



**DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR
CHARBON ACTIF DE LIGNINE
FONCTIONNALISE AUX OXYDES DE
MANGANESE**

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU
MASTER EN INGENIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION : EAU ET ASSAINISSEMENT

Présenté et soutenu publiquement le 26 Octobre 2016 par

Hamsou IRO MOUSTAPHA

Travaux dirigés par : Dr Igor OUEDRAOGO

Enseignant-chercheur à 2iE / Laboratoire de Biomasse, d'Énergie et de Biocarburant (LBEB)

Et supervisés par

Pr. Yvonne L. BONZI/COULIBALY

Université Ouaga I Pr. Joseph KI-ZERBO

Jury d'évaluation du stage :

Président : **Dr.Yohann RICHARDSON**

Membres et correcteurs : **Dr Franck LALANNE**

Dr Igor OUEDRAOGO

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

- Mon défunt père **feu IRO MOUSTAPHA** qui nous a quittés bien vite et qui j'en suis sûre, aurait été content de lire ce mémoire, ce travail t'est dédié en particulier

- A ma chère maman **Madame IRO née Habi Hassan** qui toute sa vie s'est sacrifiée pour voir ses enfants réussir, reçois ma profonde admiration et ma gratitude éternelle

- A mes grandes sœurs **Aïda, Amina** et **Haoua** auprès desquelles je trouve amour, protection, conseil, et chaleur familiale ; vous faites ma force

- A tous mes amis du 2iE qui ont rendu mon séjour au Burkina agréable

- A tous ceux qui ont pensé à moi dans leurs prières

Soyez éternellement bénis !!!!!!!

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire biomasse énergie et biocarburants (LBEB) de l'institut international de l'eau et de l'environnement (2iE).

Je tiens à remercier tout particulièrement :

- L'ambassade du Danemark au Niger, qui à travers le programme PASEHA 2, m'a permis de poursuivre mes études au 2iE ; mes remerciements vont particulièrement à M. Martin **AIGLE** et M. Arnaud **LESCURE** qui ont suivi de près ma formation.
- Le **Dr Sayon Sadio SIDIBE**, chef du laboratoire LBEB qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire pour effectuer mon stage
- Mon encadreur **Dr Igor OUEDRAOGO** pour sa disponibilité, ses conseils et le regard scientifique qu'il a porté sur ce travail tout au long de mon stage
- Le **Pr. Yvonne BONZI/COULIBALY** de l'université de Ouagadougou pour la supervision de ce travail
- L'ingénieur de recherche **M. Natty Nattoye KPAI** pour sa disponibilité et son soutien
- Le technicien du laboratoire **M. Amour Odilon CHANGOTADE**, pour sa disponibilité et son aide précieuse dans la réalisation des manipulations
- **M. Severin Tanoh** et **M. Eric Serges NOUMI** qui m'ont aidée pour la réalisation des analyses thermogravimétriques
- Mes collègues stagiaires en particulier ma sœur et amie **Fati SEYDOU BOUKARI** et mon grand frère **M. désiré BAMOUNI** ; avec lesquels nous avons surmonté les difficultés de l'expérimentation
- Les doctorants du laboratoire, que je ne pourrais pas tous citer ici, pour leur gentillesse et leurs conseils.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

RESUME

Les industries textiles génèrent d'énormes quantités de substances chimiques généralement non biodégradables, tels que les colorants qui s'avèrent difficiles à éliminer. Parmi les techniques mises en œuvre pour l'élimination des colorants rejetés, l'oxydation en milieu aqueux représente une alternative fiable et efficace.

Ce présent travail vise à étudier les conditions optimales de dégradation du bleu de méthylène, colorant réfractaire largement utilisé dans l'industrie textile, par un catalyseur à base d'oxyde de manganèse et de charbon actif de lignine. Le catalyseur a été synthétisé par réduction du permanganate de potassium en présence de lignine en solution suivi d'une gamme de pyrolyse. Plusieurs charbons ont été préparés (de 500°C à 800°C) et testés suivant différentes conditions en vue de déterminer l'influence de la température de pyrolyse, du pH et de la concentration de la solution de bleu de méthylène ainsi que le temps de réaction. Les résultats obtenus montrent que le charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse, élaboré à 700°C révèle les meilleures performances de décoloration d'une solution de bleu de méthylène de 10 mg/L avec un abattement de 99,52 % au bout de 12 minutes de réaction, à température ambiante et pH non modifié. L'étude cinétique montre que la réaction de dégradation est de pseudo premier ordre pour toutes les concentrations étudiées. Par ailleurs l'évolution des bandes spectrales du BM en fin de traitement montre qu'il y a eu une minéralisation de ce polluant. De plus le catalyseur a un bon potentiel de réutilisation, ce qui le rend intéressant à utiliser pour des applications industrielles.

Mots-clés : Bleu de méthylène, Charbon actif, Lignine, Oxydes de manganèse

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

ABSTRACT

Textile industries generate large amounts of non- biodegradable chemicals, such as dyes that are difficult to eliminate. Among the techniques used for the removal of dyes, catalytic oxidation in an aqueous medium is a reliable and efficient alternative. The present work aims to study the optimum conditions for methylene blue degradation, refractory dye widely used in the textile industry, by a catalyst with manganese oxide and lignin-activated carbon. The catalyst was synthesized by reduction of potassium permanganate in presence of lignin in solution followed by pyrolysis range. Several lignin-activated carbons were prepared (500 ° C to 800 ° C) and tested following different conditions to determine the influence of the pyrolysis temperature, pH, the concentration of the methylene blue solution and the time of reaction. The results show that the lignin activated carbon functionalized with manganese oxides, developed at 700 ° C shows the best discoloration performance of a 10 mg / L methylene blue's solution with a yield of 99.52%, after 12 minutes of reaction at ambient temperature and unmodified pH. The kinetic study shows that the degradation reaction is pseudo first order for all the concentrations studied. Furthermore the evolution of methylene blue's spectral bands after treatment shows that there has been a mineralization of this pollutant. In addition the catalyst has a good reuse potential, which makes it interesting for use in industrial applications.

Keywords: Methylene Blue, Activated carbon, Lignin, Manganese oxides

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

LISTE DES ABREVIATIONS

BM : bleu de méthylène

CA : charbon actif

CL : charbon actif de lignine

CL-MnOx : charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèses

KMnO₄ : permanganate de potassium

OVH : oxydation par voie humide

min : minutes

MnOx : oxydes de manganèse

nm : nano mètre

POA : procédé d'oxydation avancé

UV : ultra-violet

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Table des matières

DEDICACES.....	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME.....	iii
ABSTRACT	iv
LISTE DES ABREVIATIONS	v
LISTES DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX	ix
INTRODUCTION.....	1
I.SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1 Généralités sur les colorants	3
I.1.1 Définition et structure	3
I.2 Classification et utilisation des colorants:.....	3
I.3 Toxicité des colorants dans l'industrie textile.....	4
I.4 Colorant étudié : Le bleu de méthylène	5
I.5 Traitement des effluents des industries textiles.....	6
I.5.1 Méthodes biologiques :	6
I.5.2 Les traitements physiques	7
I.5.3 Les traitements chimiques : Les procédés d'oxydations avancés	8
I.5.4 Les procédés hybrides de traitement	11
II : MATERIEL ET METHODES	18
II.1 Matériel utilisé.....	18
II.1.1 Matériel chimique.....	18
II.2 Biomasse utilisée : La coque d'arachide.....	18
II.2 Méthodes.....	19
II.2.1 Préparation des charbons de lignine fonctionnalisés aux oxydes de manganèse.....	19
II.2.2 Caractérisation des coques d'arachides, de la lignine de coques d'arachides et de la lignine de coques d'arachide imprégnée.	21
II.2.3 Test de décoloration.....	23
II.3 Techniques analytiques.....	25
II.3.1 Détermination de la concentration de BM par spectrométrie d'absorption moléculaire : ...	25
II.3.2 Etude de la dégradation du BM en solution.....	27
III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	28

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

III.1 Caractérisation des différentes biomasses.....	28
III.1.1 Analyse immédiate : taux d'humidité et teneurs en cendres	28
III.1.2 Analyse thermogravimétrique ATG	28
III.1.3 Rendement.....	30
III.2 Performance catalytique des différents charbons	30
III.2.1 influence de la température de pyrolyse sur l'efficacité des différents charbons	31
III.2.2 Comparaison entre un charbon fonctionnalisé et un charbon non fonctionnalisé	32
III.2.3 Evolution spectrale du BM en procédé d'oxydation par le CL 700-MnOx.....	33
III.2.4 Cinétique de décoloration du BM.....	37
III.3 Réutilisation du catalyseur	42
CONCLUSION	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44
ANNEXE	I

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

LISTES DES FIGURES

FIGURE 1:BLEU DE METHYLE: A)REPRESENTATION MOLECULAIRE B) POUDRE DE BLEU DE METHYLENE	5
FIGURE 2:METHODES DE GENERATION DU RADICAL HYDROXYLE.....	9
FIGURE 3: MONOMERES DE LA LIGNINE	15
FIGURE 4: ETAPES D'OBTENTION DE LA LIGNINE.....	20
FIGURE 5: LIGNINE IMPREGNEE DANS UNE SOLUTION DE KMNO ₄ A 0,05 M.....	20
FIGURE 6:LIGNINE IMPREGNEE A) AVANT PYROLYSE B) APRES PYROLYSE.....	21
FIGURE 7:TEST DE BATCH.....	25
FIGURE 8:COURBE D'ETALONNAGE DE LA SOLUTION DE BM A 665 NM	27
FIGURE 9: THERMOGRAMMES TG ET DTG DES COQUES D'ARACHIDES LAVEES ET DE LA LIGNINE DE COQUES D'ARACHIDE	29
FIGURE 10: THERMOGRAMMES DE LA LIGNINE IMPREGNEE.....	30
FIGURE 11: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE SUR LA PERFORMANCE DES DIFFERENTS CA.....	31
FIGURE 12: COMPARAISON ENTRE UN CHARBON FONCTIONNALISE ET UN CHARBON NON FONCTIONNALISE.....	32
FIGURE 13:EVOLUTION SPECTRALE DU BM EN PROCEDE D'OXYDATION CATALYTIQUE	34
FIGURE 14:POSSIBLES DECOMPOSITIONS DU BLEU DE METHYLENE PAR LE MNO ₂ (ZHAO ET AL., 2013)	35
FIGURE 15: EFFET DU PH SUR LA DECOLORATION DU BM A UNE CONCENTRATION DE 10 PPM	36
FIGURE 16: DECOLORATION DU BM A 10 MG/L PAR LE CL700-MNOX	37
FIGURE 17: DECOLORATION DU BM A 20 MG/L PAR LE CL700-MNOX	37
FIGURE 18: DECOLORATION DU BM A 50 MG/L PAR LE CL700-MNOX	38
FIGURE 19:DECOLORATION DU BM A 10 MG/L AU COURS DU TEMPS.....	39
FIGURE 20: INFLUENCE DE LA QUANTITE DU CATALYSEUR	39
FIGURE 21:REUTILISATION DU MATERIAU	42

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I: PRINCIPAUX GROUPES CHROMOPHORES ET AUXOCHROMES, CLASSES PAR INTENSITE CROISSANTE (MANSOUR ET AL., 2011).	3
TABLEAU II: POUVOIR CALORIFIQUE MASSIQUE DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE.....	16
TABLEAU III: PRINCIPAUX REACTIFS UTILISES	18
TABLEAU IV: CARACTERISATION DES DIFFERENTES BIOMASSES	28
TABLEAU V: RENDEMENT OBTENUS APRES PYROLYSE	30
TABLEAU VI: CONCENTRATION DES IONS SULFATES ET NITRATES APRES TRAITEMENT	35
TABLEAU VII: DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION	41
TABLEAU VIII: LES RESULTATS COMPARATIFS D'ELIMINATION DU BM PAR DIVERS CATALYSEURS	41

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

INTRODUCTION

L'eau, une composante essentielle et importante des écosystèmes, joue un rôle vital dans notre vie quotidienne. Cependant, on assiste de nos jours à un épuisement croissant de la ressource en eau douce, dû principalement à une forte croissance démographique mais aussi à la mauvaise gestion de la ressource hydrique. Les activités industrielles, par les polluants qu'ils rejettent engendrent une pression accrue sur les réserves en eau douce. Des industries aussi diverses que la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent à chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques (Helali, 2012). Parmi les industries les plus polluantes on peut citer celle du textile. L'industrie textile est considérée comme un des secteurs d'activités industrielles utilisant le plus d'eau et des composés chimiques complexes durant les processus de fabrication (Verma et al., 2012). Avec une consommation mondiale en eau estimée à plus de 4 milliards de m³/an, ces industries utilisent parallèlement une très grande quantité de colorants dont la production mondiale est estimée à 800 000 tonnes/an (Mansour et al., 2011). Ces industries polluent très fortement l'environnement puisque plus de 10 % des colorants utilisés se retrouvent dans les effluents (Liu et al., 2015). Or les colorants même à faible dose sont susceptibles de provoquer des effets néfastes sur l'environnement.

Par conséquent, il est nécessaire de traiter ces effluents avant le rejet dans la nature. A cet effet, divers modes de traitement des effluents existent : il s'agit des méthodes biologiques, chimiques et physiques.

Les méthodes de traitement biologiques sont les plus utilisées pour le traitement des eaux usées. Mais, celles-ci demeurent le plus souvent inefficaces pour la majorité des colorants qui sont non biodégradables et toxiques pour les microorganismes mis en jeu dans les réactions (Lin et al., 2016) . Ainsi, des procédés chimiques sont utilisés pour éliminer plus efficacement les colorants notamment ceux faisant recours à l'oxydation par les oxydes de fer, de titane, de manganèse...

Il est bien connu que les oxydes de manganèse sont fréquemment utilisés comme catalyseur des réactions d'oxydation des colorants (Zhao et al., 2013) d'où, un intérêt accru pour ces nano particules. Cependant, l'inconvénient de l'utilisation des nano particules d'oxydes de manganèse est la difficulté à les récupérer de l'effluent traité. Pour surmonter cette difficulté, les nanoparticules sont supportées sur des matériaux organiques, inorganiques et composites

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

qui offrent une stabilité chimique et une meilleure répartition des oxydes de manganèse en milieu aqueux (Ouédraogo et al., 2016).

