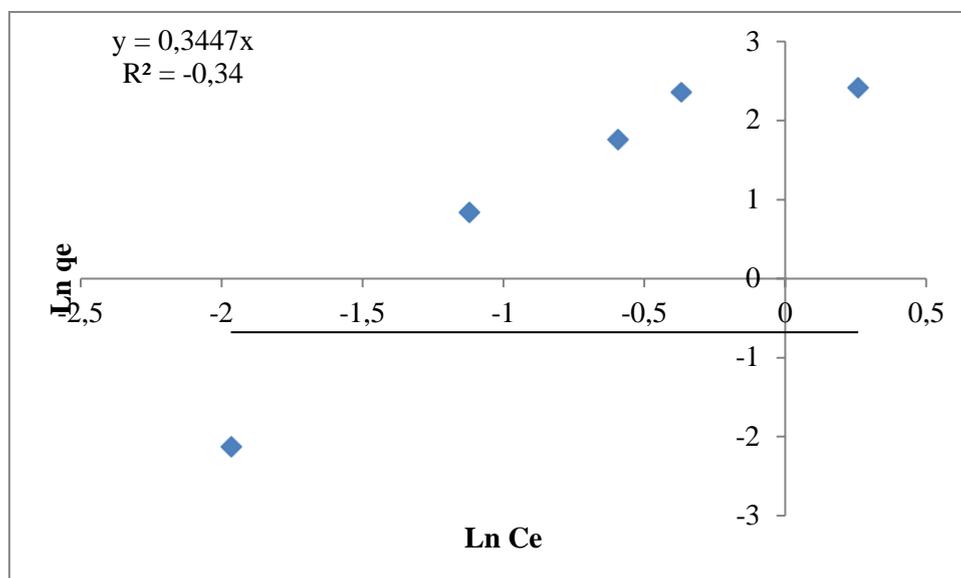
### 4.3.1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption est très importante pour le choix des conditions optimales pour la conception des procédés. Deux modèles d'isothermes de biosorption (isothermes « Freundlich » et « Langmuir ») ont été utilisés pour déterminer l'efficacité de la biosorption du bleu de méthylène.

La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ), d'où la valeur  $R^2$  la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat

#### ❖ Isotherme de Freundlich

Les résultats obtenus sont représentés selon le modèle de Freundlich, en traçant sa transformée ln-linéaire :  $\ln(q_e) = f \ln(C_e)$ , d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine  $\ln KF$  (figure 4.28-4.31).



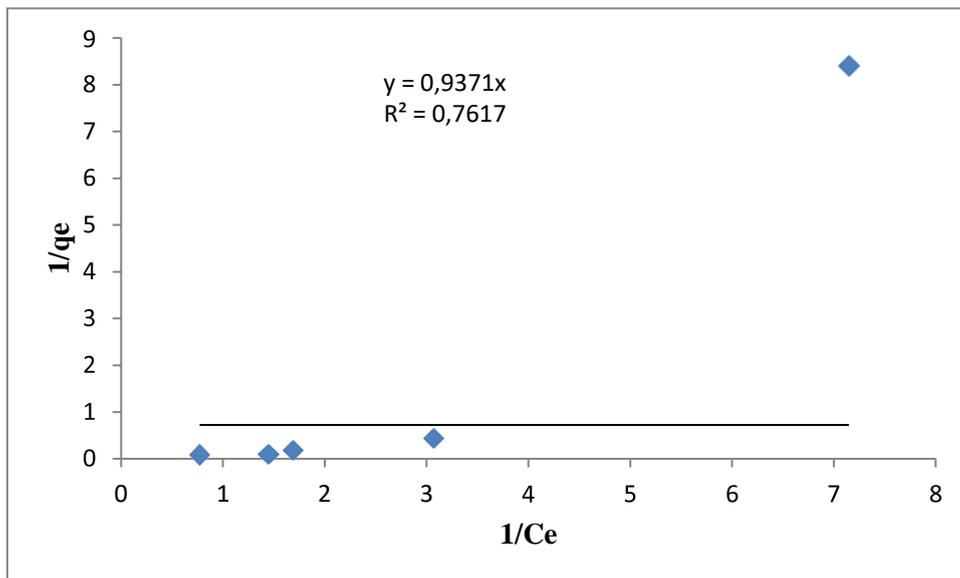
**Figure 4.14 : Isotherme de biosorption de BM par la plante séchée *Lemna gibba* selon le modèle de Freundlich**

#### ❖ Isotherme de Langmuir

L'équation de l'isotherme de Langmuir est vérifiée à l'aide de sa transformée linéaire qui donne, en traçant  $(1/q_e)$  en fonction de  $(1/C_e)$ , une droite de pente  $(1/q_{max})$  et d'ordonnée à

## PARTIE EXPERIMENTALE

l'origine ( $1/K_L * q_{max}$ ) (figure 4.15). Une adéquation des résultats expérimentaux avec le modèle est vérifiée à l'aide du coefficient de corrélation associé.



**Figure 4.15 : Isotherme de biosorption de BM par la plante séchée *Lemna gibba* selon le modèle de Langmuir**

La modélisation des résultats expérimentaux selon les modèles de Langmuir et Freundlich ont montré globalement que les deux modèles ne sont pas satisfaisants. Pour cela, il faudra tester un autre modèle.

### 4.3.2. Acide humique

#### 4.3.2.1. Cinétique de biosorption

La concentration initiale de la solution d'AH est de 5 mg/L. Une fois, le biosorbant est introduit dans la solution, une augmentation importante de la concentration de l'AH est observée. Comme le montre la figure 4.15, la concentration initiale à  $t=0$  passe de 5 mg/L (sans plante) à 19 mg/L (avec plante). Comme le montre la figure 4.16, le suivi de la concentration de l'AH en fonction du temps a permis d'obtenir un taux de réduction de 21% à partir de 30 min.

