



# ■ Dégradation du bleu de méthylène par la lignine imprégnée aux oxydes de manganèse

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU  
MASTER EN INGENIERIE DE L'EAU ET L'ENVIRONNEMENT.  
OPTION : Eau et Assainissement

Présenté et soutenu publiquement le 25 Octobre 2016 par

**Fati SEYDOU BOUKARI**

Travaux dirigés par :

**Dr Igor OUEDRAOGO**

(Enseignant chercheur au Laboratoire de Biomasse, Energie et Biocarburant)

Et

**Natty Nattoye KPAI**

(Ingénieur de recherche au Laboratoire de Biomasse, Energie et Biocarburant)

Jury d'évaluation du stage :

Président : Dr Yohann RICHARDSON

Membres et correcteurs : Natty Nattoye KPAI

Boukary SAWADOGO

Promotion

[2015/2016]

## DEDICACES

Je dédie ce travail à :

- Mes parents, Seydou Boukari et Habsatou Amirou Illa, dont aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de faire depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Le long de mon petit parcours sur le peu de chose que l'Omniscient m'a permis d'acquérir, un enfant ne peut jamais vous rendre la pareille. Puisse DIEU vous honorer éternellement et vous préserve encore longtemps à nos côtés.
- Mes grands-parents maternels, Maimouna Souna et Amirou Illa, vous qui m'avez accueilli dès mon premier jour sur Terre, responsable de ma première éducation et jusqu'à ce jour vous n'avez jamais failli. Vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.
- La mémoire de mes grands-parents paternels, Boukari Alzouma et Zeinabou Yaro, vous qui avez tant sacrifié pour mon père et dont nous ne cessons d'en bénéficier. Que vos âmes reposent en paix.
- Mes chers petits frères présents dans tous mes moments de joies et de peines. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.
- Mes oncles et tantes de crainte d'en oublier, je n'ai pas cité de nom. Les mots manquent aujourd'hui pour exprimer ce que je ressens. Vous avoir auprès de moi sera toujours mon plus grand réconfort. Que Dieu vous donne longue et heureuse vie.
- Tous les membres de ma famille, petits et grands.

Veuillez trouver dans ce travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

## REMECIEMENTS

Mes sincères remerciements vont à l'endroit de toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

- Tout d'abord, j'adresse mes remerciements la coopération Danoise au Niger pour l'octroi de la bourse à travers le programme PASEHA 2 et particulièrement Mr Martin AIGLE et Mr Arnaud LESCURE qui ont suivi de près ma formation.
- Je tiens à remercier vivement mon maître de stage Dr Igor OUEDRAOGO pour la confiance placée en moi en me permettant de travailler sur ce thème, Mr Natty Nattoye Kpai pour l'encadrement et aussi sa confiance qui m'a permis de m'accomplir dans cette tâche. Il fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.
- Au Responsable du LBEB (Laboratoire de Biomasse, Energie et Biocarburant), Dr. Sayon SIDIBE de m'avoir permis d'effectuer mes différents travaux dans le cadre de mon stage.
- Je tiens également à remercier tout le personnel du LBEB, et spécialement le technicien du laboratoire Mr Odilon, pour leur disponibilité et pour leur appui à travers des formations et échanges afin de faciliter la compréhension et la rédaction du document
- Mes hommages à tout le corps enseignant de la Fondation 2iE pour la qualité de la formation.
- Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes ; ma famille, amis, camarades de classe ; qui m'ont conseillé, lu et relu mon document lors de la rédaction de ce rapport de stage.

C'est avec un sentiment de devoir accompli que j'écris ces lignes pour vous remercier pour tout ce que vous avez pu faire pour ma modeste personne. Votre dévouement, votre sympathie et votre estime ont fait de moi ce que je représente aujourd'hui. A présent, je n'ai qu'une seule chose à vous dire : « Croyez en vos forces si vous voulez être toujours forts car la fatigue ne terrasse que ceux qui mesurent leurs pas. Sachez que chaque génération trouve sa mission dans une certaine opacité et c'est à elle de l'accomplir ou de la trahir »

## RESUME

Les polluants réfractaires tels que les colorants qui se retrouvent dans les effluents textiles s'avèrent être difficilement biodégradables. L'objectif de cette étude est d'étudier les performances d'un catalyseur supporté sur la lignine, pour la dégradation du bleu de méthylène, par un procédé hybride qui est l'adsorption par la lignine et l'oxydation par les oxydes de manganèse fixés sur la lignine en milieu aqueux. L'effet du temps de contact, de la concentration initiale du bleu de méthylène (10, 20, 50 et 100mg/L) et du pH (3, 5 et 10) ont été étudiés.

Il en est ressorti que le bleu de méthylène a été dégradé par les  $MnO_2$  avec une minéralisation partielle. La performance catalytique diminue avec l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène. En effet, on passe d'un abattement de 98% en 10 min pour une concentration de 10 mg/L à un abattement de 60% au bout de 8 heures pour une concentration de 100 mg/L à un pH égal à 5. La cinétique de réaction d'adsorption suit un mécanisme de pseudo premier ordre pour toutes les concentrations sauf pour celle à 100 mg/L qui est de pseudo second ordre. Le matériau peut être réutilisé mais ses propriétés catalytiques en sont modifiées car l'efficacité baisse. Ainsi pour 10mg/L, au bout de 15 minutes la performance baisse d'environ 20% pour le deuxième et troisième cycle et pour 20mg/L, autour de 40% pour le deuxième cycle et 55% pour le troisième cycle au bout de 40 minutes. Ce matériau est une alternative pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables en solution.

**Mots clés :** Bleu de méthylène, lignine, oxyde de manganèse, catalyse, dégradation.

## ABSTRACT

Pollutants such as dyes found in textile effluents are usually hardly biodegradable. This study aims to study the performance of catalytic compound in degradation of a specific dye: methylene blue. Combined processes involving adsorption by lignin and oxidation by manganese oxide ( $MnO_2$ ) on lignin support in aqueous medium were studied. The current investigation focused on the effect of contact time, the initial concentration of the methylene blue (10, 20, 50 and 100mg / L) and the pH (3, 5 and 10). The methylene blue has been degraded by manganese oxides which partially mineralize this dye. The catalytic action was found to decrease as the concentration of methylene blue increases. In fact, at pH of 5, 98% reduction was achieved in only 10 minutes for methylene blue concentration of 10 mg / L. However, at the same pH, only 60% reduction was achieved after 8 hours for the concentration of 100 mg / L. The adsorption follows a pseudo first order mechanism for all concentrations, except the 100 mg / L which fitted the pseudo second order. Moreover, the material was found to be reusable but the catalytic effect had changed. The performance decreased by approximately 20% at the second and third cycles for 10mg / L after 15 minutes, about 40 % and 55 % at the second and the third cycle, respectively, for 20mg / L after 40 minutes. So we can consider this method as an alternative of dye degradation.