Le charbon actif se présente comme un support idéal au vu de ses propriétés physiques et chimiques notamment sa surface spécifique permettant une meilleure répartition du catalyseur. Il est généralement obtenu par carbonisation de divers résidus lignocellulosiques dont la lignine qui est un excellent précurseur (Carrott and Carrott, 2007), réduisant ainsi son coût de production par rapport à d'autres supports comme la zéolite, ou le graphène (Lin et al., 2016; Qu et al., 2014; Zhao et al., 2013). Les charbons actifs fonctionnalisés sont obtenus par réduction du permanganate de potassium KMnO_4 en présence de la lignine en milieu aqueux suivi d'une étape de pyrolyse. Les oxydes de manganèse formés à la suite de l'imprégnation jouent un double rôle : celui d'agent activant pour le charbon actif et de catalyseur pour l'oxydation du bleu de méthylène. Ainsi, des nouveaux matériaux tels que les charbons actifs de lignine fonctionnalisés aux oxydes de manganèse pourraient s'avérer très intéressants pour la dégradation d'effluents textiles. L'objectif général de cette étude sera de déterminer les conditions optimales de dégradation de bleu de méthylène (BM) en solution synthétique par charbon actif fonctionnalisé en vue d'une application à la dépollution d'un effluent réel. De manière spécifique, il s'agira :

- ❖ Préparer différents charbons actifs de lignine, fonctionnalisés aux oxydes de manganèses
- ❖ Etudier à l'échelle de laboratoire l'efficacité catalytique des oxydes de manganèses dans la dégradation du BM en milieu aqueux.

Pour faciliter la compréhension de ce document il sera structuré en trois grandes parties : de premier abord il s'agira de faire un état de l'art autour des colorants et des méthodes des traitements de ces derniers, ensuite la deuxième partie abordera les matériels et méthodes utilisés dans le cadre de cette étude et enfin en dernière partie il sera question de présenter les résultats découlant de la méthodologie appliquée et les discussions pouvant en ressortir.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur les colorants

I.1.1 Définition et structure

On appelle colorant toute substance naturelle ou synthétique (pouvant être colorée ou non) qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (matière textile par exemple) se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur (De Reguardati and Barthe, 2012).

En général, ce sont les composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes. Le chromophore désigne le groupement d'atomes (généralement à doubles liaisons chimiques) au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible (de 380 à 750 nm). Un auxochrome se définit par un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore ou modifier l'intensité de l'absorption. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.

Tableau I: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Mansour et al., 2011).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2 Classification et utilisation des colorants:

On distingue deux modes de classification des colorants : selon la nature chimique et selon leurs modes de fixation aux différents substrats (fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques...). La classification chimique se base essentiellement sur la nature du chromophore. Ainsi selon cette classification, il existe une grande variété de colorants dont

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

ceux les plus utilisées dans l'industrie textile sont les colorants azoïques, anthraquinoniques et les phtalocyanines. Selon la classification basée sur l'utilisation des colorants (classification tinctorale), les colorants sont définis selon leurs groupes auxochromes. On distingue dans ce groupe les colorants basiques, acides, de cuves, directs, à mordant.

Les colorants sont employés dans divers domaines : l'alimentation, la biologie, la chimie, la teinturerie. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan des applications, représentant plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, qui est de 800 000 tonnes/an. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants (Mansour et al., 2011)

I.3 Toxicité des colorants dans l'industrie textile.

Les industries textiles, plastiques, papetières, alimentaires ou celles du cuir utilisent des colorants afin de colorer leurs produits et parallèlement utilisent une grande quantité d'eau dans leur process (Rafatullah et al., 2010).

Au cours du processus de fabrication de la matière textile, les colorants se retrouvent dans les effluents rejetés parce qu'ils sont très solubles dans l'eau. De ce fait environ 10% de colorants est perdu dans le processus de coloration des textiles. Les rejets d'eaux chargées en colorants ont des effets néfastes sur l'équilibre de l'écosystème et la santé humaine. Plusieurs dangers émanent du rejet des colorants. Les dangers évidents suivant peuvent survenir :

- ❖ **L'eutrophisation** : il est dû à un enrichissement du milieu aquatique en nutriments (azote et phosphate). L'action des microorganismes sur les colorants peut conduire à la libération de ces nutriments
- ❖ **La sous oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. De ce fait le processus d'oxygénation du milieu s'arrête.
- ❖ **Couleur, turbidité, odeur** : En dehors de l'aspect inesthétique qu'ils engendrent à travers l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.
- ❖ La bioaccumulation dans les tissus des organismes vivants

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

De plus, selon Mansour, et al. (2011) , les effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes des colorants apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Ainsi des cancers de la vessie, de la peau, des dermatites, des irritations peuvent apparaître chez les sujets exposés (Daniela, 2012).

I.4 Colorant étudié : Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthionium (figure 1.a) colorant organique synthétique, appartient à la famille des colorants cationiques aziniques (thiazine). Son appellation UICPA est chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ avec une masse molaire de $319,852 \pm 0,022$ g/mol. C'est un colorant qui est facilement soluble dans l'eau avec une constante de solubilité (S) de 50g/L à 20°C, mais moins soluble dans l'acide avec une constante de 10g/L dans l'éthanol à 20°C. Il se présente sous la forme d'une poudre de cristaux vert foncé (figure 1.b). Le bleu de méthylène est souvent utilisé comme modèle de colorant du fait de sa grande stabilité, ce qui fait sa grande persistance dans l'environnement. Ce polluant est également dangereux du fait des effets qu'il provoque. Le bleu de méthylène est considéré comme un polluant dangereux à cause de sa toxicité, même à faible concentration (Satapathy et al., 2011). Il peut causer des dommages aux hommes et aux animaux avec des symptômes comme les brûlures aux yeux par contact direct, des difficultés respiratoires en cas d'inhalation, et aussi des nausées, des vomissements, des troubles mentaux en cas d'ingestion (Franca et al., 2009).

Le bleu de méthylène est un colorant très répandu dans les industries du papier, celle du cuir, les industries alimentaires mais aussi et surtout dans les industries textiles pour la coloration du coton et la de la soie (Satapathy et al., 2011; Zhang et al., 2011).

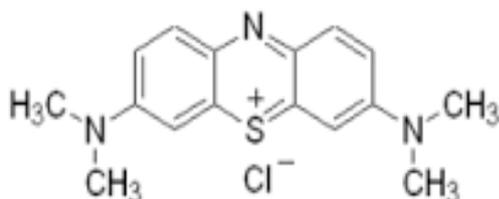


Figure 1: Bleu de méthyle: a) Représentation moléculaire b) Poudre de bleu de méthylène

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

I.5 Traitement des effluents des industries textiles

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Plusieurs types de colorants se retrouvent dans les eaux rejetées par les industries du fait du degré de fixation des colorants aux différentes fibres textiles (Annexe I)

Comme la majorité des colorants présentent une toxicité avérée ; leur réduction voire leur élimination s'avère nécessaire dans les eaux usées rejetées. Ainsi plusieurs méthodes de traitement des composés organiques tels que les colorants existent. Ces méthodes sont bien maîtrisées en laboratoire et appliquées à grande échelle industrielle. Elles incluent les méthodes biologiques, chimiques et physiques. Les paragraphes qui suivent vont donner la description de ces méthodes, leurs principaux avantages mais aussi leurs limites.

I.5.1 Méthodes biologiques :

Les traitements biologiques sont des méthodes qui sont basées sur le pouvoir épurateur de la nature pour la décontamination des eaux, des sols, de l'air par les bactéries qui sont à même de dégrader la matière organique.

Les méthodes biologiques sont basées sur deux voies de dégradation :

La voie anaérobie où les microorganismes dégradent les polluants en absence d'oxygène. Ainsi certains types de colorants contenus dans les rejets des effluents, comme les colorants azoïques (Pearce et al., 2003) peuvent être dégradés par ce processus

La voie aérobie où les polluants sont dégradés en présence d'oxygène.

Cette méthode permettrait aussi d'éliminer un certain nombre de colorants azoïques par azoréduction qui est un clivage de la double liaison $N = N$, entraînant une destruction subséquente des groupes chromophores mais pas une minéralisation du polluant (Mansour et al., 2011). Toutefois, les méthodes de traitement par voie biologiques ne sont souvent pas adaptées à la dépollution des effluents textiles du fait de la persistance de la plupart des colorants textiles ou encore de leur toxicité pour certains microorganismes.

En outre, les polluants par cette méthode ne sont pas minéralisés le plus souvent, il y a juste un transfert de pollution vers les boues qui sont difficiles à gérer par la suite.

Ainsi, pour améliorer l'efficacité de cette méthode, elle est souvent utilisée en combinaison avec d'autres méthodes de traitement.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

I.5.2 Les traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissouts (Ayrat, 2009). Les principales méthodes sont :

❖ **Coagulation floculation :**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique (Hammami, 2008).

Le principe de la coagulation floculation est basé sur l'utilisation d'un agent coagulant pour former des floes plus volumineux qui seront ensuite facilement décantables par l'ajout d'un floculant. Le principal avantage de ce procédé est l'élimination des colorants sans formation de composés aromatiques nocifs et toxiques. Le principal inconvénient des procédés de coagulation / floculation est la production de boues, donc déplacement de la pollution. Ces boues peuvent être lavées en vue de régénérer les colorants mais cela demanderait un coût supplémentaire de traitement.

❖ **Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques (Taylor and Jacobs, 1996). cependant l'osmose inverse est celle la plus utilisée (Calabro et al., 1990).

La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" (Van der Bruggen et al., 2003). Le principal inconvénient de cette méthode réside dans son coût onéreux.

❖ **L'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables des fluides (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- Adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals : L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide. Généralement, La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface. Cependant si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices
- Adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée. : elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée ($\Delta H = - 3500$ kcal/mol). Le processus est beaucoup moins réversible, souvent irréversible.

L'adsorption physique paraît donc beaucoup plus intéressante que l'adsorption chimique en traitement des eaux. Plusieurs matériaux sont utilisés comme adsorbant : (i) les adsorbants carbonés comme le charbon actif et la graphite qui ont des propriétés hydrophobes et apolaires, (ii) les adsorbants oxygénés comme l'alumine activée, le gel de silice et les zéolithes ayant des propriétés hydrophiles et polaires, (iii) les adsorbants polymères qui sont souvent des polymères styréniques réticulés, et qui ont des fonctions polaires et apolaires dans une matrice polymère.

I.5.3 Les traitements chimiques : Les procédés d'oxydations avancés

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, qui ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants (Hammami, 2008).

Le principe de cette méthode est basé sur la génération dans le milieu d'entités très réactives et oxydantes, qui sont les radicaux hydroxyles OH^\cdot (Banerjee et al., 2007). En effet, le radical

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

OH ($E^\circ = 2,8$ V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77$ V/ESH à 25 °C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07$ V/ESH à 25 °C) (Hammami, 2008). L'avantage du radical hydroxyle est que c'est un composé relativement non sélectif, il réagit rapidement avec la plupart des composés organiques. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure 2.

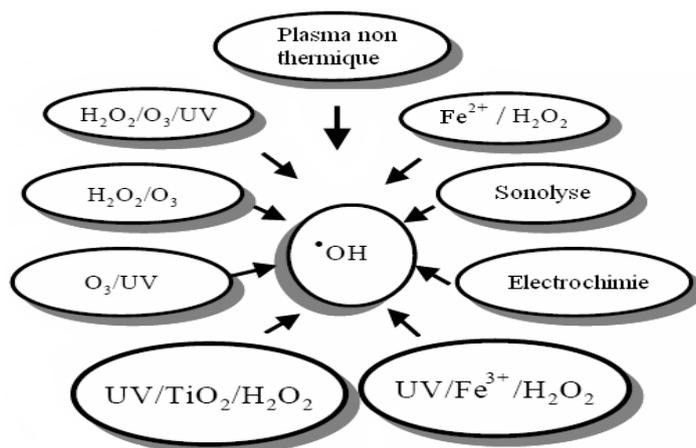
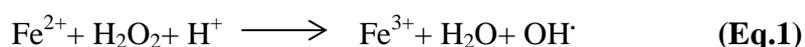


Figure 2: Méthodes de génération du radical hydroxyle

Les procédés d'oxydation avancée les plus couramment utilisés en traitement des eaux sont :

❖ Le procédé Fenton :

C'est un procédé d'oxydation très simple, basé sur la génération des radicaux hydroxyles OH \cdot à partir du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et du fer ferreux Fe^{2+} , représentée par l'équation 1.



Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} , nommée « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les pesticides, les aromatiques polycycliques et les colorants, en particulier les colorants azoïques (Benitez et al., 2001).

Cependant le procédé fenton présente des inconvénients car du fait de l'homogénéité du catalyseur ajouté sous forme de sel de fer, celui-ci ne peut être retenu dans le processus ; provoquant ainsi une pollution supplémentaire de l'eau (Barbusiński and Majewski, 2003). De plus, dans la réaction de fenton classique il y a un manque de régénération du catalyseur, ce qui demanderait un coût pour approvisionner continuellement le milieu en réactif. Une alternative au procédé fenton classique est l'électro fenton où les catalyseurs sont générés in-situ, mais cela demande des coûts supplémentaires imputables à l'énergie électrique.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

❖ L'ozonation et la peroxylation

L'ozonation est un traitement chimique par oxydation. Ce procédé a l'avantage de permettre des actions complémentaires dans la destruction d'un grand nombre de micropolluants et dans l'amélioration des goûts, des odeurs et dans la destruction des couleurs.¹ L'ozonation permet de décolorer les rejets contenant les colorants réactifs, basiques, acides et directs, mais les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer (Solozhenko et al., 1995). L'ozone doit être produit in situ à cause de sa grande instabilité. Strickland et Perkins (1995) rapportent que l'ozone ne dure que 20 minutes dans l'eau avant de se décomposer. L'inconvénient principal du traitement par ozonation est la génération des sous-produits qui peuvent avoir des propriétés toxiques et cancérigènes (Ulson et al., 2010). En outre, bien que le pouvoir oxydant de l'ozone soit élevé, une minéralisation complète des colorants est souvent difficile.

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production du radical hydroxyle : il s'agit de la peroxylation. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxylation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Helali, 2012).



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre l'ozone O_3 le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Guivarch, 2004). Ce procédé, tout comme le procédé d'ozonation ; est affecté par de nombreux paramètres tels que la température, le pH, le type de polluant ainsi que la faible solubilité de O_3 dans l'eau (Hernandez et al., 2002).

❖ L'oxydation par voie humide et l'oxydation catalytique par voie humide

L'oxydation par voie humide (OVH) est un procédé de choix pour le traitement d'effluents trop toxiques et/ou trop concentrés pour les microorganismes utilisés lors des traitements biologiques et trop peu chargés en matière organique pour être valorisés par incinération. Ce procédé consiste à éliminer (totalement ou partiellement) les composés organiques en phase liquide par oxydation complète ou quasi complète en utilisant un gaz oxydant tel que l'oxygène (l'air). Cependant, l'OVH peut être catalysée. L'ajout d'un catalyseur adéquat permet d'abaisser les températures et les pressions de travail tout en rendant le procédé plus

¹ http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich10_3.htm

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

sélectif en CO_2 (minéralisation totale) et N_2 dans le cas des molécules azotées. Il est toutefois important que ce catalyseur soit stable dans les conditions de réaction.

Afin d'éviter de coûteuses et délicates étapes de séparation du catalyseur de l'effluent à traiter, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes, séparables par simple filtration, est préférée à l'utilisation des catalyseurs homogènes (Schmit, 2014).