Cette augmentation de la concentration n'a pu être expliquée.

## PARTIE EXPERIMENTALE

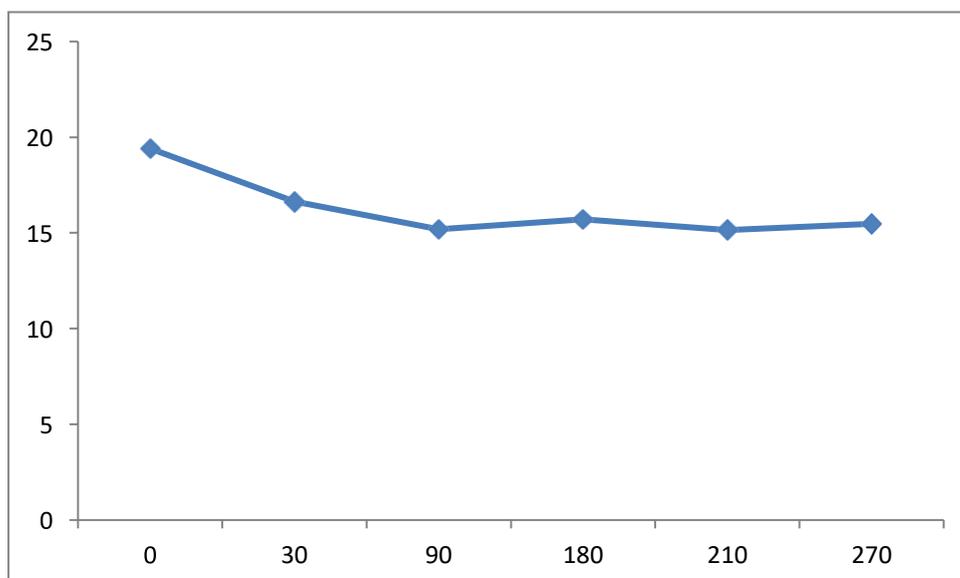


Figure 4.16 : Evolution de la concentration de l'AH avec le temps

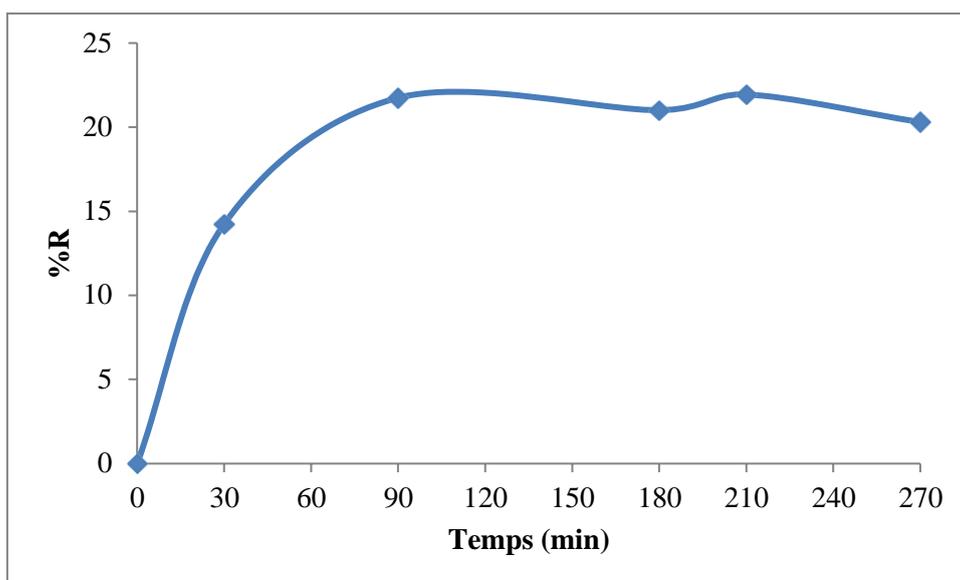


Figure 4.17 : Pourcentage de réduction de l'AH en fonction du temps

### 4.3.2.2. Influence de certains paramètres sur la biosorption de BM par la plante séchée

\***Effet du pH**  $C_i=5\text{mg/L}$   $T_{\text{éq}}=30\text{ min}$   $\text{masse adsorbant}=0.02\text{ g}$

Tableau 4.2 : Effet du pH de la solution de BM sur la biosorption d'AH

pH	2.5	4.0	6.5	8.0
$C_i$ (mg/L)	4.677	4.905	4.724	4.615
$C_e$ (mg/L)	17.688	10.381	10.551	10.085

## PARTIE EXPERIMENTALE

### **\*Influence de la concentration initiale d'AH**

**Tableau 4.3 : Effet du pH de la solution de BM sur la biosorption d'AH**

<b>Ci (mg/L)</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>2.0</b>	<b>3.0</b>
Ce(mg/L)	36.063	32.716	28.937	36.220	32.204	35.354

L'augmentation de la concentration de la solution contenant l'AH et le biomatériau, est également observée lors de l'étude de l'effet du Ph et l'influence de la concentration initiale de AH.

# **Conclusion général**

## Conclusion générale

L'importance accordée à la qualité des eaux ne cesse d'augmenter car une eau saine est primordiale pour garantir la santé de la population.

Les eaux de surface qui alimentent les usines de production d'eau potable contiennent, à des concentrations très différentes, des composés organiques dont une quantité non négligeable en substances humiques. Ces substances doivent être éliminées au maximum afin de prévenir les problèmes de qualité liés essentiellement à la formation de sous-produits Organohalogénés potentiellement toxiques. En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles.

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau, ce qui génère une pollution du milieu aqueux avec des rejets fortement chargés d'une panoplie produits chimiques. Parmi les polluants présents dans les effluents textiles, les colorants. Certains d'autres eux sont très stables donc difficilement biodégradable.