**Key words:** Methylene blue, degradation, lignin, manganese oxide, catalyst

## LISTE DES ABREVIATIONS

**BM** : bleu de méthylène

**MnO<sub>2</sub>** : oxyde de manganèse

**KMnO<sub>4</sub>** : permanganate de potassium

**POA**: Procédé d'Oxydation Avancé

**HCL**: Acide chlorydrique

**NH<sub>4</sub>OH** : hydroxyde d'amonium

**ppm** : partie par million

**ERI** : Eaux résiduaires industrielles

**TiO<sub>2</sub>** : Oxyde de titane

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Sulfate de sodium

**NaNO<sub>3</sub>** : Nitrate de sodium

## Table des matières

DEDICACES.....	i
.....	i
REMECIEMENTS.....	ii
RESUME.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTE DES ABREVIATIONS.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
Introduction.....	1
I. Synthèse bibliographique.....	3
I.1. Généralités sur les colorants.....	3
I.2. Classification des colorants.....	4
I.3. Risques pour l'environnement et la santé.....	5
I.4. Le bleu de méthylène.....	5
I.5. Quelques techniques de traitement des effluents textiles.....	7
I.5.1. Le traitement biologique.....	7
I.6. Les oxydes de manganèse.....	11
I.7. Mécanisme de dégradation du bleu de méthylène par les oxydes de manganèse.....	12
I.8. La lignine.....	13
I.8.1. Structure moléculaire.....	13
I.8.2. Extraction de la lignine.....	15
I.8.3. Intérêt de la lignine.....	17
II. Matériel et méthodes.....	19
II.1. Matériel.....	19
II.1.1. La lignine.....	19
II.1.2. Le bleu de méthylène.....	19
II.2. Méthodes.....	19
II.2.1. Extraction de la lignine.....	19
II.2.2. Caractérisation de la lignine :.....	19
II.2.3. Préparation de la solution d'imprégnation.....	21
II.2.4. Imprégnation de la biomasse.....	21
II.2.5. Test en batch du bleu de méthylène.....	22
II.2.6. Méthode d'analyse.....	25

II.2.7. Test sur la dégradation / minéralisation du bleu de méthylène : Spectre d'adsorption.....	28
III. Résultats et discussion.....	29
III.1. Caractérisation de la lignine.....	29
III.2. Test en batch du bleu de méthylène.....	30
III.2.1. Test de dégradation/ minéralisation du bleu de Méthylène.....	30
III.2.2. Effet du pH.....	34
III.2.3. Effet de la concentration.....	35
III.2.4. Réutilisation du matériau.....	37
III.2.5. Influence des ions sulfates et nitrates.....	40
Conclusion et recommandations.....	43
Bibliographie.....	44
Annexes.....	I
.....	VII

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I:</b> Quelques groupements chromophores et auxochromes, (Noura 2011).....	3
<b>Tableau II :</b> Classification des colorants selon leur nature chimique et tinctoriale.....	4
<b>Tableau III:</b> Quelques propriétés du bleu de méthylène, (SAIDI, 2013).....	6
<b>Tableau V:</b> Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux, (Samiha, 2008) ...	9
<b>Tableau VI:</b> Analyse élémentaire de la biomasse, (Suzie et al., 2009).....	14
<b>Tableau VII:</b> Méthodes de précipitation de la lignine (Kannangara, 2015).....	16
<b>Tableau VIII:</b> Applications récentes et potentielles de la lignine.....	18
<b>Tableau IX :</b> Concentrations des ions sulfates et nitrates.....	25
<b>Tableau X :</b> Caractérisation de la lignine.....	30
<b>Tableau XI :</b> Concentration des ions sulfates et Nitrates.....	33
<b>Tableau XII:</b> Tableau comparatif.....	33
<b>Tableau XIII:</b> Cinétique de décoloration du BM.....	37
<b>Tableau XIV:</b> Cinétique de décoloration- influence des ions nitrates.....	40
<b>Tableau XV:</b> Cinétique de décoloration- influence des ions sulfates.....	41

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1:</b> Structure du bleu de méthylène, Barthe et al. , (2012).....	6
<b>Figure 2:</b> Les procédés d'oxydation avancée (Samiha, 2008) .....	10
<b>Figure 3:</b> Possible décomposition du MB par les $MnO_2$ (Zhao, et al., 2013). .....	13
<b>Figure 4:</b> a. Structure moléculaire de la lignine; b. Principales liaisons covalentes entre la lignine et les polysaccharides.....	14
<b>Figure 5:</b> Monomères constituant la lignine .....	15
<b>Figure 6:</b> a. Solution de $KMnO_4$ ; b. Imprégnation de la lignine : mélange lignine + $KMnO_4$ après 5 heures.....	22
<b>Figure 7:</b> Test de décoloration : prise de solution de BM.....	23
<b>Figure 8:</b> Spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV/visible (JENWAY US-008).....	26
<b>Figure 9:</b> Solution étalon pour l'établissement de la courbe. ....	27
<b>Figure 10:</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	27
<b>Figure 11:</b> Analyse thermogravimétrique de la lignine .....	29
<b>Figure 12:</b> Test comparatif lignine imprégnée/ lignine non imprégnée.....	31
<b>Figure 13:</b> Spectre de dégradation du BM .....	32
<b>Figure 14:</b> Taux d'abattement du BM en fonction du pH du milieu réactionnel. ....	34
<b>Figure 15:</b> Effet de la concentration .....	35
<b>Figure 16:</b> décoloration du bleu de méthylène au cours du temps.....	36
<b>Figure 17 :</b> Effet de la concentration .....	36
<b>Figure 18:</b> Réutilisation sur trois cycles .....	38
<b>Figure 19 :</b> Réutilisation sur trois cycles .....	38
<b>Figure 20:</b> Spectre de dégradation du BM sur plusieurs cycles après 60 minutes .....	39
<b>Figure 21 :</b> Influence des ions ( $Na^+$ , $NO_3^-$ ).....	40
<b>Figure 22:</b> Influence des ions ( $Na^+$ , $SO_4^{2-}$ ).....	41

## Introduction

L'eau est l'élément central de tout processus de développement socio-économique, et ce quel que soit le degré de développement de la société. L'une des récentes menaces sur les ressources en eau est l'émergence de nouveaux composés synthétiques due à l'essor de la chimie industrielle. Ces composés sont utilisés dans divers secteurs d'activité et, transportés par les eaux, se retrouvent dans l'environnement où ils demeurent pendant plusieurs années du fait de leur faible biodégradabilité, fragilisant ainsi l'équilibre naturel des écosystèmes. Le secteur du textile n'échappe pas à cette problématique. En effet, avec la forte croissance démographique, l'on est passé de la production artisanale où les colorants utilisés étaient naturels, extraits principalement des plantes, à une production industrielle avec une utilisation massive des produits synthétiques. Les résidus de ces produits à savoir les colorants et d'autres polluants se retrouvent ainsi dans les effluents. (Bouafia, 2010).