I.5.4 Les procédés hybrides de traitement

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients.

Selon Hai et al. (2007), les traitements hybrides utilisés pour l'élimination des colorants concernent les associations entre les procédés chimiques, physiques et biologiques entre eux. Mais de plus en plus, des nouveaux matériaux combinant les avantages de deux procédés sont élaborés pour traiter les eaux usées de manière plus efficace.

❖ Les matériaux à base de charbon actif

Plusieurs matériaux catalytiques sont élaborés avec le charbon actif pour dépolluer divers types de polluants en ayant l'avantage de pouvoir immobiliser le catalyseur sur le support solide qui est le charbon actif et dans certains cas pouvoir régénérer facilement l'adsorbant au vu de la minéralisation du polluant. Les applications les plus répandues sont :

- 1) Les matériaux de type CA/ TiO_2 /UV
- 2) Les matériaux de type CA/ FeOx
- 3) Les matériaux de type CA/MnOx

Le procédé utilisé dans notre cas est : Adsorption sur charbon actif /Catalyse hétérogène par les oxydes de manganèse.

❖ La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est un type de catalyse dans laquelle le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée. Généralement, le catalyseur

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux². La catalyse hétérogène s'oppose donc à la catalyse homogène, dans laquelle les réactifs se trouvent dans la même phase que le catalyseur. Ces réactions interviennent à l'interface, et font appel à des notions de chimie de surface comme l'adsorption, la désorption, mais aussi les notions de surface spécifique, de porosité. De nombreux catalyseurs ont été rapportés dans la littérature tels que les oxydes de fer, les oxydes de titane, les oxydes de manganèse ; pouvant être sur des supports variés : le charbon actif, la zéolite, les argiles etc. L'oxyde de manganèse est un catalyseur très souvent utilisé en traitement des eaux en raison de sa forte activité et sa stabilité pour plusieurs réactions d'oxydation en voie humide catalytique (Schmit, 2014). C'est l'un des éléments de la grande famille des matériaux poreux à structure variée (Sriskandakumar et al., 2009). Dans la nature, le manganèse possède de nombreux états d'oxydation: +II, +III, +IV et +VII. Les oxydes de manganèse sont parmi les plus forts oxydants naturels dans les sols et les sédiments avec des potentiels d'oxydation compris entre 1,27 et 1,50 V. En outre les oxydes de manganèse possèdent également de pouvoir d'adsorption. Ainsi divers travaux mettent en évidence l'activité des nanoparticules d'oxydes de manganèse dans l'élimination des polluants. Les oxydes de manganèse sont généralement considérés comme les plus importants piègeurs de métaux lourds en solution aqueuse en raison de leur surface relativement élevée et de leur structure microporeuse (Han et al., 2006). De même Ouédraogo et al. (2016) démontrèrent que des modifications chimiques par des oxydes de manganèse pouvaient améliorer les capacités d'adsorption de l'arsenic par les pailles et les balles de riz. Les oxydes de manganèses sont également utilisés comme catalyseur des réactions de dégradation et de minéralisation des colorants dans les eaux usées en ayant des taux d'abattement de plus de 90% (Kannan et al., 2011; Lili et al., 2011; Lin et al., 2016; Zhao et al., 2013) . Cependant l'utilisation des oxydes de manganèses comme catalyseur des réactions pose un problème car ces derniers sont difficilement récupérables de l'effluent en fin de traitement. De plus une réutilisation du catalyseur est quasi impossible du fait de la perte de ces derniers dans les effluents traités. D'où la nécessité de trouver des supports capables de fixer ces oxydes de manganèse, permettant ainsi de les récupérer en fin de traitement. Le support de catalyseur dans notre étude est le charbon actif.

² <http://www.maxicours.com/se/fiche/4/0/402440.html>

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

❖ Le charbon actif

a) Synthèse

Le charbon actif (CA) ou carbone activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. La fabrication du CA passe par deux étapes :

- Une étape de pyrolyse ou de carbonisation consistant à carboniser de la biomasse à haute température. Cette température de pyrolyse dépend généralement de la biomasse à transformer et de la taille des particules en jeu (Ioannidou and Zabaniotou, 2007) . L'étape de pyrolyse permet la formation d'une première porosité par combustion des matières volatiles qui laissent ainsi des pores en se volatilisant.
- Une étape d'activation qui s'opère selon deux voies : la première étant l'activation physique qui consiste à activer le charbon après carbonisation, par un gaz réactant en utilisant soit le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau ou un mélange des deux (Zabaniotou et al., 2004). Selon Molina-Sabio et al. (1996) la température d'activation physique se situe entre 650°C et 900°C. Cette étape a pour but d'augmenter la première porosité créée par l'étape de pyrolyse. Cependant la structure poreuse du charbon actif obtenu peut différer en fonction du gaz oxydant utilisé (Bamba et al., 2009). La deuxième voie d'activation est l'activation chimique. Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue sous gaz inerte mais à des températures relativement faibles (entre 400°C et 600°C) après imprégnation du précurseur par un agent activant basique comme la potasse KOH ou la soude NaOH, ou par des agents acides comme l'acide phosphorique H₃PO₄, des acides de Lewis tel que le ZnCl₂.

b) Applications

Le CA a trois principales applications : il est utilisé comme matériau adsorbant des molécules en phases liquides ou gazeuses en raison de sa forte porosité et de son aire spécifique interne élevée, il est aussi utilisé comme catalyseur de certaines réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) mais aussi comme support de catalyseur. Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...) (Ayrat, 2009).Le

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Le charbon actif est un matériau largement utilisé en traitement des eaux à cause de son efficacité, de sa disponibilité. Toutefois, l'utilisation du charbon actif seul ne permet pas de minéraliser le polluant. Le charbon actif permet juste un transfert de pollution d'une phase vers une autre. Néanmoins la grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal, qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. Ce qui fait du CA un support idéal pour les catalyseurs métalliques, d'où l'intérêt d'utiliser le charbon actif dans notre étude comme support de catalyseur.

Le charbon actif est de plus en plus préparé à partir de certains résidus agricoles, réduisant ainsi son coût de fabrication par rapport au charbon actif commercial, ce qui permettrait aussi de trouver des voies de valorisation pour ces déchets agricoles. Ainsi plusieurs biomasses sont utilisées pour la fabrication du charbon actif, en ayant généralement pour critère la disponibilité dans la zone d'étude et surtout le fait d'être un déchet de l'agriculture ce qui permettrait de minimiser le coût de la matière première. Le précurseur du charbon actif dans notre cas est la lignine qui est généralement obtenue du procédé de fabrication du papier.

❖ La lignine

La lignine est une biomolécule fortement ramifiée à structure aromatique et phénolique (Annexe 2), constituée de monomères de p-coumarols (figure 3). Elle est l'un des principaux composants du bois avec la cellulose et l'hémicellulose. La lignine est présente principalement dans les plantes vasculaires ou les végétaux supérieurs et dans quelques algues. Sa composition varie d'un végétal à un autre ; mais en moyenne la biomasse lignocellulosique est composée de 70-80 % de polysaccharides (cellulose et hémicellulose) et 15-30 % de lignine.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

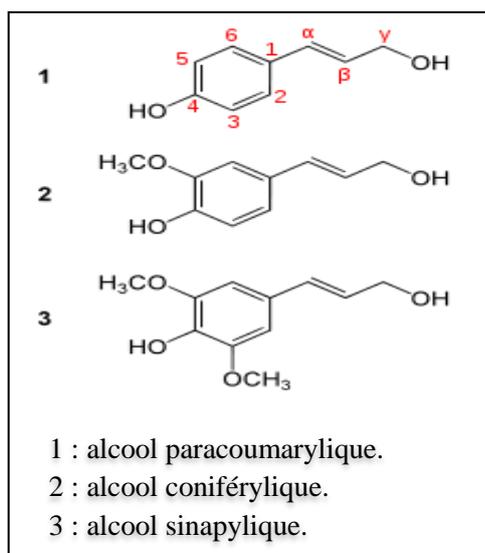


Figure 3: Monomères de la lignine

❖ Intérêt de la lignine comme précurseur de charbon actif

La lignine est la deuxième molécule renouvelable la plus abondante sur terre après la cellulose. Elle constitue le seul groupe de polymères bio-synthétisés à squelette aromatique. Ces polymères sont déposés principalement dans les parois secondaires des cellules, les rendant rigides et imperméables. La lignine protège les polysaccharides de la paroi cellulaire de la dégradation microbienne en leur conférant une résistance à la pourriture.

Avec une production annuelle de lignine de plus 50 millions de tonnes/ an provenant des industries du papier et une utilisation de moins de 10 % de cette lignine, un intérêt accru s'est relevé pour des applications économiques de la lignine et plus récemment comme précurseur pour la fabrication du charbon actif (Carrott and Carrott, 2007). En effet, comme la lignine a une teneur en carbone élevée, un pouvoir calorifique intéressant (le tableau II montre que la lignine est une matrice potentiellement riche en carbone) et une structure moléculaire semblable au charbon bitumineux il devrait être un précurseur idéal à la fabrication du charbon actif et les données qui sont actuellement disponibles confirment que la lignine est un matériau particulièrement intéressant à utiliser (Carrott and Carrott, 2007) .

Selon certains auteurs la lignine serait même responsable de la porosité créée à la surface des charbons actifs puisque la cellulose et l'hémicellulose sont les fractions volatiles de la biomasse au cours de la pyrolyse. De plus la lignine a un pouvoir naturel d'adsorption ce qui laisse croire que cette propriété pourrait s'améliorer avec la pyrolyse.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

La lignine est aussi utilisée comme combustible dans une chaudière afin de produire de la chaleur et de l'électricité. Outre son application à des fins énergétiques, la lignine se voit aujourd'hui ouvrir de nouvelles pistes de valorisation à de plus hautes valeurs ajoutées telles que des applications comme gaz de synthèse, additif dans le secteur de la plasturgie ou comme source de composés aromatiques destinés au secteur chimique (Richel, 2012) .

Tableau II: Pouvoir calorifique massique des différents constituants de la biomasse

Composants	Pouvoir calorifique (MJ/Kg)
Cellulose et hémicellulose	17,46
Lignine	26,63

❖ Principales méthodes d'extraction de la lignine

Les méthodes d'isolation de la lignine décrites dans la littérature sont divisées en celles basées sur l'hydrolyse et la solubilisation de la cellulose et de l'hémicellulose par voie chimique laissant la lignine comme matière insoluble, et celle basée sur la dissolution de la lignine qui sera précipitée par la suite avec un traitement ultérieur. Une autre voie d'extraction de la lignine par conversion thermochimique de la biomasse existe également.

a) La lignine de Kraft

La lignine de Kraft représente le principal déchet des usines de pâte à papier après extraction de la cellulose (Rodriguez-Mirasol et al., 1993). Il s'agit d'une méthode d'extraction basique qui utilise les bases fortes avec le sulfure de sodium comme catalyseur pour séparer la lignine des fibres de cellulose. On obtient ainsi la liqueur noire. De cette liqueur noire peut être précipitée la lignine (puisque celle-ci est soluble à $\text{pH} > 10$) par ajout d'un acide convenable. Par acidification de la liqueur noire, la plus grande partie de la lignine dissoute peut être isolée par précipitation, mais les fragments de lignine de bas poids moléculaire restent en solution. Le rendement de la précipitation dépend du pH final et de la force ionique de la solution.

b) Le procédé de Klason

La lignine de Klason est obtenue à partir d'une voie d'extraction acide. Elle comporte deux grandes étapes. L'une consiste à éliminer les extractibles présents dans la biomasse ; tandis

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

que l'autre se résume à traiter le résidu obtenu par l'acide sulfurique. L'extraction des extractibles se fait à l'aide d'un Soxhlet en faisant réagir des solvants organiques tels que le toluène ou l'éthanol, ensuite une fois ces extractibles extraits, un traitement à l'acide sulfurique concentré (72 %) est nécessaire pour précipiter la lignine (Larouche, 1993)

c) Les procédés organosolvs

Les procédés de prétraitement organosolvs utilisent un solvant organique ou des mélanges de solvants organiques avec de l'eau pour solubiliser la lignine avant l'hydrolyse enzymatique de la fraction cellulosique. L'hydrolyse des hémicelluloses se produit simultanément à la solubilisation de la lignine, avec comme conséquence une meilleure digestibilité de la cellulose. Des solvants habituels pour ces procédés incluent l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène, glycol et des acides organiques. Les températures employées peuvent atteindre 200°C, mais des températures inférieures peuvent être suffisantes en fonction notamment du type de biomasse et de l'usage d'un catalyseur (Wertz et al., 2015).

d) Les procédés thermochimiques

Le fait que les principales fractions de la biomasse, cellulose, hémicellulose et lignine, réagissent différemment à différentes températures pour conduire à différentes gammes de produits peut être exploité pour extraire des produits chimiques à haute valeur ajoutée par un procédé thermique tel que la pyrolyse (WERTZ, 2012). Ainsi lors d'une pyrolyse, les éléments se dégradent dans l'ordre suivant : hémicellulose-cellulose-lignine. La lignine peut donc être récupérée en fin de pyrolyse.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

II : MATERIEL ET METHODES

II.1 Matériel utilisé

II.1.1 Matériel chimique

❖ Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant modèle choisi pour notre étude. C'est un colorant facile à étudier au laboratoire du fait de sa nature colorée. Il a un spectre d'absorption dans le visible à une longueur d'onde de 665 nm. Le bleu de méthylène utilisé pour nos réactions de décoloration est de marque FLUKA.

❖ Autres réactifs utilisés

Le tableau III résume les principaux réactifs utilisés et leurs principales caractéristiques

Tableau III: Principaux réactifs utilisés

Produits	Fournisseurs	Qualité
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	SIGMA-ALDRICH	95-97 %
Hydroxyde de sodium (NaOH)	SIGMA-ALDRICH UN1823	-
Permanganate de potassium (KMnO ₄)	COOPER	-
Acide chlorhydrique (HCl)	NORMAPUR	37 %
Ammoniaque concentré (NH ₄ OH)	-	37 %

II.2 Biomasse utilisée : La coque d'arachide

L'arachide (*Arachis hypogaea*) est une légumineuse, plante annuelle à fleurs jaunes de 20 à 90 cm de hauteur. Cette plante produit des graines comestibles renfermées dans une coque. Elle est cultivée dans plusieurs pays d'Afrique subsaharienne tel que le Sénégal, le Niger ou encore le Burkina Faso.

Selon un rapport de la FAO (2015) , la production d'arachide au Burkina Faso est passée de 220 525 à 349 687 tonnes entre 2005 et 2013, avec un taux de croissance annuelle moyen de l'ordre de 6 %. Ainsi la coque d'arachide est choisie pour cette étude pour trois principales raisons : d'abord elle est disponible au Burkina Faso ; ensuite elle représente un résidu

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

agricole très peu valorisé dans ce pays (utilisé à petite échelle comme combustible après broyage, compost, panneaux d'aggloméré) et enfin la teneur en lignine, matière première de notre charbon actif est assez élevée. D'après Brown *et al.* (2000) la teneur en lignine de la coque d'arachide est estimée à 27-33%, mais cette teneur peut varier légèrement d'une espèce d'arachide à une autre, et aussi en fonction de la méthode d'extraction choisie.