Dans cette étude, nous avons adopté un nouveau procédé alternatif « la biosorption » qui se base sur l'utilisation de la plante aquatique séchée *Lemna gibba*, dans le but d'éliminer deux polluants organiques à savoir le colorant bleu de méthylène et l'acide humique, deux polluants potentiels qui présentent un danger majeur pour la santé humaine.

Au cours de ce travail, l'étude est orientée vers le choix d'une concentration initiale des solutions des deux polluants de 5 mg/L, une valeur de pH de 6.5 et une température de 22°C. L'influence de certains paramètres sur l'efficacité du procédé étudiée tel que : la dose de la plante séchée, la concentration initiale de polluants et le pH.

Les résultats obtenus montrent :

➤ **En présence du Bleu de méthylène :**

- Les taux de rétention (%R) de BM dans les milieux contaminés augmentent en fonction du temps de contact pour constituer un plateau indiquant que l'équilibre entre l'adsorbat et le biosorbant est atteint. Au cours des 30 premières minutes, une croissance brutale de %R de BM est observée. Cette première phase est suivie par une étape plus lente dans laquelle un maximum d'élimination est atteint (70%) à partir de 90 min et la quantité de BM retenue (q) de 0.409 mg/g.
- La modélisation de la cinétique de biosorption de BM a montré que le modèle pseudo-premier ordre n'est pas suivie. La cinétique est de pseudo-second ordre. ( $R^2 > 0.99$ ).

## Conclusion générale

- Les résultats obtenus de l'étude de l'influence de la dose du matériau adsorbant sur l'efficacité de ce procédé dans l'élimination de BM, révèlent que la plus faible dose utilisée dans notre expérience (0.02 g) a conduit à un pourcentage de réduction de (93%). Pour cela, cette masse de la plante séchée a été retenue pour la suite du travail.
- La capacité d'élimination et le taux de rétention du bleu de méthylène sont faibles à pH très acide (pH=2). Le meilleur rendement est obtenu à pH égal à 6.5.
- L'étude de l'effet de la concentration initiale de BM montre que la plante séchée est efficace à la plus grande concentration testée.
- L'isotherme d'adsorption ne répond pas au modèle de Freundlich. Le modèle de Langmuir est meilleur mais pas satisfaisant ( $R^2=0.77$ ).

### ➤ En présence de l'acide humique :

- Les essais de biosorption de l'acide humique sur la plante séchée *Lemna gibba* ont conduit à des résultats aberrants. Une augmentation de la concentration de l'AH est observée dès que les solutions sont mises en contact avec la biomasse séchée. Ces résultats obtenus n'ont pas pu être expliqués.

En conclusion, nous pouvons dire que la plante séchée *Lemna gibba* a une capacité de rétention appréciable vis-à-vis du colorant BM. Ainsi, *Lemna gibba* montre une potentialité réelle pour son éventuelle application dans la technologie de la biosorption pour les effluents issus de l'industrie textile. Quant à son efficacité par rapport à la rétention de l'acide humique, on ne peut se prononcer. Plus d'investigation est nécessaire.

Sur la base des résultats acquis dans cette étude, de nouvelles perspectives sont à envisager pour les futures recherches :

- ✓ Il serait intéressant d'appliquer ce procédé à un effluent textile réel contaminé par le bleu de méthylène.
- ✓ Il existe d'autres colorants nocifs. IL est indispensable de tester la capacité de cette plante si abondante en Algérie, dans leur élimination

## Références bibliographique

- [1] Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1701–1708.
- [2] DeMarini, D.M., 2011. Genotoxicity of disinfection by-products: comparison to carcinogenicity. *Encyclopedia of environmental health*. Elsevier Science and Technology, Burlington 920–926.
- [3] Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 636, 178–242.
- [4] Atef SA. 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordan Tripoli. *Amer. J. Environ. Sci.*, **5**(3): 197-208.
- [5] Wang, S., Ma, Q., Zhu, Z.H., 2009. Characteristics of unburned carbons and their application for humic acid removal from water. *Fuel Processing Technology* 90, 375–380.
- [6] DOBIGNARD, A. & C. CHATELAIN (2010-2013) Index synonymique et bibliographique de la flore d'Afrique du Nord. vol. 1-5.
- [7] Petitjean P., Henin O., Gruau G. (2004), Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en œuvre et précautions opératoires, Cahiers techniques de Géosciences Rennes, n° 3.
- [8] Filella, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? *Environmental chemistry letters* 7, 21–35.
- [9] Chung, T.-L., Chen, J.-S., Chiu, C.-Y., Tian, G., 2012. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy studies of humic substances in subtropical perhumid montane forest soil. *Journal of forest research* 17, 458–467.
- [10] Thèse de l'adsorption de l'acide humique « Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse »
- [11] Stevenson, F.J., Cole M.M., 1999. *Cycle of soil*. New York, John Wiley and sons Inc, Tan, L., Wang, Xiangxue, Tan, X., Mei, H., Chen, C., Hayat, T., Alsaedi, A., Wen, T., Lu, S.,
- [12] M. BOUCHE « Les vers de terre » *La recherche*, Vol. 15, N° 156, pp. 796-804, Juin 1984