Dans le monde environ 140 000 tonnes/an des colorants se retrouvent dans les rejets<sup>1</sup>. Ces colorants de par leur structure complexe résistent aux traitements conventionnels, tels que la précipitation, la coagulation/floculation, la biodégradation microbienne. Ils se retrouvent donc dans l'environnement et ont des effets néfastes pour les écosystèmes. Jian et al (2015) soulignent le fait qu'ils empêchent la pénétration de la lumière au niveau des cours d'eau, diminuent l'activité photosynthétique des plantes aquatiques, et sont responsables de l'intoxication des poissons et autres organismes aquatiques. Face à l'inefficacité des méthodes traditionnelles de dépollution (traitements physiques, chimiques ou biologiques) pour la dégradation de ces substances, beaucoup de recherches ont porté durant des décennies sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancés (POA). Leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques a déjà été démontré (Samiha, 2008). Cette technologie se base sur la production in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ), espèces fortement oxydantes et très réactives. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique. Ainsi Ammar, et al (2001) ont testé la photo catalyse avec l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui a complètement dégradé le bleu de méthylène en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Parmi les POA, figure la catalyse hétérogène qui met en jeu un catalyseur à base d'oxyde de manganèse qui est beaucoup utilisé dans le traitement de l'eau.

L'oxyde de manganèse a la capacité d'être à la fois un bon adsorbant et un bon catalyseur. (Jinbo, et al., 2008) Il est très utilisé comme oxydant pour dégrader les polluants organiques

---

<sup>1</sup> <https://www.highbeam.com/doc/1G1-192260170.html>

non biodégradables avec un potentiel d'élimination, 90% à 99% d'abattement (Chen, et al., 2008), des polluants réfractaires en général et des colorants en particulier (Wang, et al., 2014).

Cependant le problème majeur qui se pose avec ces traitements est la séparation de ces oxydes de l'eau traitée, ce qui engendrent une étape et des couts supplémentaires. Cette difficulté de séparation limite aussi une éventuelle réutilisation de ces oxydes. Il est donc important de trouver des moyens de séparation des oxydes de l'eau traitée.

La fixation de ces oxydes sur un support semble être une solution à ce problème. Ce support doit être un bon adsorbant et très accessible localement. Ainsi plusieurs supports présentant des propriétés d'adsorption ont été identifiés : la cellulose (Maliyekkal et al. 2010), les charbons (Duan, et al., 2014), les argiles telles que la zéolite (Duarte, et al., 2010) et la lignine (Jitao , et al., 2012).

De tous ces supports, la lignine présente en plus de ses capacités d'adsorption, un coût relativement moindre par rapport aux matériaux de synthèse, et une plus grande disponibilité et constitue un déchet des industries papetières. La lignine est très riche en carbone (66,35%) (Suzie , et al., 2009) ce qui fait d'elle un bon adsorbant. Elle est produite à hauteur de 50 millions de tonne par an dans le monde et environ 10% seulement sont réutilisés comme souligné par (Cheung , et al., 2007). Les matériaux modifiés se présentent comme une nouvelle alternative, elle permet de combiner les matériaux entre eux afin de limiter leurs inconvénients individuels. Ainsi notre travail consistera à préparer un nouveau matériau (organique-inorganique) par la réduction du permanganate (inorganique) sur un support organique, la lignine de Kraft, afin de dégrader le bleu de méthylène en solution. Spécifiquement il s'agit de:

- Préparer et caractériser un catalyseur d'oxyde de manganèse MnOx supporté sur la lignine ;
- Etudier à l'échelle de laboratoire l'efficacité catalytique du catalyseur dans la dégradation du BM en milieu aqueux ;

Notre travail va s'articuler autour de ces trois points principaux à savoir :

- Une synthèse bibliographique dont les grandes lignes sont : les généralités sur les colorants, les méthodes de traitement existants et la méthode que nous utiliserons pour ce travail
- Une présentation du matériel et de la méthodologie utilisée
- Présentation des résultats et les discussions

## I. Synthèse bibliographique

### I.1. Généralités sur les colorants

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (matière textile) se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur. (Barthe, et al., 2012). Donc un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre.

De manière générale, le colorant est un assemblage de groupes chromophores, un ou plusieurs groupes auxochromes et de structures aromatiques conjuguées. Il s'agit d'une molécule, le chromogène, dont l'arrangement complet des atomes qui la constituent donne naissance à la couleur observée. Ce sont les chromophores, par absorption sélective d'énergie, qui transforment la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps et ceci par transmission ou diffusion, dans le spectre visible (380 à 750 nm). La coloration plus ou moins intense de chaque colorant dépend de sa constitution chimique. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. Les auxochromes, d'autres groupes d'atomes du chromogène, peuvent aussi intensifier ou changer la couleur due au chromophore (Boulal A. et Bouachema M., 2014).

**Tableau I:** Quelques groupements chromophores et auxochromes, (Noura 2011)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (- NO <sub>2</sub> ou NO <sub>3</sub> )	Alloxy (-OR)
Sulfure (<C-S)	Groupements donateurs d'électrons

L'utilisation des colorants doit répondre à un certain nombre de critères qui sont :

- Résistance à l'abrasion ;
- Stabilité photo-lytique des couleurs ;

- Résistance à l'oxydation chimique simple (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

Ces caractéristiques propres aux colorants montre qu'ils sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales (lumière, température, agent oxydant, attaque microbienne) ce qui explique leur persistance dans l'environnement et les rend peu disposés à la biodégradation. (Bouafia, 2010)

## I.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur origine, naturels (bois, racines, graines, fleurs et fruits) ou synthétiques, principalement faits à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène). En teinturerie les colorants sont classés principalement soit selon leur nature chimique qui repose sur la nature du groupe chromophore, ou selon leurs caractéristiques tinctoriales qui dépend du mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. (Barthe, et al., 2012)

La classification des colorants selon leur nature chimique et catégories tinctoriales est donnée par le **Tableau II** (Boulal A. et Bouachema M., 2014).