II.2 Méthodes

II.2.1 Préparation des charbons de lignine fonctionnalisés aux oxydes de manganèse.

❖ Méthode d'extraction de la lignine

La lignine utilisée dans notre étude provient des coques d'arachides (figure 4.a) obtenues au marché de Kamboincè (Burkina Faso). Les coques d'arachide ont été lavées, séchées (pour enlever toutes traces d'impuretés), ensuite broyées avec un broyeur à couteau de type RETSCH SM100 (Annexe VII. figure 7) et tamisées avec un tamis de 1 mm de maille. Les particules de coques d'arachides ont été ensuite chauffées dans l'eau distillée, sur une plaque chauffante pendant 2 heures sous agitation constante. Ceci a permis de les laver et de les séparer des sels minéraux. S'en sont ensuite suivis filtration et séchage pour récupérer les particules de coques d'arachide lavées (figure 4.b).

La méthode d'extraction choisie est celle de Klason modifiée, en utilisant juste l'étape d'extraction acide. L'extraction acide est basée sur l'attaque des sucres (la cellulose et l'hémicellulose) qui se solubilisent en présence d'acide sulfurique concentrée. La Lignine n'étant pas soluble dans l'acide, celle-ci peut être récupérée par simple filtration. Ainsi, les coques d'arachide ont été mises en contact avec l'acide sulfurique à 72 % à un ratio 1g/5 mL et laissées dans un bain d'eau froide pendant 4 heures. Ce mélange a été porté à ébullition, sous agitation dans 187 mL d'eau distillée pendant 4 heures. Au bout des 4 heures, la solution a été filtrée et le résidu solide récupéré a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée, permettant de séparer la lignine qui ne s'est pas solubilisée de la cellulose et de l'hémicellulose passées en solution. Le pH de la solution étant très acide ($\text{pH} < 2$) après filtration, il a été ajusté à un pH 4 par ajout d'une solution de NaOH à 0,02 M. La lignine extraite a été séchée à l'étuve à une température de 105°C pendant 24 heures (figure 4.c).

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse



Figure 4: Etapes d'obtention de la lignine

❖ Imprégnation de la lignine extraite

La lignine extraite a été imprégnée dans une solution de permanganate de potassium KMnO_4 à 0,05M comme recommandé par Kabore (2015). Ainsi, on fait réagir 5 g de lignine avec 200 mL de solution de KMnO_4 . De cette solution vont se fixer les oxydes de manganèses sur la biomasse par réduction du KMnO_4 . Pour ce faire la lignine imprégnée au KMnO_4 subit une agitation d'une durée de 5 heures pour fixer le maximum d'oxydes de manganèse. Ensuite ceux ne s'étant pas fixés au bout des cinq heures de temps ont été éliminés par lavage de la lignine imprégnée à l'eau distillée. Celle-ci a ensuite été séchée à l'étuve pendant 24 heures à une température de 105 °C

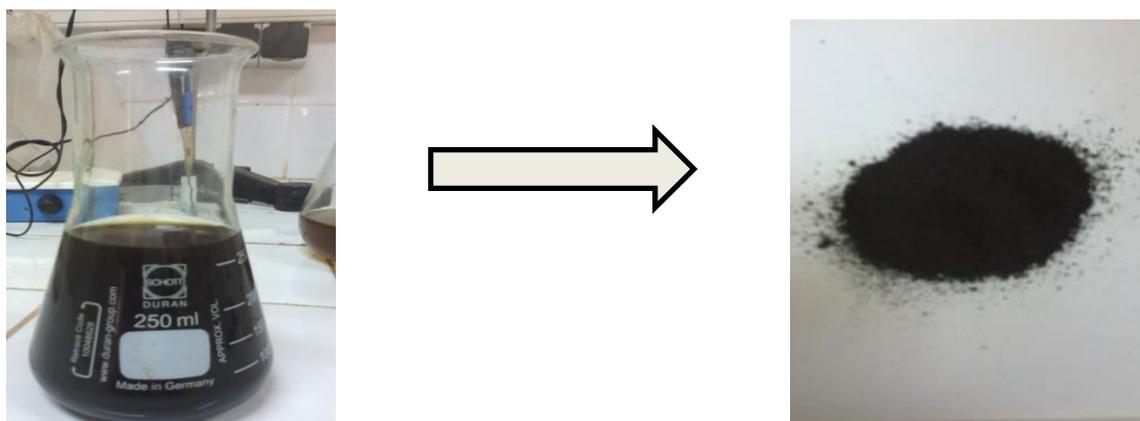


Figure 5: Lignine imprégnée dans une solution de KMnO_4 à 0,05 M

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

❖ Carbonisation de la lignine imprégnée :

La carbonisation de la lignine imprégnée a pour objectif de synthétiser un charbon actif ayant, des oxydes de manganèses à la surface et à l'intérieur des pores développés. Cette étape a été réalisée dans un four à moufle de type HERAEUS MR (Annexe VII. figure 3), avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un temps de séjour d'une heure pour les différents charbons. En fonction de la température finale de pyrolyse, 4 types charbons actifs ont été préparés (500°C, 600°C, 700° C et 800° C) en vue de trouver la meilleure température de pyrolyse donnant le charbon le plus performant pour la décoloration du BM. Le charbon de lignine imprégné est noté CL-MnO_x suivi de sa température de pyrolyse. Un charbon de lignine non imprégné a aussi été élaboré en vue de tester son efficacité par rapport aux charbons de lignine imprégné. Les différents charbons ainsi obtenus ont été lavés plusieurs fois, pour éliminer les molécules non liées, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

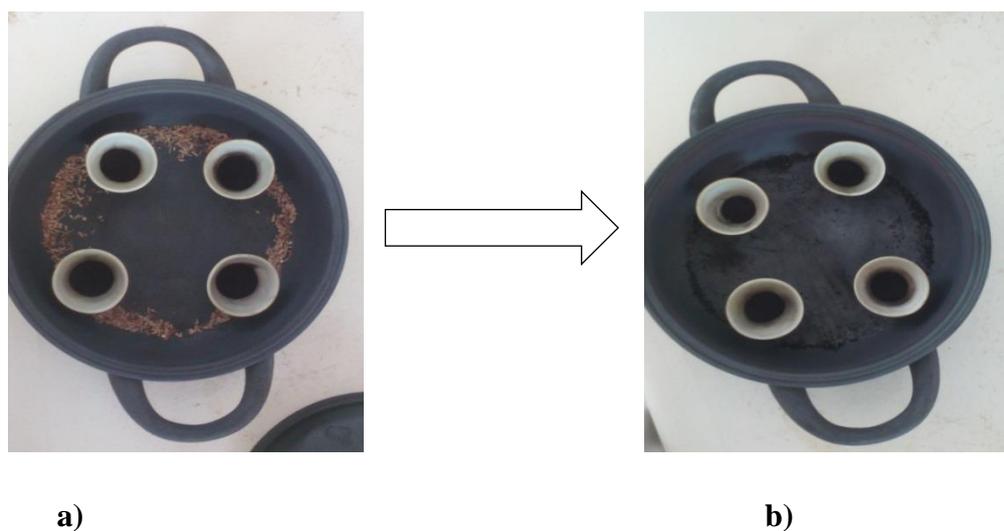


Figure 6:Lignine imprégnée a) avant pyrolyse b) après pyrolyse

II.2.2 Caractérisation des coques d'arachides, de la lignine de coques d'arachides et de la lignine de coques d'arachide imprégnée.

II.2.2.1 Détermination du taux de cendres et d'humidité

❖ Taux d'humidité

La teneur en eau d'un échantillon encore appelée taux d'humidité est le pourcentage d'humidité totale contenue dans l'échantillon déterminé après séchage complet de ce dernier à

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

l'étuve. Ce taux a été déterminé grâce à la norme française NF V 03-909 résumée par l'équation 3. Pour déterminer ce taux, un gramme de chaque échantillon a été introduit dans des verres à pesées ou cristallisoirs (de masse à vide connus) et placé à l'étuve pendant 2 heures. Les mesures ont été réalisées au dupliqua pour minimiser les erreurs.

$$\text{Taux d'humidité (sur matière sèche)} = \frac{M2 - M3}{M2 - M1} * 100 \quad \text{Eq.3}$$

M1 : masse du cristallisoir à vide (g)

M2 : masse du cristallisoir+échantillon avant séchage (g)

M3 : masse du cristallisoir+échantillon après séchage (g)

❖ Taux de cendre

Le taux de cendres est obtenu par combustion à une température de 550°C, correspondant à l'oxydation totale de la matière organique en CO₂ et H₂O (jusqu'à ce que la masse n'évolue plus). Il ne reste donc plus que des composés inorganiques qui sont le plus souvent des métaux, de la silice, etc. Elle a été déterminée par la méthode de calcination au four à moufle (NF V18-101). Pour chaque échantillon, 1 gramme a été pesé dans un creuset en porcelaine dont la masse à vide est connue. Après calcination le creuset contenant les cendres est pesé, l'équation 4 permet de calculer le taux de cendres

$$\text{Taux de cendre (sur matière brute)} = \frac{M3 - M1}{M2 - M1} * 100 \quad \text{Eq.4}$$

M1 : Masse du creuset à vide (g)

M2 : Masse du creuset contenant l'échantillon (g)

M3 : Masse du creuset contenant les cendres (g)

II.2.2.2 Analyse Thermo Gravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

oxydant (dioxygène). Son objectif est de caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermo gramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz. L'appareil utilisé dans notre cas est la thermo balance SDT Q600 (TA Instruments).

L'échantillon à analyser (15 mg) est placé dans le creuset à échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute.

II.1.2.3 Rendement

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Elle traduit la perte de masse lors de la pyrolyse. Habituellement appelé burn-off (Fernandez Ibanez, 2003). L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante :

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Masse finale}}{\text{Masse initiale}} * 100 \quad \text{Eq.5}$$

II.2.3 Test de décoloration

II.2.3.1 Préparation des solutions de bleu de méthylène BM

Les différentes solutions servant à nos essais ont été préparées par dilution d'une solution mère de bleu de méthylène de concentration 1000 mg/L. Après dilution on obtient les solutions de 10 mg/ L, 20 mg/L, 50 mg/L.

II.2.3.1 Tests en batch

Les tests de décolorations ont été réalisés en mettant en contact les charbons de lignine fonctionnalisés aux oxydes de manganèses avec des solutions de BM de concentrations citées plus haut. Les différents paramètres mis en jeu sont l'effet de la température de pyrolyse du charbon actif (CL 500-MnOx, CL 600-MnOx, CL 700-MnOx et CL 800-MnOx), l'effet du pH en le faisant varier (du pH acide par ajout de HCl au pH basique par ajout de NH₄OH) la concentration de bleu de méthylène (concentrations variant de 10 mg/L à 50mg/L) et le temps de réaction et la dose du catalyseur. Ainsi, à chaque test, 100 mg de charbon ont été mis en contact avec 100 mL de solution de bleu de méthylène. Le mélange a subi une agitation à 300

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

trs/min avec un agitateur magnétique de paillasse de type « MAGNETIC STIRRER FB 15044 ». Une plage de temps de prélèvement est fixée en fonction de la concentration de BM à décolorer. Ainsi on prélève par intervalle de temps donné environ 10 mL de solution à l'aide d'une micropipette que l'on passe à centrifugation à 3000tr/min pendant 3 min dans une centrifugeuse de type SEROA 4226 (Annexe VII. figure 2). Le surnageant est recueilli et l'absorbance de la solution est déterminée par spectrométrie d'absorption moléculaire grâce à un spectrophotomètre de type JENWAY 7305 (Annexe VII. figure 1), à la longueur d'onde de 665 nm pour déterminer la concentration résiduelle de bleu de méthylène. Un charbon actif de lignine non imprégné aux oxydes de manganèses a été aussi mis en réaction dans les mêmes conditions expérimentales pour tester son efficacité par rapport aux charbons fonctionnalisés. Le rendement d'élimination du BM est calculé comme suit :

$$Rendement = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Eq.6}$$

C_0 : concentration initiale de BM

C_t : concentration de BM à l'instant t

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

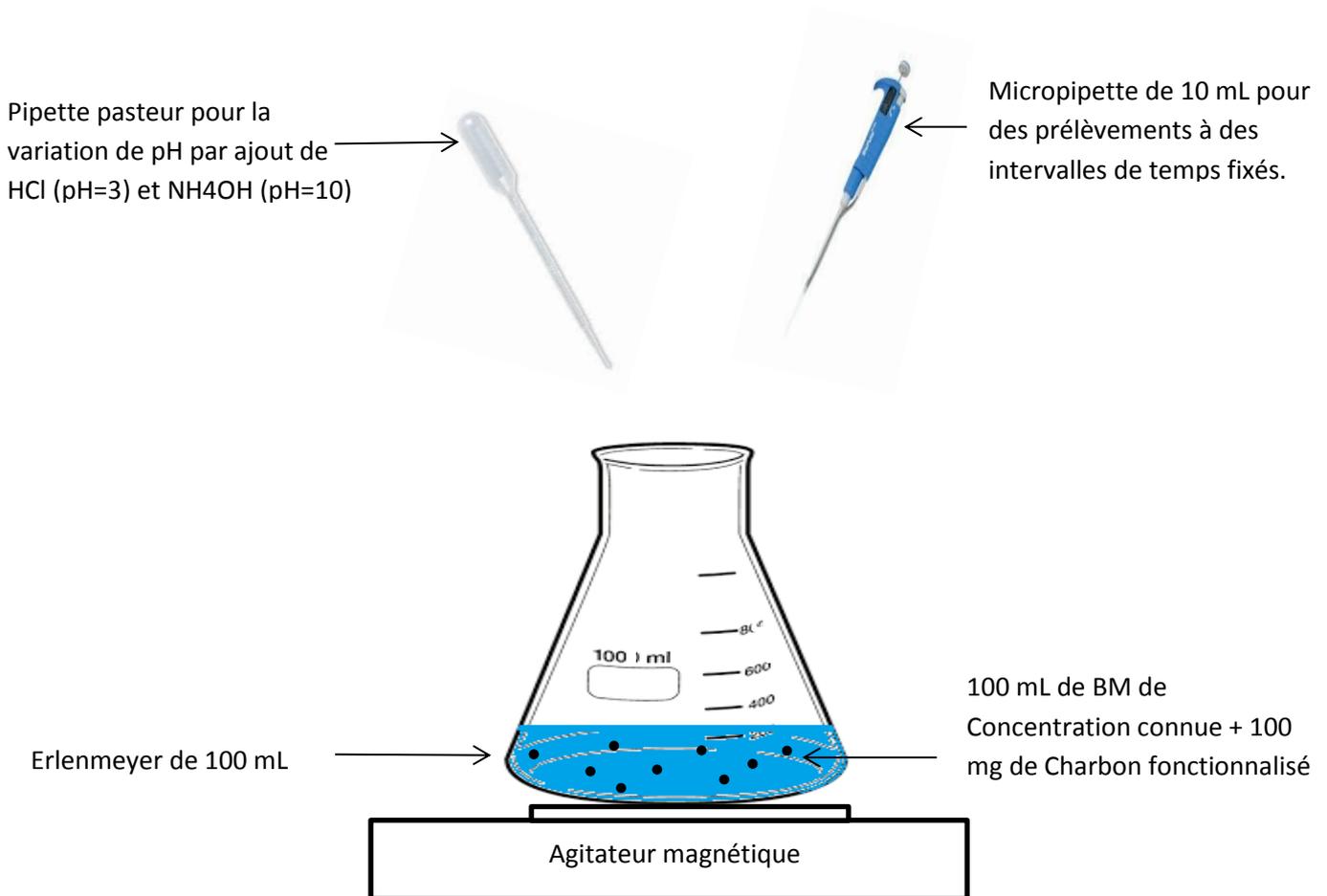


Figure 7: Test de batch

II.3 Techniques analytiques

II.3.1 Détermination de la concentration de BM par spectrométrie d'absorption moléculaire :

❖ Principe de la mesure

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée (atomes, ions ou molécules), généralement en solution à l'aide d'un spectrophotomètre. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert**. Le principe de la mesure est basé sur le fait que quand un rayonnement de longueur d'onde λ traverse un milieu, son intensité diminue en fonction de la densité des espèces absorbantes et de l'épaisseur du milieu. Pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , la loi de **Beer-Lambert** établit une

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

proportionnalité entre la concentration C d'une entité chimique en solution, sa nature chimique (caractérisée par son coefficient d'extinction molaire ε), son absorbance A et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution (trajet optique l).