## Références bibliographique

- [13] MALCOM et THURMAN. Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters, effect of pH and humic substances concentration, 1985.
- [14] Kim, J.S. Chian, E.S.K., Saunders F.M., Perdue, E.M., Giabbai, M.F. (1989), Characteristics of humic substances and their removal behavior in treatment in - “ Aquatic humic substances : Influence on fate and treatment of pollutants”, Ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., Advances in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington, chap. 29, 472-497.
- [15] Thurman, E.M., Malcolm, R.L. (1981), Preparative isolation of aquatic humic substances, Environ. Sci. Technol., 15, 463-466
- [16] Thurman E. M. (1985), Developments in biogeochemistry : Organic geochemistry of natural waters- Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT
- [17] M. SCHNITZER et S.V. KHAN. «Humic substances in the environment ». Marcel Dekker, New York, 1972.
- [18] Chung, T.-L., Chen, J.-S., Chiu, C.-Y., Tian, G., 2012. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy studies of humic substances in subtropical perhumid montane forest soil. Journal of forest research 17, 458–467.
- [19] Nasir, S., Sarfaraz, T.B., Verheyen, T.V., Chaffee, A.L., 2011. Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. Fuel processing technology 92, 983–991.
- [20] WERNER. S., JAMES J. MORGAN. «Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters ». Willy interscience. 2ème Ed., 1981.
- [21] OSEN Kallad Chem Beihefte, 11, p. 75, 1919
- [22] Legube B. (1996), Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire-Bretagne, France.
- [23] Thurman E.M., Malcolm R.L. (1983), Structural study of humic substances: New approaches and methods, In “Aquatic and terrestrial humic materials”- Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23
- [24] J.CL. L'HOPITAULT., J. POMMERY. «Sequestering properties of various fractions of humic matters with pesticides and heavy metals ». Revue des sciences de l'eau, 1, pp. 85-92, 1982
- [25] BUFFLE. J. « Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux ». Techni. Sci. Municipales, 1, pp. 3-10, 1977
- [26] Gezici, O., Kara, H., Ayar, A., Topkafa, M., 2007. Sorption behavior of Cu (II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot

## Références bibliographique

analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. Separation and purification technology 55, 132–139

[27] Liu, A., Gonzalez, R.D., 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. Journal of colloid and interface science 218, 225–232.

[28] Shaker, M.A., 2014. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil extracted humic acid. Chemosphere 111, 587–595

[29] SCHNITZER. M., KERENDORFF. H.« Reactions of fulvic acid with metal ions ». Water air sol pollution, 15, 01, pp. 97-108, 1981

30] S. KARLSSON et al. «Simultaneous dissolution of organic acids in sequential leaching of sediment bound trace metals ». J. Env. Sci. HEALTH, A 22 (6), 549-562, 1987,

[31] Lavonen, E.E., Gonsior, M., Tranvik, L.J., Schmitt-Kopplin, P., Köhler, S.J., 2013. Selective chlorination of natural organic matter: identification of previously unknown disinfection byproducts. Environmental science & technology 47, 2264–2271.

[32] Richardson, S.D., 2003. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. TrAC Trends in Analytical Chemistry 22, 666–684

[33] Yang, M., Zhang, X., 2016. Current trends in the analysis and identification of emerging disinfection byproducts. Trends in Environmental Analytical Chemistry 10, 24–34

[34] Zhai, H., Zhang, X., Zhu, X., Liu, J., Ji, M., 2014. Formation of brominated disinfection byproducts during chloramination of drinking water: new polar species and overall kinetics. Environmental science & technology 48, 2579–2588.

[35] Zhao, Y., Anichina, J., Lu, X., Bull, R.J., Krasner, S.W., Hrudey, S.E., Li, X.-F., 2012. Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection. Water research 46, 4351–4360

[36] De Laat J., Merlet N., Dore M. (1982), Chloration de composés organiques demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes, Wat.Res , 16,1437-1450.

37] Achour S., Moussaoui K. (1993), Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, Tribune de l'Eau, 564, 31-34.

[38] Amjad, H., Hashmi, I., Rehman, M.S.U., Awan, M.A., Ghaffar, S., Khan, Z., 2013. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan. Ecotoxicology and environmental safety 91, 25–31.

[39] Gan, W., Guo, W., Mo, J., He, Y., Liu, Y., Liu, W., Liang, Y., Yang, X., 2013. The occurrence of disinfection by-products in municipal drinking water in China's Pearl River Delta and a multipathway cancer risk assessment. Science of the Total Environment 447, 108–115

## Références bibliographique

- [40] Hrudey, S.E., 2009. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. *Water research* 43, 2057–2092.
- [41] Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., others, 2006. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *American journal of epidemiology* 165, 148–156.
- [42] MARK J. HAMMER. *Water and wastewater technology* ». John Wiley and Sons, INC, 2ème Ed., pp. 157-158, 1986.
- [43] Koparal, A.S., Yildiz, Y.Ş., Keskinler, B., Demircioğlu, N., 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 59, 175–182.
- [44] Escobar, I.C., Randall, A.A., Taylor, J.S., 2001. Bacterial growth in distribution systems: effect of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 35, 3442–3447.
- [45] L. KIENE, N. DUMOUTIER, J.P. DUGUET.« Impact des natures organique sur l'évolution de la qualité de l'eau distribuée à ALENCON» Conférence N°7: eaux potables, C.I.R.S.EE.-LYONNAISE des eaux Dumez.
- [46] M. Iqbal « Textile dyes », Ministry of science and technology (applied chemistry) (2008)
- [47] R. Perrin, J. Scharfeen « Chimie industrielle ». 2ème Éd : Dunod. Paris. (1997). Pp. 661-678
- [48] L. NAIDJA, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, thèse de magister, Universite Mentouri ,Constantine ,2010
- [49] J. GARCIA, K. TAKASHIMA, Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* p.155,215-222,2003
- [50]M. LEMONNIER, M. VIGUIER, « Les textiles et leur entretien,Ed. Jacques Lanore, Paris 7e, p.104-105,2002.
- [51] N. Lamri « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ». Mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).