**Tableau II** : Classification des colorants selon leur nature chimique et tinctoriale

Classification chimique	Classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none"><li>• Les colorants azoïques</li><li>• Les colorants anthraquinoniques</li><li>• Les colorants triphénylméthanes</li><li>• Les colorants indigoïdes</li><li>• Les colorants xanthènes</li><li>• Les phtalocyanines</li><li>• Les colorants nitrés et nitrosés</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Colorants réactifs</li><li>• Colorants directs ou substantifs</li><li>• Colorants dispersés</li><li>• Les colorants acides ou anioniques</li><li>• Les colorants basiques ou cationiques</li><li>• Les colorants à mordants</li><li>• Colorants de cuve</li></ul>

Parmi ces colorants certains sont solubles (colorants acides ou anioniques, colorants directs ou substantifs, colorants basiques ou cationiques, colorants à mordants) et d'autres sont insolubles : les pigments (colorants de cuve, colorants réactifs, colorants dispersés, colorants au soufre, colorants au naphtol) (Barthe et al., 2012).

En **Annexe 1** sont donnés les différents taux de fixation sur les textiles pour les différentes classes de colorants (Noura, 2011).

### **I.3. Risques pour l'environnement et la santé**

De plus en plus, le problème de gestion des eaux usées devient important voir crucial. Le rejet des colorants dans l'environnement constitue une petite proportion de cette pollution des eaux mais ceux-ci sont visibles dans l'eau à cause de leur couleur et sont surtout très néfastes pour l'environnement (Noura, 2011).

L'eutrophisation est favorisée par le nitrate et le phosphate, qui sont les principaux nutriments des algues, libérés dans l'eau par l'activité microbienne sur les colorants. Par ailleurs ils sont aussi toxiques pour les microorganismes et donc affecte la régulation naturelle. Les colorants sont une source de pollution visuelle mais au-delà de cette nuisance ils ont la capacité de bloquer la transmission de la lumière dans l'eau réduisant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Ils s'accumulent dans les organismes vivants car ce sont des substances dont l'organisme n'a pas besoin. Ils ne rentrent pas dans les métabolismes, et comme étant non biodégradables ils sont difficiles à éliminer, ils se bio-accumulent dans les tissus. Ils sont la cause de plusieurs dommages sur la santé et ils peuvent :

- Etre mutagènes.
- Etre génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhiber ou déficit du fonctionnement de certaines enzymes
- Augmenter la perméabilité intestinale.

### **I.4. Le bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dérivé de l'éthyltoluidine, fait partie des colorants cationiques<sup>2</sup> de par sa classification tinctoriale. Ce sont des sels d'amines ce qui leur confère une grande solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

---

<sup>2</sup> Bleu de méthylène

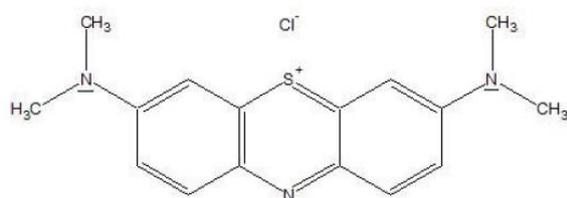
C'est un composé organique dont la formule brute est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  avec une masse molaire de 319,852 g mol<sup>-1</sup>, se présentant sous forme d'une poudre cristalline verdâtre.

**Tableau III:** Quelques propriétés du bleu de méthylène, (SAIDI, 2013)

Propriétés	Valeurs
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
pH	5,9
pKa	3,8
$\lambda_{max}$ (nm)	665 ou 662
Point de fusion (°C)	180

Dans la classification chimique il se retrouve dans les colorants dits azoïques qui sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) dans la molécule. Ce type de colorant est le plus répandu mondialement avec plus de 50% de la production de matière colorante (Noura, 2011).

Le bleu de méthylène fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lesquels deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Le bleu de méthylène est le plus important des colorants basiques. Il est utilisé dans plusieurs domaines tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Il s'utilise en milieu basique et parfois en milieu acide. Il est utilisé en industrie textile au départ pour teindre le coton, la laine et la soie. Mais il est maintenant de plus en plus utilisé pour colorer les fibres acryliques, sur lesquelles il permet des nuances très vives et résistantes.



**Figure 1:** Structure du bleu de méthylène, Barthe et al. , (2012)

## **I.5. Quelques techniques de traitement des effluents textiles**

Les effluents issus des industries textiles contiennent une quantité non négligeable de produits indésirables tels que les colorants qui sont très solubles et non biodégradables. Ces substances se retrouvent dans l'eau rejetée après le rinçage qui emporte les molécules qui ne sont pas bien fixées par manque d'affinité avec les fibres à colorer.

De ce fait plusieurs techniques de traitement de ces rejets ont été étudiées dont entre autre la biodégradation microbienne (Nigam et al, 1996), la filtration sur membrane (Xu et Lebrun, 1999), l'oxydation (Balanosky et al 2000), l'ozonation (Konsowa, 2003). Ils suivent tous un schéma classique qui consiste le plus souvent à un prétraitement, un traitement primaire, un traitement secondaire et un traitement tertiaire si nécessaire. Les méthodes utilisées sont soit physiques, chimiques, physico-chimiques ou biologiques.

### **I.5.1. Le traitement biologique**

Ce procédé de traitement repose sur le principe de dégradation de la pollution organique biodégradable en composés inorganiques par des bactéries. On distingue le traitement aérobie, ou la dégradation se fait en présence d'oxygène, le traitement anaérobie ou la dégradation se fait en absence d'oxygène. Cependant, même étant organiques, les colorants sont des composés très peu voire non biodégradables donc le traitement biologique est très peu adapté. Néanmoins des études ont montré que les colorants azoïques peuvent être décolorés au cours de la digestion anaérobie par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore mais la minéralisation est partielle donnant naissance à des sous-produits (formation d'amine) beaucoup plus toxiques que la molécule initiale (Noura, 2011).

Les méthodes biologiques conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et al. (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques

#### **I.5.1.1. Le traitement physique**

C'est un procédé qui se base sur les propriétés physiques des particules et des interactions qui existent entre les particules et l'interface du récepteur. Parmi ces procédés on retrouve la filtration sur membrane, la floculation, la coagulation, l'adsorption. L'inconvénient majeur de ces méthodes est qu'elles ne permettent pas une minéralisation du produit. On assiste le plus souvent soit à un transfert de pollution d'une phase à une autre, ce qui pose un autre

problème, celui de la gestion du concentrât. Le traitement de ce concentrât s'avère être plus couteux que celui de l'effluent brut (Guivarch, 2004).

On peut également rencontrer des cas où le polluant est dégradé en d'autres sous-produits qui s'avèrent être plus toxiques que les composés de départ (Noura, 2011).