La loi de **Beer-Lambert** peut s'exprimer ainsi :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon LC$$

Eq.7

Avec **A** l'absorbance, **I_0** l'intensité du faisceau lumineux incident, **I** l'intensité du faisceau lumineux émergent, ε coefficient d'absorption molaire de la substance en solution, **L** La longueur du trajet optique, **C** la concentration de l'espèce absorbante en solution.

Pour le cas du bleu de méthylène, la longueur d'onde choisie est de 665 nm. Le traçage en amont d'une courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration de l'espèce recherchée, en fonction de l'absorbance lue.

❖ Courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, il faut préparer une gamme de dilutions d'une solution étalon "mère", mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions étalons "filles", puis tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$. L'absorbance de la solution à doser est mesurée dans les mêmes conditions, puis à l'aide de l'équation de la droite de régression, la concentration de la solution dosée est déterminée. Pour cela quatre solutions étalons de concentrations 3 mg/L, 6 mg/L, 9 mg/L et 12 mg/L ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration 100 mg/L. La courbe d'étalonnage obtenue est représentée par la figure 8

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

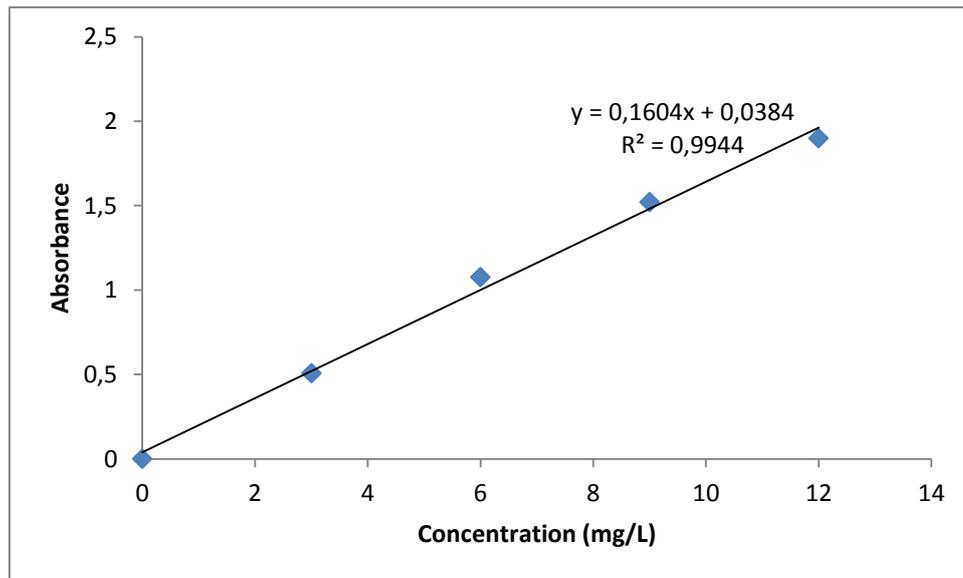


Figure 8: Courbe d'étalonnage de la solution de BM à 665 nm

II.3.2 Etude de la dégradation du BM en solution

Cette étude s'est faite par le suivi de l'évolution des bandes spectrales du BM après des temps de traitement de 30 s, 1 mn, 2 mn, 3 mn, 4 mn, 5 mn, 7mn, 10 mn, 15 mn, 30 mn et 1 h. Pour cela un spectrophotomètre de type DR 5000 (Annexe VII. figure 8) a été utilisé dans une gamme de longueur d'onde de 250 à 750 nm, du fait des deux pics caractéristiques du bleu de méthylène dans l'ultraviolet (291 nm) et le visible (665 nm). L'évolution des bandes spectrales du BM au différents temps ci-mentionnés permet d'apprécier le niveau de minéralisation du BM au cours du traitement.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Caractérisation des différentes biomasses.

III.1.1 Analyse immédiate : taux d'humidité et teneurs en cendres

Cette caractérisation a été faite dans le but de déterminer le taux de cendres des coques d'arachides, de la lignine extraite de la coque d'arachide et de la lignine imprégnée ainsi que les teneurs en eau de ces différents éléments (Tableau IV). Dans un premier temps, le taux de lignine contenu dans les coques d'arachide est de 36,66%. Les travaux de Brown et al. (2000) ont montré que la teneur en lignine des coques d'arachide est de l'ordre de 27 à 33%. La différence entre le taux en lignine trouvé et celui de la littérature peut être due au fait que la méthode d'extraction des deux lignines n'est pas la même. Le résultat de la détermination des taux de cendres montre qu'il y a une augmentation de ce taux qui est de 1,5% dans la lignine extraite et qui passe à 12,65 % dans la lignine imprégnée. Cette augmentation est attribuable au fait que les oxydes de manganèse, de nature minérale, se sont réellement fixés à la lignine après imprégnation.

Tableau IV: Caractérisation des différentes biomasses

	Coques d'arachides	Lignine extraite	Lignine imprégnée
Teneur en eau (%)	7,82	1,67	2,42
Taux de Lignine (%)	36,66	-	-
Teneur en cendre (%)	4,3	1,5	12,65

III.1.2 Analyse thermogravimétrique ATG

La figure 9 représente la dégradation à une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous atmosphère d'azote des coques d'arachides et la lignine de coque d'arachide. Le thermo gramme 1 et 1' montrent respectivement les courbes dTG et TG des coques d'arachides. D'une part sur le thermogramme 1 on note trois principaux épaulements de décomposition des coques d'arachides: le premier épaulement de décomposition à 290°C attribuable à la décomposition de l'hémicellulose, un deuxième épaulement de décomposition à 360°C attribuable à la

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

décomposition de la cellulose et un dernier épaulement à 380°C attribuable à la lignine. D'autre part la courbe TG des coques d'arachides lavées montrent une perte de masse progressive jusqu'à une température avoisinant les 680°C, et au-delà de cette température, il y a une stabilisation ce qui nous permet de confirmer la présence de la lignine dans cette biomasse. Le thermogramme 2 de la lignine montre lui un principal pic de décomposition autour de 400°C caractéristique de la lignine.

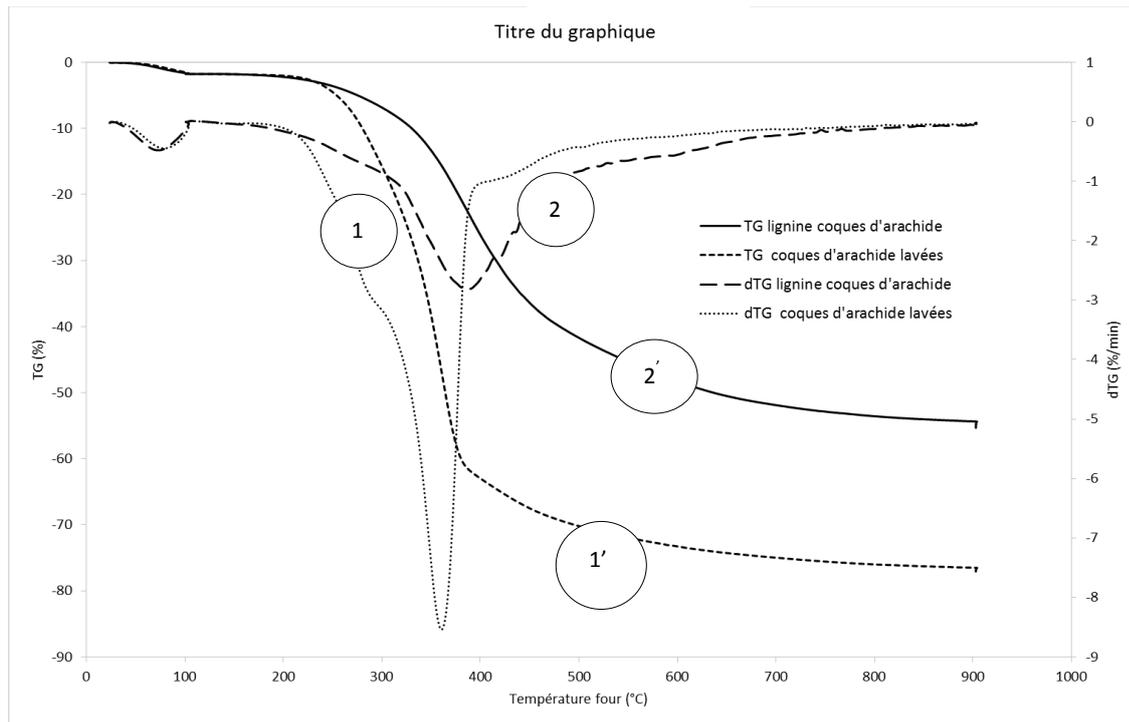


Figure 9: Thermogrammes TG et dTG des coques d'arachides lavées et de la lignine de coques d'arachide

La figure 10 représente la dégradation de la lignine imprégnée. On note sur le thermogramme dTG, que contrairement à la lignine non imprégnée (figure 9) la lignine imprégnée se dégrade à des vitesses beaucoup plus petites. De même la lignine imprégnée montre trois épaulements de décomposition localisés à 90 °C, à 280 °C (avec un autre épaulement vers 290 °C) et à 380 °C (avec un autre épaulement vers 390°C). Par rapport à la décomposition de la lignine non imprégnée qui s'opère en une seule phase, la lignine imprégnée se décompose vers des températures plus faibles. On peut donc dire qu'il y a une interaction entre la lignine et les oxydes de manganèses qui lui sont fixés. Ceci permet de confirmer les résultats de l'analyse immédiate.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

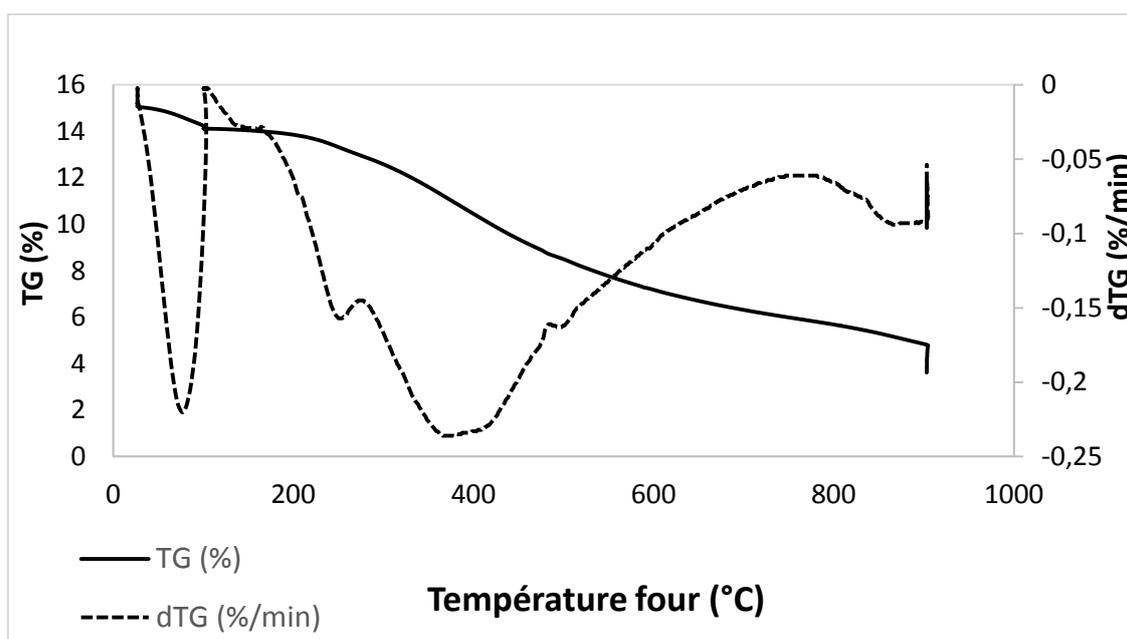


Figure 10: Thermogrammes de la lignine imprégnée

III.1.3 Rendement

Le tableau V nous donne les résultats du calcul du rendement des charbons

Tableau V: Rendement obtenus après pyrolyse

Charbon	Rendement (%)
CL 500- MnOx	56.98
CL 600-MnOx	45.97
CL 700	30,556
CL 700-MnOx	41,402
CL 800-MnOx	32.43

On voit sur ce tableau que d'une part, les rendements des charbons imprégnés décroissent en augmentant la température de pyrolyse. D'autre part, le charbon imprégné CL 700-MnOx a un rendement de 41,40% contre 30,56 % pour le CL-700 d'où, une faible perte de masse du CL 700-MnOx par rapport au CL-700. Ceci s'explique par la présence des oxydes de manganèse dans la porosité des charbons élaborés. Ce qui confirme les résultats de l'analyse immédiate et l'ATG.