## Références bibliographique

- [52] A. Benaïssa « Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle ». Mémoire de Master, Université de Tlemcen (2012)
- [53] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179.
- [54] A. Benaïssa « Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle ». Mémoire de Master, Université de Tlemcen (2012)
- [55] N. Nait Merzoug « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques ». Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2014
- [56]
- [57]
- [58]
- [59] Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D. *Adsorption of copper, zinc and nickel ions from single and binary metal ion mixtures on to chicken feathers*. *Adsorption Science & Technology*, 2002, vol. 20, 849–864.
- [60] Dahiya, S., Tripathi, R.M., Hegde, A.G. *Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 150, 376–386.
- [61] Can, C., Jianlong, W. *Removal of heavy metal ions by waste biomass of Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, vol. 136, 95–102.
- [62] Xia, L., Xu, X., Zhu, W., Huang, Q., Chen, W. *A Comparative Study on the Biosorption of Cd<sup>2+</sup> onto Paecilomyces lilacinus XLA and Mucoromycote sp. XLC*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, vol. 16, 15670–15687.
- [63] Zhang, J., Yang, K., Wang, H., Lv, B., Ma, F. *Biosorption of copper and nickel ions using Pseudomonas sp. in single and binary metal systems*. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, 2799–2808.
- [64] Christobel, J., Lipton, A.P. *Evaluation of macroalgal biomass for removal of heavy metal Arsenic (As) from aqueous solution*. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 2015, vol. 4, 94–104.
- [65] Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, T., Klašnja, M. *Adsorption of heavy metals from*

## Références bibliographique

- electroplating wastewater by wood sawdust*. Bioresource Technology, 2007, vol. 98, 402–409.
- [66] Montazeri, M., Eckelman, M.J. *Life Cycle Assessment of Catechols from Lignin Depolymerization*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, vol. 4, 708–718.
- [67] Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. *State of the Art for the Biosorption Process—a Review*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2013, vol. 170, 1389–1416.
- [68] Robalds, A., Naja, G.M., Klavins, M. *Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption*. Journal of Hazardous Materials, 2015, vol. 304, 553–556.
- [69] Jauberty, L. *Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières – Obtention et mise en oeuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère* 2011. Thèse de l'Université de Limoges (France).
- [70] Ines, B. (2016). *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*. These de doctorat en Génie des procédés et de l'Environnement. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
- [71] Al-Gheethi, A.A.S., Lalung, J., Ali Noman, E., Bala, J.D., Norli, I. *Removal of heavy metals and antibiotics from treated sewage effluent by bacteria*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2015, vol. 17, 2101–2123.
- [72] Amirnia, S., Ray, M.B., Margaritis, A. *Heavy metals removal from aqueous solutions using Saccharomyces cerevisiae in a novel continuous bioreactor–biosorption system*. Chemical Engineering Journal, 2015, vol. 264, 863–872.
- [73] Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z. *Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae*. Journal of Molecular Liquids, 2015, vol. 209, 77–86.
- [74] Masoud Riazi, A.R.K. *Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, vol. 301, 493–503.
- [75] Jinhua Tang, G.X. *Review on biosorption of heavy metals by activated sludge*. International Conference on Multimedia Technology, 2011, 4550–4553.
- [76] Karim, K., Gupta, S.K. *Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge*. Environmental Technology, 2002, vol. 23, 1379–1384.
- [77] Mishra, V., Tadepalli, S. *Biosorption of Toxic Heavy Metals on Sawdust*. CLEAN – Soil, Air, Water, 2015, vol. 43, 360–367.
- [78] Şen, A., Pereira, H., Olivella, M.A., Villaescusa, I. *Heavy metals removal in aqueous*

## Références bibliographique

- environments using bark as a biosorbent*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, vol. 12, 391–404.
- [79] Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X. *Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water*. Bioresource Technology, 2015, vol. 182, 353–363.
- [80] Wang, J., Chen, C. *Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides*. Bioresource Technology, 2014, vol. 160, 129–141.
- [81] M. Guiry, [www.Seaweed.ie](http://www.Seaweed.ie), 2007.
- [82] B. Volesky, Hydrometallurgy 59, 2 -3, 203 -216 (2001)
- [83] C.X. Chan, C.L. Ho and S.M. Phang, Trends Plant Sci. 11, 4, 165 -166 (2006)
- [84] A review of methods used for quantitative phytoplankton studies, 1974. UNESCO technical papers in marine science, no 18, 27 p., multigr. BOURRELLY (P.), 1966-1968-1970. - Les algues d'eau douce. 1, algues vertes ; 2, algues jaunes et brunes ; 3, algues bleues et rouges. N. Boubée et Cie, Paris, 511 p., 438 p. 438 p. et 512 p
- [85] B. Volesky, Hydrometallurgy 59, 2 -3, 203 -216 (2001)
- [86] Noss, P., « Evaluer la croissance de la lentille d'eau à l'aide de Mesurim Pro : un protocole mis en œuvre pour l'étude de l'autotrophie en seconde », France, (2006).
- [87] Landolt, E., «Biosystematics investigations in the family of duckweeds Lemnaceae», Institut E.T.H, Zurich, V.12, (1986), 515-517.
- [88] [www.hydrologie-fc.fr/lentilles-eau-douce-plante-aquatique/](http://www.hydrologie-fc.fr/lentilles-eau-douce-plante-aquatique/)
- [89] Jauberty, L. *Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières – Obtention et mise en oeuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère* 2011.Thèse de l'Université de Limoges (France).
- [90] Chitour C.E. (2004). Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquidesolide. Tome 2, O.P.U (Alger).
- [91] Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass. mica and platinum, J. Am. Chem. Soc, 40, 1361–1403.
- [92] Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, 38, 2221–2295.
- [93] Freundlich H.M.F. (1926). Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK.

## Références bibliographique

- [94] Freundlich H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- [95] Temkin M.I., and Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim, URSS*, 12, 327–356.
- [96] Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S. and Yi J. (2004). Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a tinplating method. *Environ. Sci. Technol.* 38, 924–931.
- [97] Aharoni C. and Ungarish M. (1977). Kinetics of activated chemisorptions. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society—Faraday Transactions*, 73, 456–464.
- [98] Ho Y. S. and McKay G. (1999). Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 5(4), 409-417.
- [99] Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, Band 24 (4), 1–39.
- [100] Ho Y.S. and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735–742.
- [101] Malkoc E. (2006). Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 899–908.
- [102] Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073–1081.
- [103] Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A. (2009). Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74, 260–265.
- [104] Al-Anber Z.A. and Abu Dayeh Matouq M. (2008). Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 194–201.
- [105] Norhafizah binti A. H, Nurul Aimi binti .R and Wong Chee S. Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Papaya Seed. *Asian Transactions on Engineering (Volume 01 Issue 05, 49-55)*.