- **Adsorption**

Parmi tous les procédés cités, c'est une technique qui est beaucoup utilisée et facile à mettre en place. L'adsorption est l'adhésion d'une entité sur une surface. C'est un phénomène de surface qui met en jeu la force d'attraction entre les différentes molécules. Cette attraction peut être soit physique (physisorption) soit chimique (chimi-sorption). La physisorption est un procédé par lequel les molécules ne subissent pas de modification lors de l'adsorption, la molécule adsorbée peut donc être récupérée ultérieurement. Les interactions se font entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant), assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals (Ferro-Garcia, et al., 1998; Calvet, et al., 1980). Au cours de la chimi-sorption des réactions chimiques entre la surface et l'adsorbat se passent et de nouvelles liaisons se créent à la surface de l'adsorbant (Calvet, et al., 1980).

L'adsorption permet d'éliminer les polluants organiques ou inorganiques des effluents. Elle semble être adaptée à l'industrie textile (Yang, et al, 1998). Mais cette technique permet juste un transfert de pollution d'une phase liquide à la phase solide, elle ne permet pas une minéralisation du polluant.

#### **I.5.1.2. Le traitement chimique**

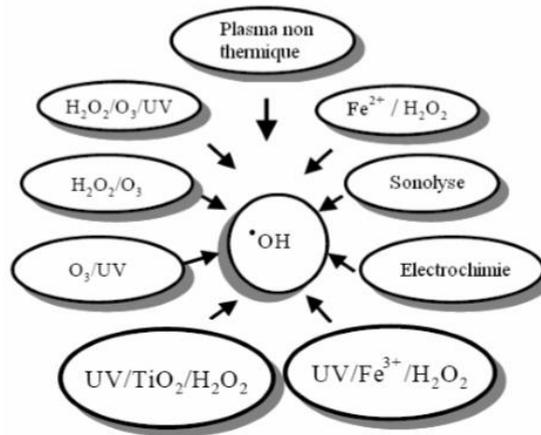
Les procédés d'oxydation chimiques classiques reposent sur l'ajout d'oxydant chimique tels que le  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ , et le  $\text{O}_3$  qui sont efficaces pour traiter les composés organiques réfractaires à la biodégradation. Mais l'efficacité de ce procédé est réduite car non seulement nécessite un apport continu de ces oxydants mais aussi du fait l'instabilité de certains composés dont les sous-produits qui sont obtenus sont plus toxiques que les produits initiaux. ( Hamada, et al., 1998) D'où le recourt à d'autres procédés beaucoup plus poussés tels que les POA, l'oxydation humide et même l'incinération. Les POA présentent l'avantage de travailler à température ambiante et à pression normale contrairement à l'incinération et à l'oxydation humide.

**Tableau IV:** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux, (Samiha, 2008)

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH <sup>•</sup>	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
H <sub>2</sub> O	1,7
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,5
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

Les POA se présentent ces dernières années comme une stratégie viable pour dégrader n'importe quel polluant organique.

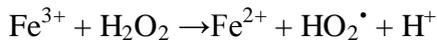
Donc en réponse aux contraintes rencontrées lors de l'oxydation chimique classique, les oxydants cités plus haut sont cette fois combinés entre eux ou aux rayons UV, à l'exception de l'ozone (O<sub>3</sub>) qui une fois dans l'eau donne le même résultat. Il y a production des radicaux très réactifs in situ tels que le OH<sup>•</sup> et le HO<sub>2</sub><sup>•</sup> capables de dégrader les polluants organiques et inorganiques (Bouafia, 2010). Le radical hydroxyle est de loin le meilleur oxydant (**Tableau IV**) utilisé pour le traitement de l'eau car il est très peu sélectif. Parmi les POA on peut citer le procédé fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /Fe<sup>2+</sup>), l'ozonation (O<sub>3</sub>), la peroxonation (O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'électro-fenton, procédés photochimiques (photolyse direct, photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, photolyse de O<sub>3</sub>, la photo-peroxonation, photofenton), photocatalyse hétérogène avec TiO<sub>2</sub> et la sonolyse. De toutes ces méthodes la peroxonation, photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, photolyse de O<sub>3</sub> et la photocatalyse hétérogène sont les plus prometteuses (Smith H. et Zhou D.W, 2002).



**Figure 2:** Les procédés d'oxydation avancée (Samiha, 2008)

- **Procédé Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )**

C'est une technique qui se base sur la production des espèces oxydantes par une série de réaction utilisant les ions ferreux ou ferriques pour décomposer le peroxyde ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) selon les équations :



Les polluants sont dégradés en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et acides organiques par ces radicaux hydroxyles produits.

- **Ozonation : ( $\text{O}_3$ )**

L'ozone est très sélectif et agit selon deux mécanismes : soit l'attaque électrophile directe par l'ozone moléculaire ou l'attaque indirecte par la formation des radicaux hydroxyles.

Il a été rapporté également par Solozhenko *et al.* (1995) que les colorants basiques, acides, réactifs et directs sont faciles à éliminer par ce process contrairement aux colorants soufrés et dispersés.

L'ozone peut être combiné au peroxyde d'hydrogène afin d'améliorer son efficacité pour la dégradation des composés organiques : c'est la **péroxonation** ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Mais les contraintes restent presque les mêmes car bien que plus efficaces que l'ozonation simple, elle est limitée par la vitesse de réaction entre  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Guivarch, 2004)

- **Photocatalyse hétérogène avec le  $\text{TiO}_2$  : ( $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. L'oxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement des ERI. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants selon Bessekhoud et al. (2003).

Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de certains micropolluants organiques (Torimoto, et al., 1996)

Les POA sont de plus en plus utilisés pour les études de dégradation des colorants. Ils présentent de nombreux avantages car sont simple à réaliser; permettent d'éliminer rapidement les polluants; la production in-situ des radicaux réactifs; ne produisent pas de déchets secondaires; et sont efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables (Crini, et al., 2007) . Mais quand même ils présentent des inconvénients tels que : la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés et ce sont des procédés émergents.

### **I.6. Les oxydes de manganèse**

Le manganèse est le onzième constituant le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième plus abondant des métaux de transition. Il se présente sous plusieurs états d'oxydation tels que Mn (II) dans la lithosphère, Mn (III) dans l'atmosphère et Mn (IV) dans l'hydrosphère (Richard, 2011) . La principale forme de manganèse dans les eaux naturelles est le Mn (II) (Rudder, et al., 2004). L'oxyde de manganèse un oxydant en phase solide bien connu, et ses réactions rédox avec des produits chimiques organiques ont été largement étudiées. Ses propriétés chimiques et physiques combinées à sa flexibilité structurelle le rendent utile et apte à l'application dans la technologie dont entre autre les échanges d'ions, l'adsorption moléculaire, la catalyse et comme super-condensateur électrochimique (Jinbo, et al., 2008). La dégradation des substances telles que les substances humiques (acides humiques et des acides fulviques), l'atrazine, les hydroxylamines, ascorbate, en présence de MnO<sub>2</sub>.est bien connue. Il est parmi les plus forts oxydants naturels avec des potentiels de réduction compris entre 1,27 et 1,50 V.