III.2 Performance catalytique des différents charbons

En vue d'évaluer la performance catalytique des différents charbons, différents tests ont été menés dans les mêmes conditions opératoires à savoir 100 mL de BM mis sous agitation à

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

300 tr/min avec 100 mg de charbon actif. Différents paramètres ont été variés en vue de trouver le meilleur catalyseur aux réactions de décoloration. Il s'agit de:

- L'effet de la température de pyrolyse sur la performance des différents charbons
- L'effet du pH du milieu réactionnel
- L'effet de la concentration initiale en BM
- L'effet de la dose du catalyseur
- L'effet du temps de contact

III.2.1 influence de la température de pyrolyse sur l'efficacité des différents charbons

La figure 11 donne le taux d'abattement trouvé après essais de 4 charbons actifs de lignine : le CL 500- MnOx, le CL 600- MnOx, le CL 700- MnOx et le CL 800- MnOx. Les différents essais ont été menés dans les mêmes conditions opératoires et les différents abattements ont été déterminés en 15 minutes de traitement.

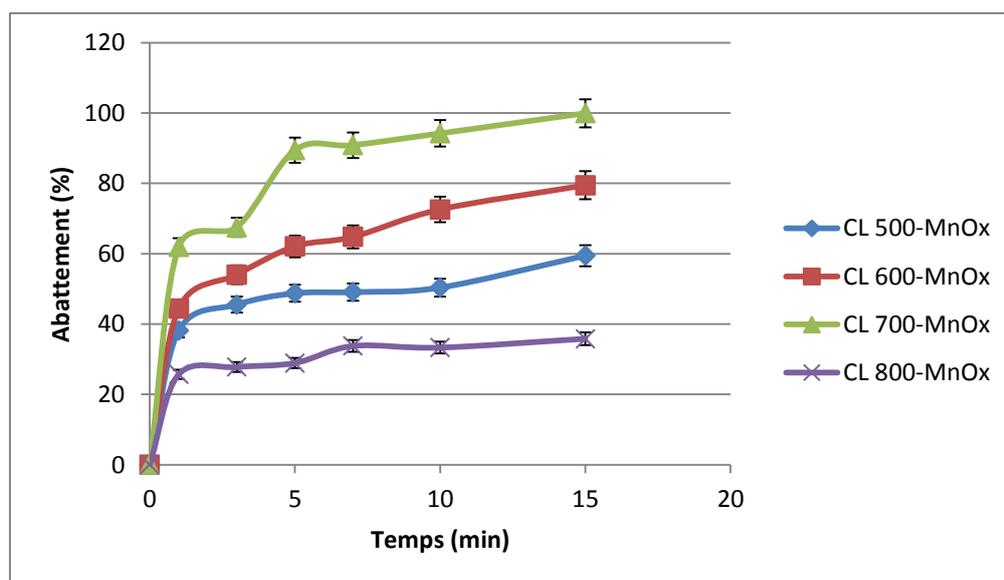


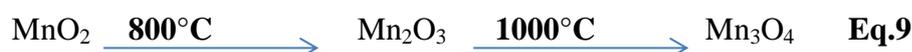
Figure 11: Influence de la température de pyrolyse sur la performance des différents CA

Conditions opératoires : [BM]=10 mg/L ;V=100 mL, CL-Mnox =1g/L

Il ressort de ce graphique qu'à des températures de pyrolyse de 500°C à 700°C il y a une évolution croissante du taux d'abattement, le meilleur rendement étant obtenu à une pyrolyse conduite à 700°C (plus de 99% en 15 min) Par contre, à une pyrolyse conduite jusqu'à 800°C, l'abattement trouvé est relativement faible (35.80% en 15 min). Des auteurs comme

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Rodriguez-Mirasol et al (1993) ont démontré qu'à des températures allant jusqu'à 700°C, il y a formation de micro à méso porosité pour un charbon actif de lignine. Par contre au-delà de 800° C il y a plus formation de macroporosité ce qui favoriserait un effondrement des premiers pores créés. Ce qui pourrait expliquer la mauvaise performance catalytique de ce charbon. Cependant d'autres facteurs que la température de pyrolyse peuvent interagir dans la performance catalytique de nos matériaux tels que la nature de l'agent activant et le ratio d'imprégnation. De plus, le manganèse en présence de carbone et à des hautes températures peut passer par plusieurs états d'oxydations (+II, +III, +IV) résumées par l'équation 9. Or plusieurs travaux dans la littérature ont montré le fort pouvoir oxydant du MnO₂ (Kannan et al., 2011; Qu et al., 2014; Zhao et al., 2013). Le CL 700-MnOx ayant montré la meilleure performance catalytique, il a été retenu pour la suite des expériences.



III.2.2 Comparaison entre un charbon fonctionnalisé et un charbon non fonctionnalisé

Le charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse, élaboré à 700°C ayant été retenu, sa performance a été comparée à un charbon actif de lignine élaboré à la même température de pyrolyse mais non imprégné aux oxydes de manganèses. La figure 12 montre les taux d'abattelements trouvés pour ces deux charbons pour une concentration de 10 mg/L.

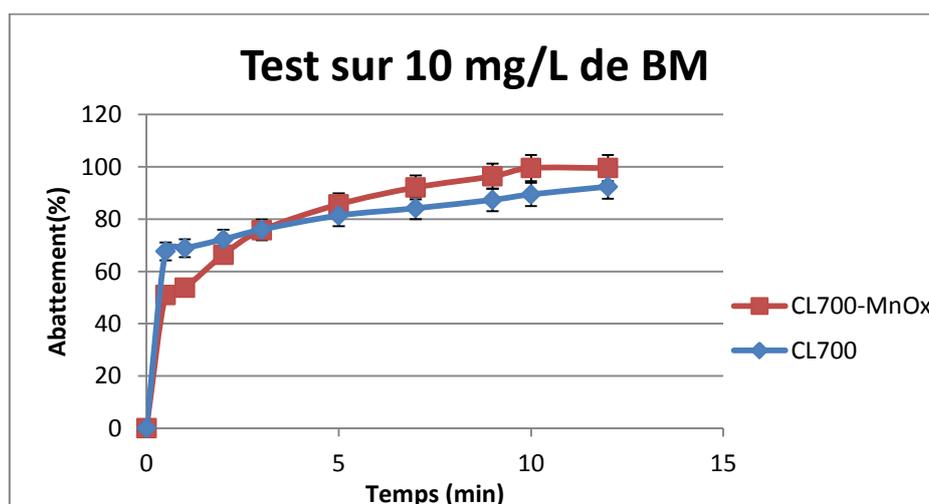


Figure 12: comparaison entre un charbon fonctionnalisé et un charbon non fonctionnalisé

Conditions opératoires : [BM]=10 mg/L ; V=100 mL, CL-Mnox =1g/L ; pH=5

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Aux premières minutes du traitement (jusqu'à plus de 3 min) le CL700 montre une meilleure performance de décoloration que le CL700-Mnox. Ceci peut être dû au fait que le CL700 a une plus grande capacité d'adsorption que le CL 700-Mnox car les pores de ce dernier sont occupés par les nano particules d'oxydes de manganèse. En outre, on peut noter que le CL700 présente une bonne capacité d'adsorption du colorant. Cependant le taux d'abattement de ce charbon commence à tendre vers la saturation après 7 minutes de traitement. Au bout de 12 minutes de traitement ; il ressort que le taux d'abattement obtenu avec le CL700-Mnox est de 99,52% contre 92,43 % pour le CL700. La réaction d'oxydation a effectivement lieu puisqu'on obtient une augmentation du taux d'abattement avec le CL700-Mnox .Ce matériau est donc plus performant que le CL700. En outre, le CL700-Mnox, par la présence des oxydes de manganèse qui lui sont greffés peut permettre une minéralisation éventuelle de notre polluant, tandis que le CL700 étant un charbon actif simple, ne permet qu'un transfert du polluant, sans possibilité de minéralisation. Pour confirmer cela, une étude des bandes spectrales du bleu de méthylène en oxydation par le CL700-MnOx a été menée.

III.2.3 Evolution spectrale du BM en procédé d'oxydation par le CL 700-MnOx

III.2.3.1 Etude des bandes spectrales du BM

Pour suivre l'évolution de dégradation du bleu de méthylène en oxydation, une solution de bleu de méthylène de concentration 10 mg/L a été mise sous traitement avec le CL700-MnO_x. Des prélèvements instantanés ont permis de voir l'évolution de la dégradation de la molécule initiale BM au cours du temps, rapportée sur la figure 13.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

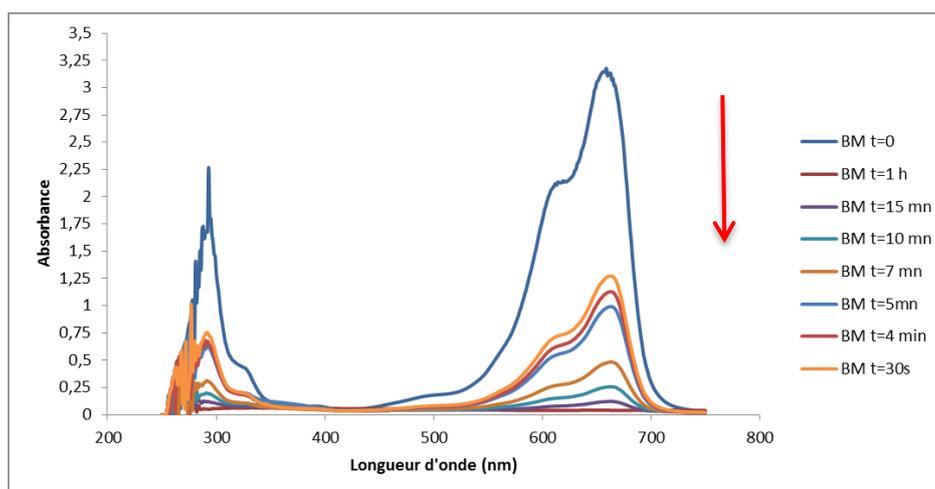


Figure 13: Evolution spectrale du BM en procédé d'oxydation catalytique

Conditions opératoires : [BM]=10 mg/L ; V=100 mL, CL700-Mnox =1g/L ; pH=5

A l'instant initial, on note l'apparition de deux pics caractéristiques du BM dans le visible (665 nm) et dans l'UV (291 nm). Ces pics commencent déjà à s'affaïsser après 30 secondes de traitement et suivent une évolution décroissante au fil du temps. Après une heure de traitement, on note une disparition quasi-totale des pics du BM dans le visible et une disparition très marquée des pics dans l'ultraviolet. Ces résultats nous permettent de conclure qu'il y a eu une décomposition de la molécule initiale de BM

D'après Zhao et al.(2013) ayant étudié la dégradation du bleu de méthylène par oxydation avec le MnO_2 , ce colorant se dégrade en de petites molécules à noyau benzénique dont le mécanisme est résumé sur la figure 14. Ces noyaux benzéniques sont probablement responsables des pics de faibles intensités observables dans la région de l'UV après dégradation du BM.

Selon (Zhang et al., 2011) les ions sulfates sont un des plus importants produits attestant de la minéralisation du BM. Ainsi, après traitement des ions minéraux à savoir les ions sulfates SO_4^{2-} et les ions nitrates NO_3^- ont été analysés.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

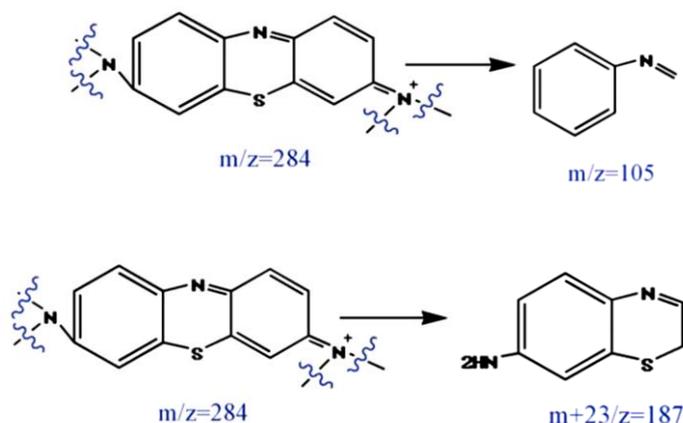


Figure 14: Possibles décompositions du bleu de méthylène par le MnO_2 (Zhao et al., 2013)

III.2.3.2 Détermination de la concentration des ions nitrates et sulfates

Les ions nitrates et sulfates pouvant résulter de la décomposition de la molécule initiale de BM ont été analysés dans la solution finale et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI

Tableau VI: Concentration des ions sulfates et nitrates après traitement

Ions	Avant traitement	Après traitement
$[SO_4^{2-}]$ (mg/L)	Traces	5
$[NO_3^-]$ (mg/L)	Traces	1,4

Ces valeurs trouvées en fin de traitement prouvent que le bleu de méthylène s'est partiellement minéralisé.

III.2.3.3 Etude de l'influence du pH

Une étude sur l'influence du pH a été réalisée pour voir à quel pH la réaction de décoloration se fait de manière plus efficace. Ainsi, les pH étudiés sont le pH 3 par ajustement avec une solution de HCl, le pH 5 correspondant au pH de la solution de BM à 10 ppm et le pH 10 obtenu par ajustement à l'aide d'une solution de NH_4OH . Tous les trois tests ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Sur la figure 15 on note qu'au tout début, l'augmentation du pH favorise la réaction. Une grande adsorption du bleu de méthylène en présence d'oxydes métalliques en milieu basique a aussi été rapportée dans d'autres études

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

(Lin et al., 2016). Etant donné que le bleu de méthylène est un colorant cationique, il y a une compétition entre les ions H^+ contenus dans l'acide et les ions cationiques du colorant au niveau du site actif du catalyseur, pouvant expliquer une plus grande adsorption du colorant en milieu basique aux premières minutes de la réaction. Toutefois, on remarque qu'à 15 minutes de réaction le pH acide donne un abattement presque similaire au pH basique (96% à pH 3, contre 99.93 % à pH 10). Cela est dû au fait que la réaction d'oxydation (suivant celle d'adsorption) se déroule en milieu acide. De manière générale, pour les valeurs étudiées, le pH n'a pas un effet significatif sur la réaction, pour cela, le pH de la solution de BM a été maintenu pour la suite des travaux.