## Références bibliographique

[106]Romero-González J., Peralta-Videa J.R., Rodríguez E., Delgado M. and GardeaTorresdey J.L. (2006). Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.*, 97 (1), 178–182.

## APPENDICE A

### PRODUITS ET APPAREILLAGE

#### I. Produits

- Acide humique (Aldrich)
- Bleu de méthylène (Merck)
- Acide chlorhydrique HCl (37%) (Honeywell Fluka™)
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Panreac).

#### II. Appareillage

- Étuve ventilée (MLW WS 100 Lab Oven)
- Étuve de séchage (Mettler Lab Oven)
- Balance analytique (OHAUS - Adventurer Analytical AX324)
- Tamiseur de laboratoire (RETSCH TAMISEUSE AS 400 CONTROL)
- pH mètre (HANNA instruments hi 2210 pH meter)
- Secoueur (WiseCube© digital shaking incubator top-door orbital motion WIS-10)
- Papier filtre (Porafil MACHEREY-NAGEL membrane filter d=0,45µm)
- Pompe à vide (ZSE Praha ez mohelnice Pump)
- Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (IRTF) (**SHIMADZU**, type **FTIR 8900**)
- Spectromètre de fluorescence X (**PANalytical**, modèle **Epsilon 3-XL**)
- Spectroscopie UV- Visible .....



Appareil de type SHIMADZU FTIR 8900

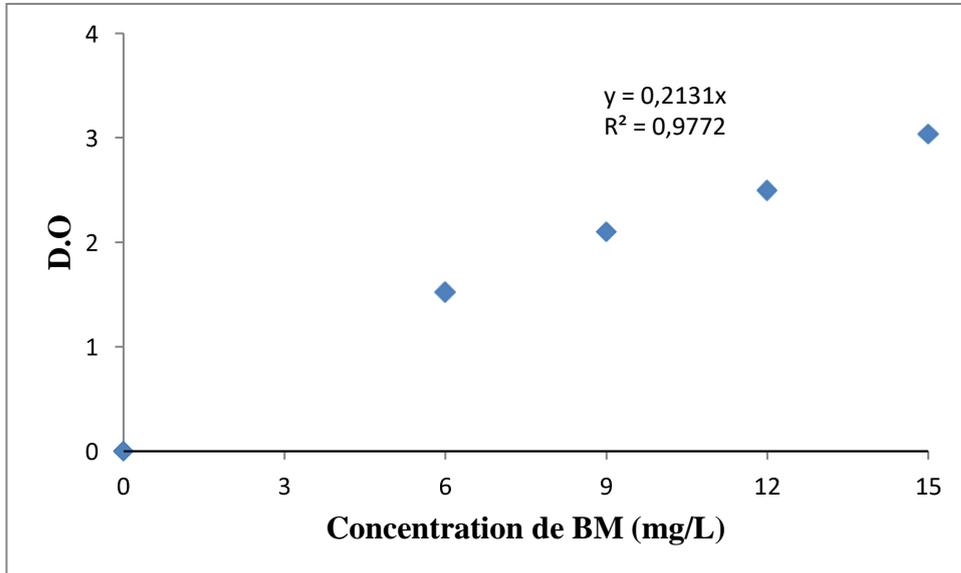


Dispositif expérimentale de la (EDXRF)