L'oxyde de manganèse est capable de dégrader les molécules organiques (Chen, et al., 2008). Par exemple, Jinbo, et al. (2008) l'ont testé pour traiter un colorant azoïque (Rouge Congo) dans l'eau et trouvèrent un abattement de 90% en 2 heures à un pH égal à 7.6. Selon Weixin Zhang et al, (2006) , ces oxydes possèdent également une surface spécifique. Donc en plus d'oxyder ils peuvent également adsorber selon la nature du milieu d'étude. Par ailleurs des études plus récentes démontrent que la dégradation par ces MnO<sub>2</sub> est favorisée à des pH plus acides et l'adsorption à des pH basiques (Zhao, et al., 2013). En effet un pH acide facilite la

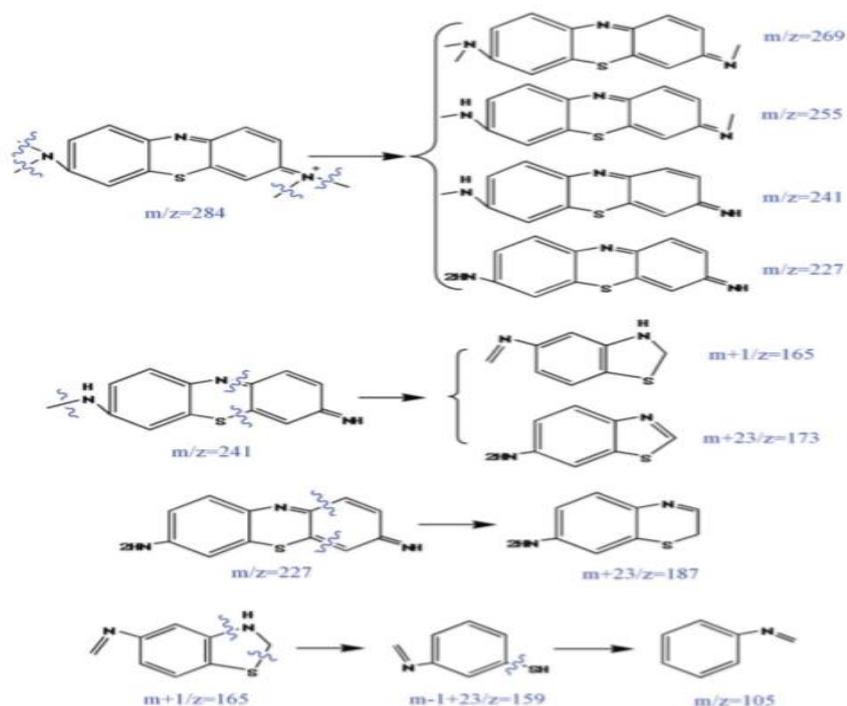
protonation des  $\text{MnO}_2$ , qui sont réduits en  $\text{Mn}^{2+}$ , et améliore les forces électrostatiques entre les fonctions de surface du matériau et des colorants cationiques comme le BM. L'équation de Nerst,  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ , corroborent ce fait car la diminution du pH pourrait réduire le potentiel du couple  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$  et donc augmenter le pouvoir d'oxydation du système.

Mais l'utilisation de ces oxydes a une limite qui est leur post récupération après traitement et une fois dans la nature, le manganèse présente un danger pour celui-ci à une concentration de 5 mg/L.

Les scientifiques s'intéressent donc de plus en plus à la fixation des oxydes métalliques tels que l'oxyde de manganèse sur des supports afin de résoudre le problème de séparation. Plusieurs supports ont déjà été testés tels que : la cellulose (Igor, et al., 2016), charbon actif (Kaboré, 2015) et bien d'autres.

#### **I.7. Mécanisme de dégradation du bleu de méthylène par les oxydes de manganèse**

Les oxydes de manganèse dégradent par un mécanisme d'oxydation qui consiste en un échange d'électron entre la molécule de BM et ces oxydes. Mais le chemin réactionnel est complexe ce qui le rend difficile à expliquer. La décoloration correspond à la destruction des groupes chromophores responsable de la couleur. Quelques études sur la dégradation du BM par les  $\text{MnO}_2$  ont déjà été fait et les résultats trouvés permettent de conclure que le BM de méthylène a complètement été dégradé en plus du benzène, en de molécules plus petites telles que le  $\text{NO}_3^-$  et le  $\text{SO}_4^{2-}$  (Zhao, et al., 2013). Le manganèse en fin de réaction, ayant été réduit, se retrouve probablement à un état d'oxydation Mn (II) Le mécanisme de la dite dégradation est donné par les équations suivantes qui donnent la possible décomposition de la molécule de BM :



**Figure 3:** Possible décomposition du MB par les  $\text{MnO}_2$  (Zhao, et al., 2013).

On peut également suivre la décomposition du BM à travers les bandes spectrales. Il a été rapporté la dégradation du bleu de méthylène en suivant ses pics d'absorbance, il est décomposé par un clivage à travers une N-déméthylation (Zhang, et al., 2002), en d'autres produits intermédiaires. Les pics de dégradation ont été comparé aux pics l'azure B (AB), l'azure A (AA), l'azure C (AC), et la thionine (TH) à 650, 640, 618, et 600 nm, respectivement qui sont similaires aux pics du bleu de méthylène après différents temps de réaction (Wen, et al., 2012). Le bleu de méthylène est donc dégradé.

Néanmoins d'autres études telles que (Brito Benetolia, et al., 2012), (Ammar, et al., 2001) et (Huang, et al., 2010) ont proposé des schémas réactionnels de la décomposition du bleu de méthylène par oxydation des procédés d'oxydation avancés. (**Annexe 12**)

## I.8. La lignine

### I.8.1. Structure moléculaire

La lignine constitue la plus importante source de matière organique après la cellulose. La biomasse ligno cellulosique contient généralement : 70 à 80% de polysaccharides et de 15 à 30% de lignine. Les polysaccharides sont essentiellement constitués de cellulose en majorité et d'hémicelluloses. (Delmas, 2011) Elle joue le rôle de lien entre les molécules de cellulose et d'hémicellulose (**Figure 4a**). Ces liens sont principalement des liaisons covalentes de type

éther et ester. Des études ont également montré que la lignine est le constituant qui contient le plus de carbone fixe (**Tableau V**).