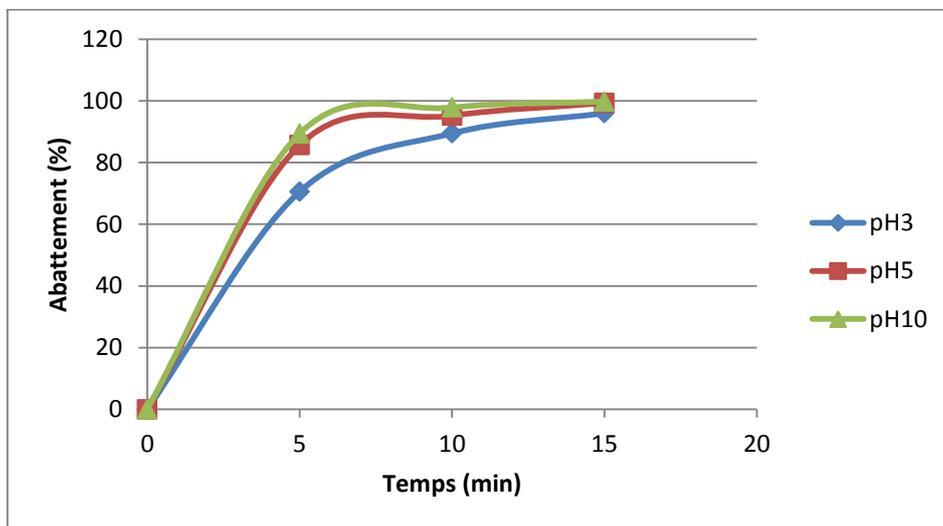


Figure 15: Effet du pH sur la décoloration du BM à une concentration de 10 ppm

Conditions opératoires : [BM]=10 mg/L ; V=100 mL, CL700-Mnox =1g/L ; pH=3 ;5,7

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

III.2.4 Cinétique de décoloration du BM

- Effet de la concentration initiale

Les figures 16 ; 17 et 18 montrent l'évolution de la dégradation de différentes concentrations de bleu de méthylène en fonction du temps.

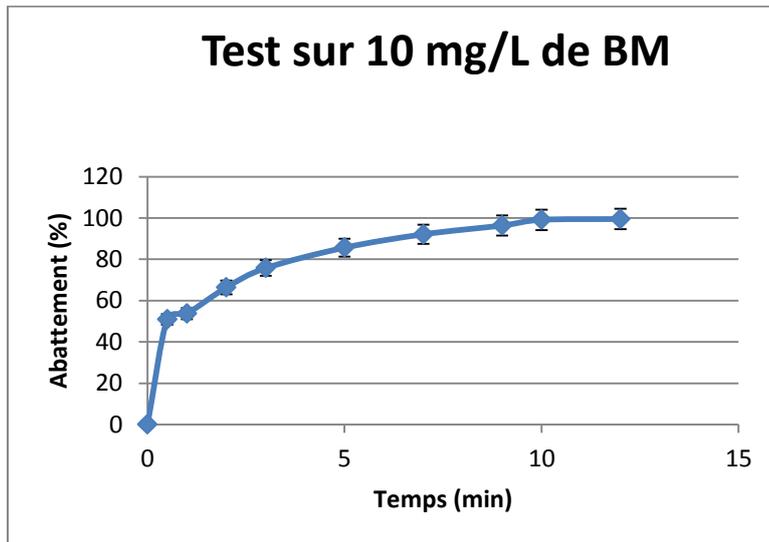


Figure 16: Décoloration du BM à 10 mg/L par le CL700-MnOx

Conditions opératoires : [BM]=10 mg/L ; V=100 mL, CL700-Mnox =1g/L

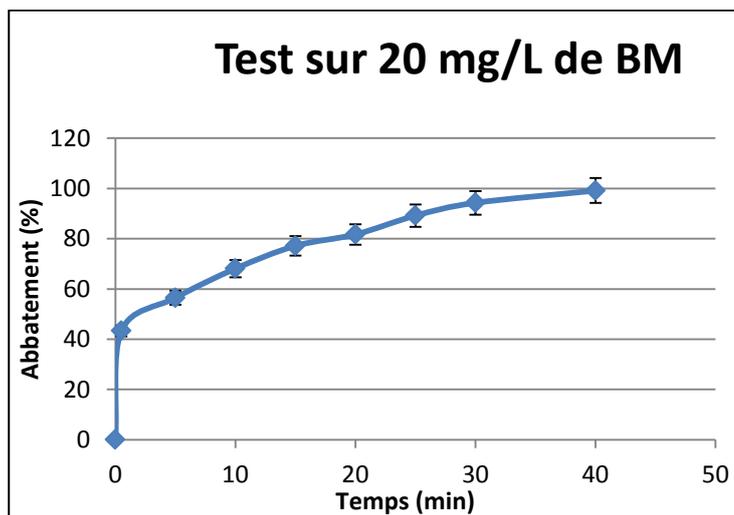


Figure 17: Décoloration du BM à 20 mg/L par le CL700-MnOx

Conditions opératoires : [BM]=20 mg/L ; V=100 mL, CL700-Mnox =1g/L

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

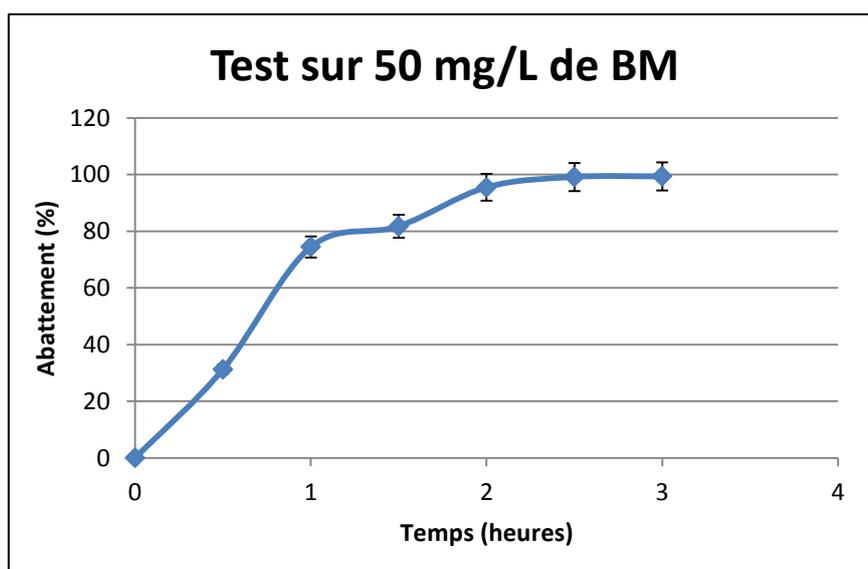


Figure 18: Décoloration du BM à 50 mg/L par le CL700-MnOx

Conditions opératoires : [BM]=50 mg/L ; V=100 mL, CL700-Mnox =1g/L

On constate que pour toutes les concentrations étudiées le taux d'abattement obtenu en fin de traitement est supérieur à 99 %. La solution de BM la moins concentrée (10 mg/L) s'est dégradée à 99,52 %, en moins de temps c'est-à-dire 12 minutes (figure 19) que celle la plus concentrée (50 mg/L), qui elle s'est dégradée à 99,36 % au bout d'un temps de réaction plus long qui est de 180 minutes. Donc plus la solution est concentrée, plus le temps de réaction devient important. La diminution du taux d'abattement en augmentant la concentration du BM est probablement due au fait que le nombre de molécules de bleu de méthylène augmente pour la même quantité d'adsorbant et donc le même nombre de sites actifs. Des résultats similaires ont été trouvés par Tazerouti et Amrani, (2010) dans le cas de l'adsorption du chrome sur la lignine activée. Pour confirmer ce résultat, la quantité du catalyseur a été augmentée.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

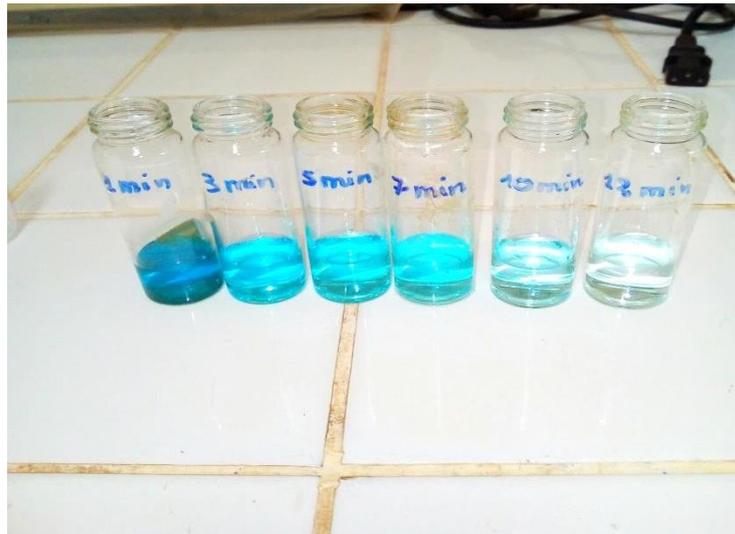


Figure 19: Décoloration du BM à 10 mg/L au cours du temps

- **Effet de la quantité de catalyseur**

En vue d'apprécier l'effet de la quantité du catalyseur sur la vitesse de la réaction ; la dose de catalyseur a été doublée en passant de 1 g/L à 2g/L. Les deux essais ont été réalisés avec une concentration initiale de 20 mg/L de BM. La figure 20 donne les taux d'abattement en fonction du temps obtenus pour ces deux essais.

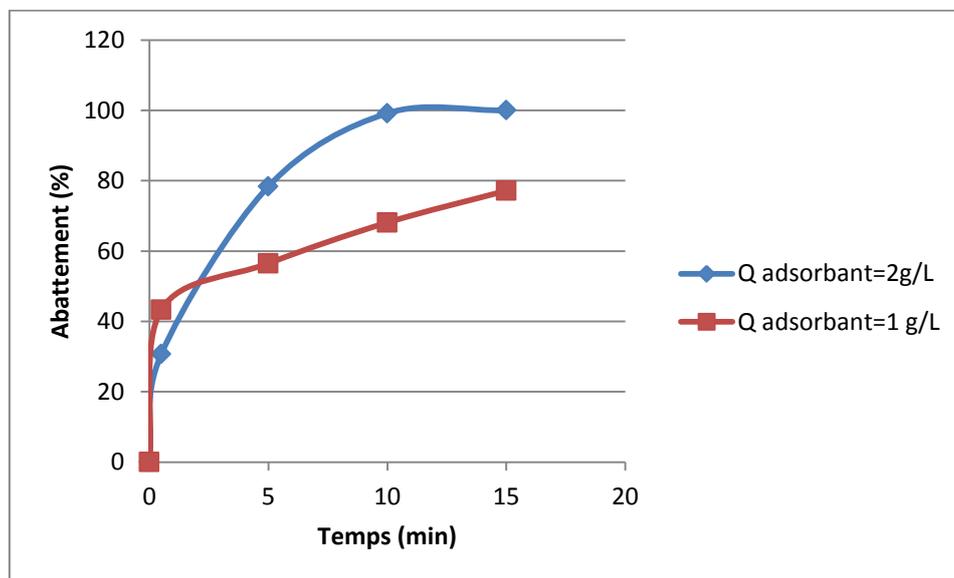


Figure 20: Influence de la quantité du catalyseur

Conditions opératoires : [BM]=10 mg/L ; V=100 mL, CL700-Mnox =1g/L, 2 g/L

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

En doublant la quantité de catalyseur, la solution se dégrade beaucoup plus rapidement avec un taux d'abattement passant de 68,09% à 99,15% en 10 minutes. Comme prédit précédemment, la quantité de catalyseur joue un rôle sur la rapidité de la réaction en augmentant le nombre de sites actifs.

Deux modèles cinétiques ont été étudiés pour comprendre le mécanisme de décoloration du bleu de méthylène par le CL700-MnOx, le modèle de pseudo 1^{er} ordre et celui de pseudo second ordre.

❖ Le modèle de pseudo premier ordre

La loi de variation de cette réaction s'écrit comme suit :

$$\frac{dCt}{dt} = -k_1 (C_0 - Ct)$$

La linéarisation de l'équation donne

$$\ln (Ct/C_0) = -k_1 \cdot t$$

En traçant $\ln (Ct/C_0) = f(t)$ on obtient la constante de vitesse k_1 , correspondant à la pente de la droite.

❖ Le modèle de pseudo second ordre

La loi de variation de cette réaction est donnée par l'équation qui suit :

$$\frac{dC}{dt} = k_2 (C_0 - Ct)^2$$

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{Ct} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

k_1 et k_2 représentent respectivement les constantes de vitesses de la réaction de 1^{er} et du second ordre ; C_0 et Ct sont respectivement les concentrations de BM à l'instant initial et à un instant t . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VII :

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Tableau VII: Détermination de l'ordre de la réaction

Concentration initiale (mg/L)	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre		
	Co	R ²	K1 (min ⁻¹)	R ²	K2 (min ⁻¹)
10		0,9955	0,3038	0,8456	0,2673
20		0,9717	0,0739	0,782	0,023
50		0,9625	0,0344	0,7915	0,031

Pour toutes les concentrations étudiées (10, 20, 50 mg/L) les constantes de vitesses K et les coefficients de corrélation R² sont plus élevés dans les réactions de pseudo 1^{er} ordre que dans les réactions de pseudo second ordre. Les valeurs des coefficients de corrélation dans la réaction d'ordre 1 sont même très proches de la linéarité c'est-à-dire 1, avec une valeur allant jusqu'à 0,995 pour une concentration de 10 mg/L de BM. On peut donc conclure que le modèle de pseudo premier ordre est plus fiable pour décrire le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène dans notre cas.

La performance de notre catalyseur CL700-MnOx a été comparée avec d'autres matériaux hybrides trouvés dans la littérature, tel que résumé dans le tableau VIII.

Tableau VIII: Les résultats comparatifs d'élimination du BM par divers catalyseurs

Matériaux	[BM](mg/L)	Quantité de matériaux utilisés (g/L)	Observations	Références
CA-FeOx 400/400	10	5	> 95% de dégradation en 6 h	(Kpinsoton, 2014)
Graphène/MnO ₂	50	1	66% de minéralisation en 5 min	(Qu et al., 2014)
CA-MnOx 500	50	1	> 45% en 5 heures	(Kabore, 2015)
CL700-MnOx	50	1	> 99% en 3 heures	Cette étude

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

III.3 Réutilisation du catalyseur

Pour évaluer la capacité du catalyseur à être utilisé dans plusieurs cycles de traitement des essais de recyclage ont été réalisés pour une concentration de 10 mg/L de BM (figure 21). Au premier cycle de traitement, l'abattement trouvé est de 99,52 % au bout de 12 minutes de traitement, au deuxième cycle de traitement l'abattement est de 73,38% pour la même durée de traitement, soit une diminution de 26,14% et au bout du troisième cycle l'abattement est de 61,60 % soit une perte d'efficacité de 37,92 % par rapport au premier cycle. Les résultats obtenus indiquent qu'il y a une baisse de l'efficacité du catalyseur en phase de réutilisation. Cependant cette baisse n'est pas très notable puisqu'au bout du 3ème cycle le catalyseur arrive à décolorer le BM avec un taux d'abattement de plus de 60%. Pour compenser la baisse de l'efficacité du catalyseur, il serait plus judicieux d'augmenter légèrement la dose du catalyseur en phase de recyclage pour avoir une efficacité similaire à celle trouvée à la première utilisation ou prolonger le temps de contact.