## APPENDICE B

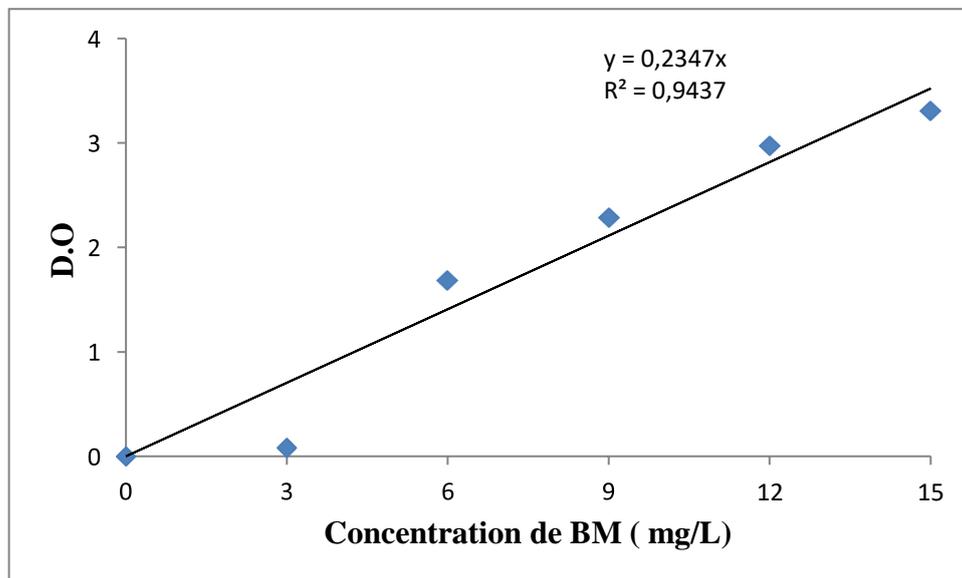
### COURBES D'ETALONNAGE DU BLEU DE METHYLENE A DIFFERENTS pH

**\*pH=2.5 :**



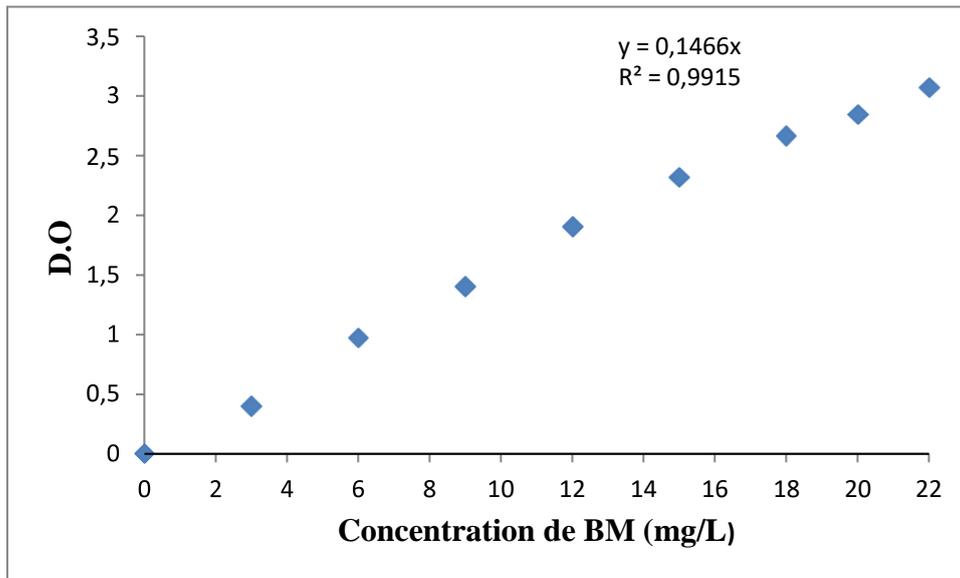
Courbe d'étalonnage de BM à pH=2.5

**\*pH=4.0**



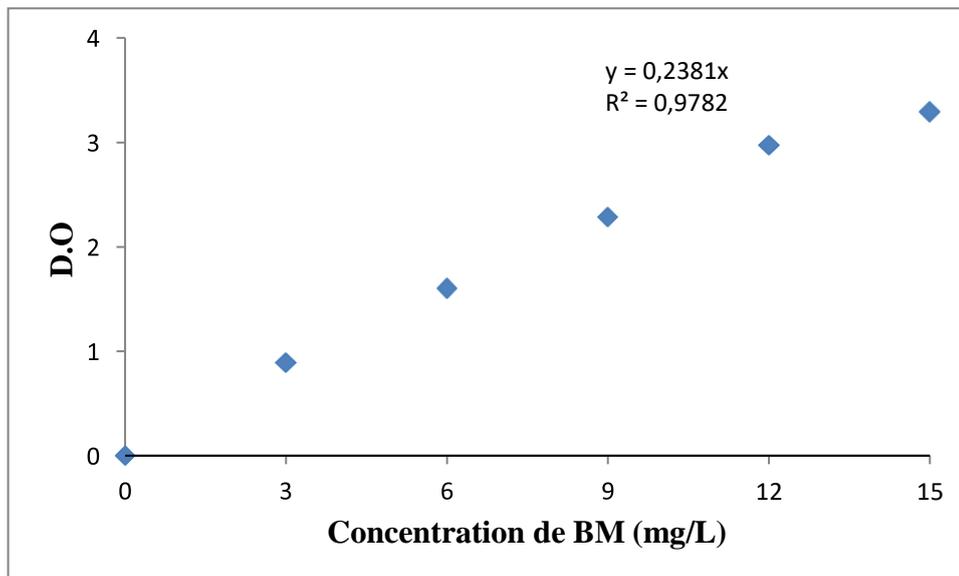
Courbe d'étalonnage de BM à pH=4

**\*pH=6.5**



**Courbe d'étalonnage de BM à pH=6.5**

**\*pH=8.0**

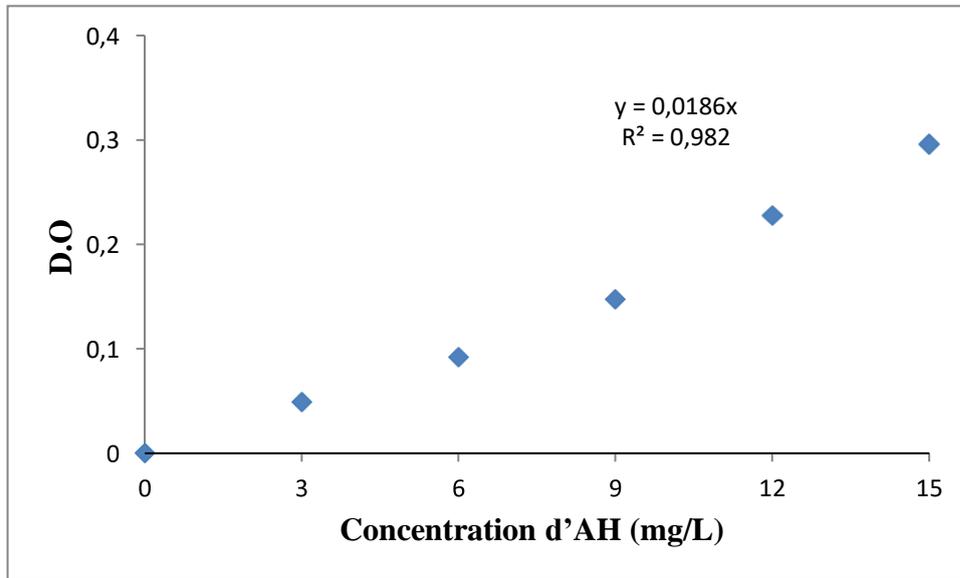