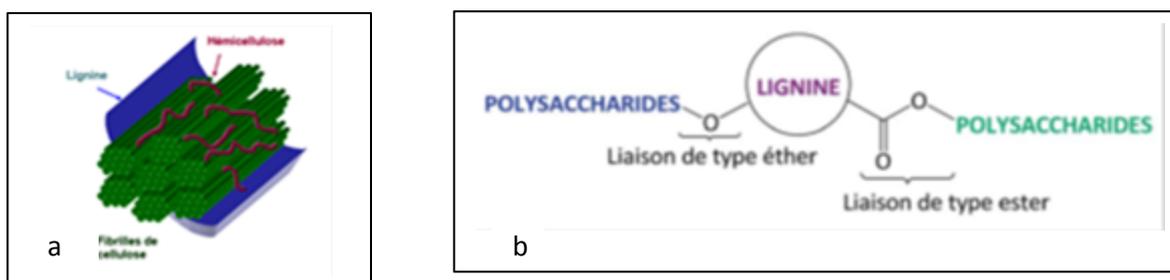
**Tableau V:** Analyse élémentaire de la biomasse, (Suzie et al., 2009)

	C%	H %	N %	S %
Bagasse	47,10	6,21	0,25	Nil
Cellulose pulp <sup>a</sup>	43,35	6,63	<0,1	Nil
Lignin <sup>a</sup>	66,35	5,46	1,17	1,52
Organosolv lignin <sup>b</sup>	66,85	6,00	0,23	Nil

<sup>a</sup> From reaction using [C2 mim][ABC] 190°C for 120 minutes

<sup>b</sup> Supplied by Sigma Aldrich

On la retrouve généralement dans les plantes vasculaires, dans lesquelles elle est responsable de la cohésion des différentes entités de la plante lui conférant une certaine rigidité. La **Figure 4**<sup>3</sup> ci-dessous présente la structure moléculaire de la lignine et les principales liaisons covalentes entre la lignine et les polysaccharides.

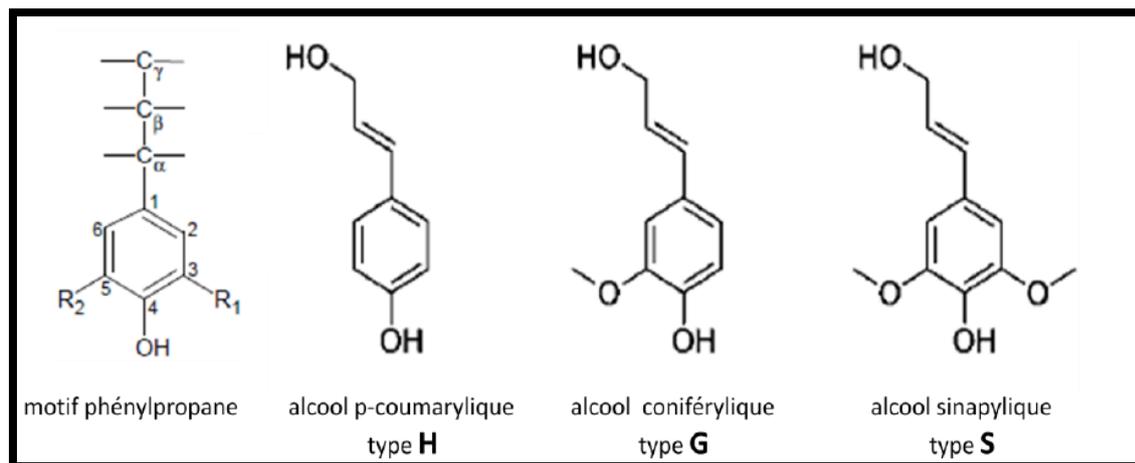


**Figure 4:** a. Structure moléculaire de la lignine; b. Principales liaisons covalentes entre la lignine et les polysaccharides

polymères phénoliques tridimensionnels amorphes possédant trois unités différentes de type phénylpropane interconnectés par des liaisons carbone-carbone et éther qui sont : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique. (Thiebaud, 1995).

Ces monomères (**Figure 5**) sont respectivement appelés H (p-hydroxyphényl), G (guaiacyl) et S (syringyl) suite à leur incorporation dans le polymère. Les proportions de chaque unité varient en fonction de la matière végétale considérée. (Collard, 2014). La lignine a une très grande réactivité car elle possède des fonctions phénoliques, hydroxyles carboxyles et méthyles (Suhas , et al., 2007).

<sup>3</sup> <http://www.valbiom.be/files/gallery/9rbauroerericheIgxabt1353074212.pdf>



**Figure 5:** Monomères constituant la lignine

### I.8.2. Extraction de la lignine

Plusieurs méthodes d'extraction de la lignine existent, mais cette dernière est généralement obtenue de la liqueur noire, résidu des procédés des industries papetières. Il existe également des voies thermiques de conversion de la biomasse en lignine. Celles-ci utilisent le fait que les différents constituants de la biomasse n'ont pas les mêmes températures de libération.

L'extraction de la lignine requiert un prétraitement (physique puis chimique) permettant d'augmenter la surface de contact et la taille des pores, de réduire la taille des grains et de rompre les liaisons éthers et esters afin de dissocier les entités constituant la biomasse. Il existe trois voies d'extraction de la lignine (Jean-Luc, et al., 2015)

#### I.8.2.1. Les réactions en milieu basique

On les retrouve principalement dans les procédés de Kraft et les procédés utilisant la soude-anthraquinone. Les lignines extraites par ce procédé sont appelées lignine de Kraft. Cette méthode permet de solubiliser la lignine en milieu alcalin, et ensuite de la récupérer par précipitation en milieu acide.

Il consiste à la délignification des fibres végétales en utilisant des solutions basiques telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou le sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S) (Privas, 2013) qui permettent de catalyser la réaction. La lignine est soluble en milieu basique (pH supérieur à 10) donc elle est solubilisée au contact de ces solutions alcalines. On obtient alors ce qu'on appelle la liqueur noire du fait de sa couleur noire due à (Bouafia, 2010) la présence de la lignine ayant une coloration marron foncée.

Des procédés d'acidification sont mis en place permettant de précipiter la lignine et de la récupérer sous forme solide en diminuant le pH par des solutions acides convenables. Le rendement dépendra du pH et de la force ionique de la solution.