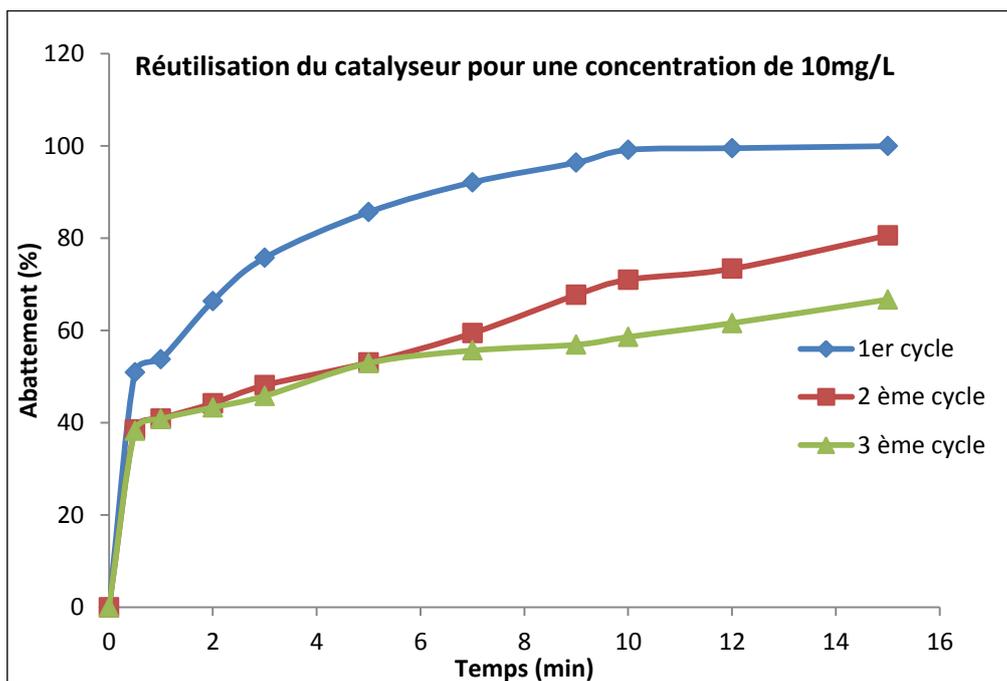


Figure 21: Réutilisation du matériau

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans un contexte de développement de nouveaux matériaux utilisant le procédé d'adsorption et d'oxydation catalytique à base d'oxydes de manganèse pour le traitement du bleu de méthylène colorant largement utilisé par les industries textiles. Les charbons servant de support catalytique aux oxydes de manganèse ont été préparés à base de lignine, cette fraction de la biomasse qui a des propriétés intéressantes en tant que précurseur de charbon. Une série de matériaux CL-MnOx ayant des températures de fonctionnalisation différentes a été élaborée et testée. Le charbon actif fonctionnalisé, élaboré à 700°C révèle les meilleures performances de dégradation avec un taux d'abattement de 99,52% au bout de 12 minutes de traitement à température ambiante. Le catalyseur a une bonne capacité à minéraliser le BM puisque l'étude des bandes spectrales en fin de traitement montre une disparition quasi-complète des pics caractéristiques du bleu de méthylène. Le catalyseur a également un bon potentiel de réutilisation. Vu les performances de ce nouveau matériau ainsi élaboré, nous recommandons des études poussées permettant de :

- ❖ Faire une caractérisation détaillée du matériau pour connaître l'état d'oxydation du manganèse
- ❖ Evaluer le degré de minéralisation du bleu de méthylène après traitement
- ❖ Quantifier le manganèse en fin de traitement pour surveiller un relargage éventuel de ce dernier qui entraînerait une pollution secondaire
- ❖ Enfin appliquer ce procédé dans la dépollution d'un effluent réel et évaluer son coût

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ayral, C., 2009. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif.
- Bamba, D., Dongui, B., Trokourey, A., Zoro, G.E., Athéba, G.P., Robert, D., Wéber, J.V., 2009. Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J Soc Ouest-Afr Chim* 28, 41–52.
- Banerjee, P., DasGupta, S., De, S., 2007. Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration. *J. Hazard. Mater.* 140, 95–103.
- Barbusiński, K., Majewski, J., 2003. Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. *Pol. J. Environ. Stud.* 12, 151–155.
- Benitez, F., Acero, J., Real, F., Rubio, F., Leal, A., 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Res.* 35, 1338–1343.
- Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D., Gill, S., Graham, E., 2000. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Adv. Environ. Res.* 4, 19–29.
- Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R., Drioli, E., 1990. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. *Energy and exergy analysis. Desalination* 78, 257–277.
- Carrott, P., Carrott, M.R., 2007. Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresour. Technol.* 98, 2301–2312.
- De Reguardati, S., Barthe, W., 2012. Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques.
- Fernandez Ibanez, E., 2003. Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous.
- Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E., 2009. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* 249, 267–272.
- Guivarch, E., 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques.
- Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K., 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 315–377.
- Hammami, S., 2008. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.
- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., Yang, J., 2006. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 137, 384–395.
- Helali, S., 2012. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B).
- Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.* 92, 33–50.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11, 1966–2005.
- Kabore, S.A., 2015. Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse. (Mémoire de master). Ouagadougou, Burkina Faso.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

- Kannan, R., Peera, S.G., Obadiah, A., Vasanthkumar, S., 2011. MnO₂ supported POM—a novel nanocomposite for dye degradation. *Dig J Nanomat Biostru* 6, 829–835.
- Kindo, Y., Aparisi, A.M., 2015. Analyse des incitations par les prix pour arachide au Burkina Faso pour la période 2005-2013. FAO, Rome.
- Kpinsoton, G.M.R., 2014. Elaboration de charbons actifs fonctionnalisés pour la dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé fenton hétérogène.
- Larouche, R., 1993. Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche *Picea glauca* (Moench) Voss. Université du Québec à Chicoutimi Chicoutimi.
- Lili, Z., Yulun, N., Chun, H., Xuexiang, H., 2011. Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂. *J. Hazard. Mater.* 190, 780–785.
- Lin, L., Lin, Y., Li, C., Wu, D., Kong, H., 2016. Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water. *Int. J. Miner. Process.* 148, 32–40.
- Liu, X., Luo, J., Zhu, Y., Yang, Y., Yang, S., 2015. Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate. *J. Alloys Compd.* 648, 986–993.
- Mansour, H.B., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., 2011. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Rev. Sci. L'eau/Journal Water Sci.* 24, 209–238.
- Molina-Sabio, M., Gonzalez, M.T., Rodriguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A., 1996. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* 34, 505–509. doi:10.1016/0008-6223(96)00006-1
- Ouédraogo, I.W., Pehlivan, E., Tran, H.T., Paré, S., Bonzi-Coulibaly, Y.L., Zachmann, D., Bahadir, M., 2016. Removal of arsenic (V) from aqueous medium using manganese oxide coated lignocellulose/silica adsorbents. *Toxicol. Environ. Chem.* 1–12.
- Pearce, C., Lloyd, J., Guthrie, J., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* 58, 179–196.
- Qu, J., Shi, L., He, C., Gao, F., Li, B., Zhou, Q., Hu, H., Shao, G., Wang, X., Qiu, J., 2014. Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue. *Carbon* 66, 485–492.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80.
- Richel, A., 2012. La lignine, une molécule d'intérêt issue du bioraffinage. *Chim. Nouv.* 111.
- Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Rodriguez, J., 1993a. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* 31, 87–95.
- Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Rodriguez, J., 1993b. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* 31, 87–95.
- Satapathy, P., Acharya, B., Das, N., 2011. Oxidative decolourisation of methylene blue using heat-treated sea nodule residue. *Indian J. Chem. Technol.* 18, 483–487.
- Schmit, F., 2014. Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine.
- Solozhenko, E., Soboleva, N., Goncharuk, V., 1995. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Res.* 29, 2206–2210.
- Sriskandakumar, T., Opembe, N., Chen, C.-H., Morey, A., King'ondou, C., Suib, S.L., 2009. Green decomposition of organic dyes using octahedral molecular sieve manganese oxide catalysts. *J. Phys. Chem. A* 113, 1523–1530.
- Strickland, A.F., Perkins, W.S., 1995. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Text. Chem. Color.* 27, 11–15.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

- Taylor, J., Jacobs, E.P., 1996. Water treatment membrane processes. Reverse Osmosis Nanofiltration McGraw-Hill N. Y.
- Tazerouti, N., Amrani, M., 2010. Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. Rev. Sci. EauJournal Water Sci. 23, 233–245.
- Ulson, S.M. de A.G., Bonilla, K.A.S., de Souza, A.A.U., 2010. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. J. Hazard. Mater. 179, 35–42.
- Van der Bruggen, B., Lejon, L., Vandecasteele, C., 2003. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Technol. 37, 3733–3738.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. J. Environ. Manage. 93, 154–168.
- Wang, S., 2008. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes Pigments 76, 714–720.
- WERTZ, J., 2012. Obtention de lignine et/ou de composés aromatiques dans les bioraffineries lignocellulosiques.
- Wertz, J.-L., Richel, A., Gerin, P., 2015. Molécules issues de la valorisation de la lignine.
- Zabaniotou, A., Madau, P., Oudenne, P.D., Jung, C.G., Delplancke, M.-P., Fontana, A., 2004. Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture. J. Anal. Appl. Pyrolysis 72, 289–297.
- Zaharia, Daniela, S., 2012. Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. Presented at the Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, InTech: Croatia, pp. 55–81.
- Zhang, L., Nie, Y., Hu, C., Hu, X., 2011. Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂. J. Hazard. Mater. 190, 780–785.
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Hu, J., Hu, W., Wang, X., 2013. Highly active MnO₂ nanosheet synthesis from graphene oxide templates and their application in efficient oxidative degradation of methylene blue.

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

ANNEXE

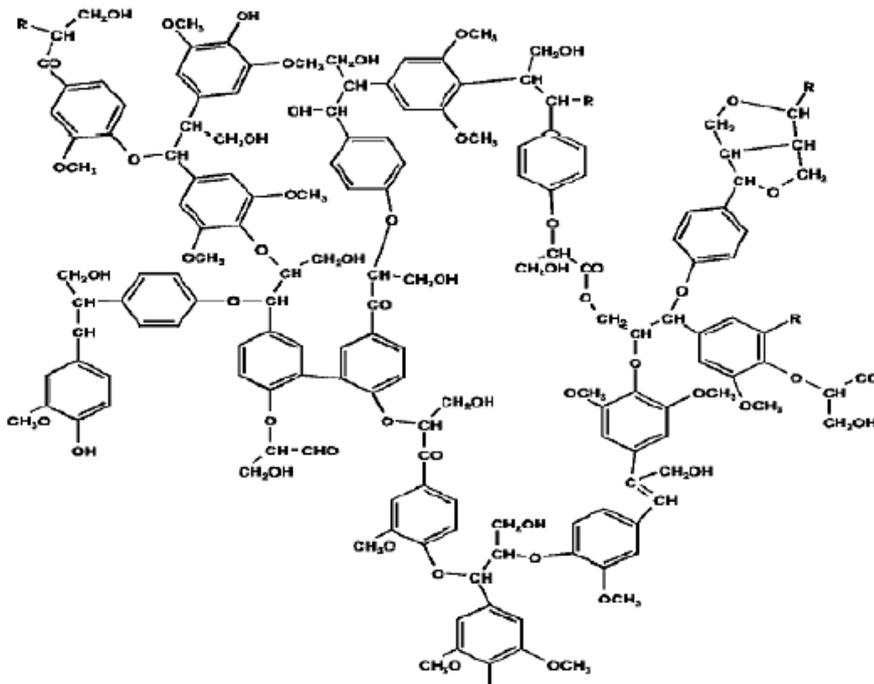
ANNEXE I: DEGRE DE FIXATION DES COLORANTS AUX DIFFERENTES FIBRES (MANSOUR ET AL., 2011)	II
ANNEXE II: STRUCTURE CHIMIQUE DE LA LIGNINE.....	II
ANNEXE III: DONNEES SUR LA COURBE D'ETALONNAGE A 665 NM	III
ANNEXE IV: EFFET DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE SUR LA PERFORMANCE DES DIFFERENTS CHARBONS.....	III
ANNEXE V: COMPARAISON DE LA PERFORMANCE DU CHARBON FONCTIONNALISE ET DU CHARBON NON FONCTIONNALISE.....	III
ANNEXE VI: CINETIQUE DE DECOLORATION DU BM	IV
ANNEXE VII: PRINCIPAUX APPAREILS UTILISES	V

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Annexe I: Degré de fixation des colorants aux différentes fibres (Mansour et al., 2011)

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

Annexe II: Structure chimique de la lignine



Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Annexe III: Données sur la courbe d'étalonnage à 665 nm

Concentration de BM (mg/L)	0	3	6	9	12
Absorbance	0	0,5	1,1	1,5	1,9

Annexe IV: Effet de la température de pyrolyse sur la performance des différents charbons

Température (°c)	Absorbance	Concentration résiduelle (mg/L)	Abattement (%)
500	0,857	4,057	59,431
600	0,512	2,743	72,455
700	0,176	0,58	94,199
800	1,122	6,671	33,289

Annexe V: comparaison de la performance du charbon fonctionnalisé et du charbon non fonctionnalisé

Charbon	Absorbance	Concentration résiduelle de BM	Abattement (%)
CL700	0,353	0,757	92,43
CL700-MnOx	0,081	0,048	99,51

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Annexe VI: cinétique de décoloration du BM

Concentration initiale 10 mg/L

Temps de prélèvement (s)	0.5	1	2	3	5	7	9	10	12
Absorbance	0,85	0,81	0,61	0,46	0,30	0,19	0,13	0,08	0,08
Concentration résiduelle (mg/l)	4,91	4,63	3,36	2,42	1,44	0,79	0,36	0,08	0,05
Abattement (%)	50,93	53,73	66,38	75,75	85,64	92,11	96,38	99,14	99,52

Concentration initiale 20 mg/L

Temps de prélèvement (s)	0,5	5	10	15	20	25	30	40
Absorbance	1,45	1,45	1,08	0,79	0,65	0,41	0,25	0,09
Concentration résiduelle (mg/L)	11,34	8,70	6,38	4,57	3,66	2,16	1,14	0,17
Abattement (%)	43,29	56,48	68,09	77,15	81,69	89,19	94,29	99,15

Concentration initiale 50 mg/L

Temps de prélèvement (s)	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Concentration résiduelle	13,74	5,11	3,65	0,89	0,17	0,13
Absorbance	0,86	0,36	0,26	0,23	0,10	0,09
Abattement	31,30	74,47	81,76	95,53	99,17	99,36

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse

Etude de l'influence du pH sur une concentration de 10 mg/L

pH	Absorbance	Concentration résiduelle de BM	Abattement (%)
3	0,14	0,399	96
5	0,095	0,039	99,74
10	0,08	0,026	99,93

Annexe VII: Principaux appareils utilisés



1) Spectrophotomètre JENWAY 7305



2) Centrifugeuse SEROA 4226

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse



3) Four à moufle HERAEUS MR



4) Etuve HERAEUS



5) Balance analytique



6) pH-mètre

Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisé aux oxydes de manganèse



7) Broyeuse à couteaux



8) Spectrophotomètre DR 5000