**Courbe d'étalonnage de BM à pH=8.0**

## APPENDICE C

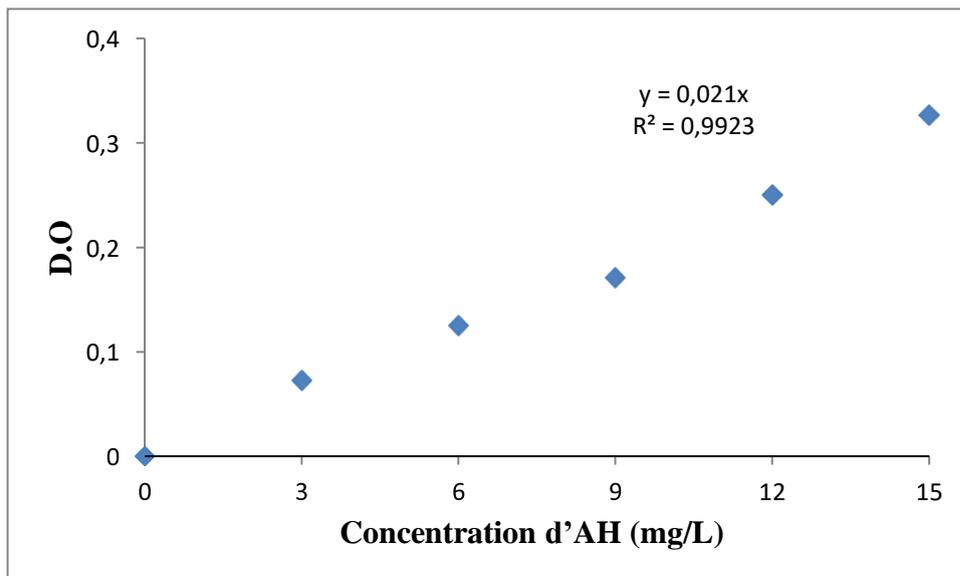
### COURBES D'ETALONNAGE DE L'ACIDE HUMIQUE A DIFFERENTS pH

**\*pH=2.5**



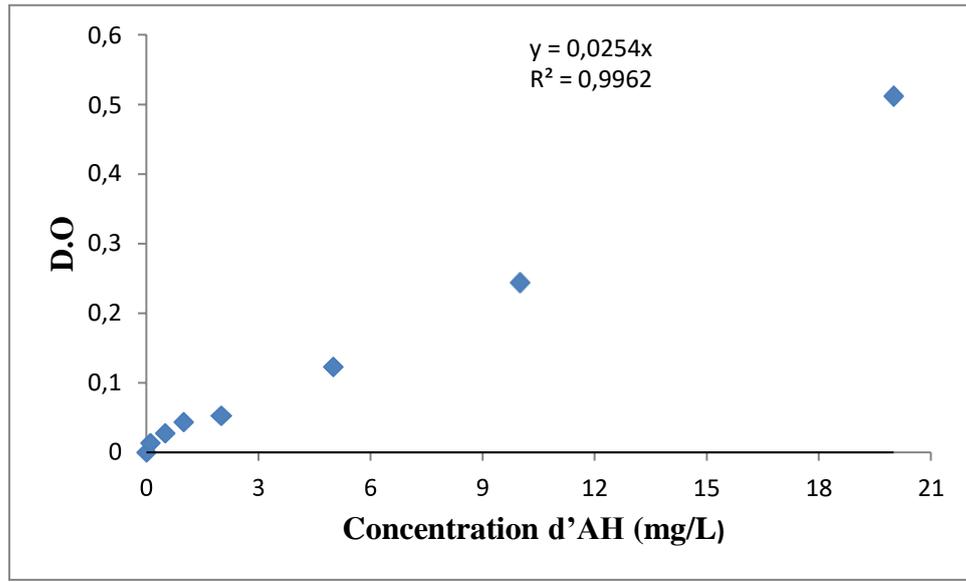
Courbe d'étalonnage d'AH à pH=2.5

**\*pH=4.0**



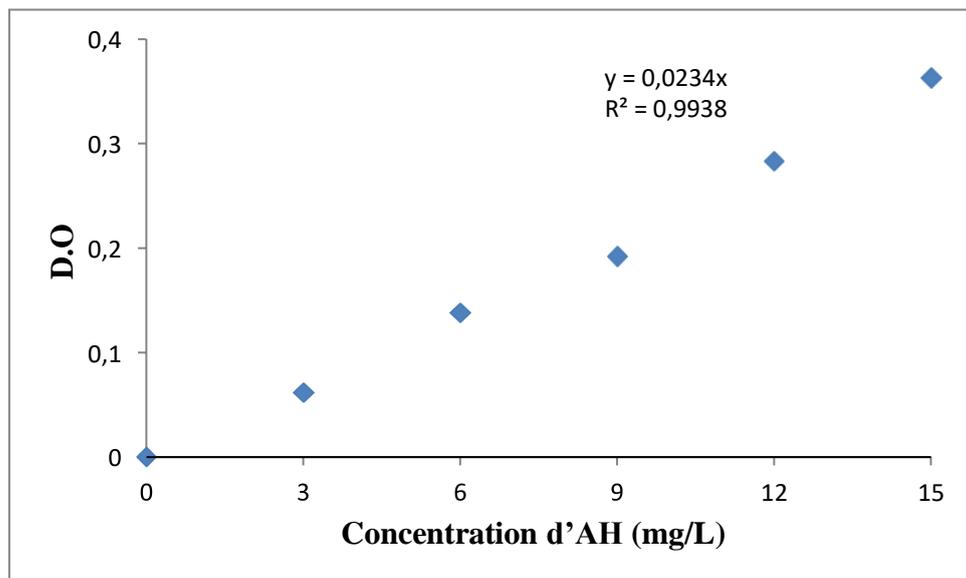
Courbe d'étalonnage d'AH à pH=4.0

**\*pH=6.5**



Courbe d'étalonnage d'AH à pH= 6.5

**\*pH=8.0**



Courbe d'étalonnage d'AH à pH=8.0