**Tableau VI:** Méthodes de précipitation de la lignine (Kannangara, 2015)

Méthode	Description
Précipitation par l'acide	Diminution du pH par des acides tels que le CO <sub>2</sub> et le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> permettant de la précipiter la lignine. Ce procédé a été testé à l'échelle de pilote et industrielle
Séparation par une membrane	Il a été testé à l'échelle pilote. Néanmoins ne nécessite pas une modification du pH et de température.
Séparation par traitement électrochimique	Ce procédé est à l'échelle de laboratoire.
Autres méthodes	Hydrolyse enzymatique, précipitation par acide organique.

L'annexe 4<sup>4</sup> présente un schéma de traitement de la biomasse pour isoler les différentes entités.

### **I.8.2.2. Les réactions acides**

En milieu acide les liaisons ester ou éther sont hydrolysées, l'atome d'oxygène est protoné fragilisant ainsi la liaison C-O qui est facilement rompue par l'action de l'eau. La lignine de Klaxon est une lignine issue de ce type de procédé.

Il existe plusieurs méthodes de Klaxon permettant d'extraire la lignine. L'extraction de la lignine se fait en deux grandes étapes. L'une de ces étapes consiste à éliminer les extractibles en utilisant des solvants organiques tels que l'éthanol, le toluène, le benzène, l'acétone qui d'ailleurs la plus utilisée car la plupart des solvants organiques sont très toxiques et très coûteux. Cette opération se fait avec un dispositif expérimental appelé le soxhlet. L'autre étape se résume à traiter le résidu obtenu par l'acide sulfurique afin d'isoler la lignine par précipitation (Larouche, 1993).

---

<sup>4</sup> <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>

### **I.8.2.3. Extraction par solvolys**

Les lignines extraites par cette méthode sont appelées lignines organosolubles. Elles sont obtenues par une voie biochimique en utilisant des solvants organiques ou par un mélange de solvants organiques et de l'eau à des températures pouvant atteindre 200°C, (Dereca et al 2015): la biomasse est collectée et coupée en petit morceau qui est introduite dans un mélange d'acide acétique et d'acide formique. Le mélange est porté à ébullition pendant 2h, puis refroidi à température ambiante. Le mélange est filtré et lavé avec de l'acide formique et enfin distillé. Ceci permet de récupérer la lignine dans l'eau qui peut être précipité afin de l'isoler. Les solvants habituels pour ces procédés incluent l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène glycol et des acides organiques. En **annexe 3** est présenté quelques procédés organosolubles et les solvants utilisés dans chaque type.

### **I.8.3. Intérêt de la lignine**

La production massive annuelle, environ 50 millions de tonnes par an (Suhas , et al., 2007), attire l'attention sur une éventuelle valorisation et application de la lignine dans plusieurs domaines selon la structure considérée (

**Tableau VII).**

Elle est utilisée dans ces mêmes industries papetières pour produire de l'énergie par combustion. Outre ces applications citées, la lignine présente un intérêt comme matériau à cause de sa teneur élevée de carbone tel que rapporté par Suzie et al. (2009), ce qui fait d'elle un bon adsorbant. Plusieurs études ont déjà été faites sur la capacité d'adsorption de la lignine des ions métalliques, des colorants, du cholestérol, des surfactants, des pesticides et du phénol. Ils ont également étudié la sorption des colorants par la lignine et les résultats sont favorables avec une adsorption complète des colorants avec comme facteurs limitant le pH et la température et ceci pourrait être lié aux groupes phénols et autres fonctions que renferme la lignine. (Sahas et al., 2007)

**Tableau VII:** Applications récentes et potentielles de la lignine

	Catégories	Exemples
Court terme	Bioénergie, gaz de synthèse	Chaleur et électricité
Moyen terme	Macromolécules	Fibre de carbone Modificateurs de polymères Résines/colles/liants
Long terme	Monomères et oligomères aromatiques	Benzène, toluène, xylène Vanilline Molécules de lignine Monomères Molécules plateformes (phénoliques, styrènes), Molécules chimiques telles que lignosulfonates, charbon actif, polyols, phénols

En **annexe 5** sont détaillés les domaines d'application de la lignine.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/bioraffinerie-usine-pate-papier.htm>

## **II. Matériel et méthodes**

### **II.1. Matériel**

#### **II.1.1. La lignine**

Pour cette étude nous avons utilisé une lignine commerciale, la lignine de Kraft (ALDRICH), et une lignine extraite des coques d'arachides pour une comparaison. Elle peut être un bon adsorbant et il existe très peu d'étude sur ce matériau présentant des propriétés d'adsorption convenables.

#### **II.1.2. Le bleu de méthylène**

Le Bleu de Méthylène de marque Fluka / SIGMA ALDRICH (colorant cationique), est pris comme polluant model à cause de sa structure moléculaire stable. Les solutions sont préparées à partir d'une solution mère (1,5%) qui sera diluée avec de l'eau distillée pour obtenir les concentrations désirées : 10 mg/L, 20mg/L, 50mg/L et 100mg/L, afin de tester la décoloration de celui-ci par la lignine imprégnée.

### **II.2. Méthodes**

#### **II.2.1. Extraction de la lignine**

La méthode d'extraction choisie est une réaction acide, la méthode de Klaxon

On a prélevé 1g de biomasse auquel on ajoute 5mL d'acide sulfurique (72%) de marque SIGMA ALDRICH. Le mélange a été agité pendant 5 minutes environ puis on laisse reposer au bain marie pendant 4h (précipitation de la lignine). Après les 4 heures 187 mL d'eau distillée ont été rajoutés pour ramener l'acidité à 3 % puis chauffer pendant 4h environ pour dissoudre les sels minéraux et métalliques. Le mélange est ensuite filtré à l'aide d'un papier filtre puis rincer. Le pH est ramené à un pH=4 avec quelques gouttes de NaOH (SIGMA ALDRICH). Enfin la lignine obtenue est séchée à l'étuve.

#### **II.2.2. Caractérisation de la lignine :**

La lignine a été soumise à une analyse thermogravimétrique. Le taux d'humidité et le taux de cendres ont également été déterminés.

- L'analyse thermogravimétrique (ATG) : elle consiste en la mesure de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, qui donne une idée sur la nature

du produit. Cette analyse se fait à l'aide d'une microbalance (SDT Q600/TA Instruments) sous une atmosphère inerte (Azote, Hélium ou Argon) afin d'éviter l'oxydation. Il en résulte une réduction du poids par évaporation ou par désintégration qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau.

15 mg de biomasse est placé dans le creuset à échantillon et un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four chauffe et la température peut s'élever de la température ambiante jusqu'à atteindre 1500°C suivant une vitesse de 10°C par minute.

- Taux d'humidité : c'est la teneur en eau d'un échantillon mesuré après le séchage complet de ce dernier. Il est obtenu par dessiccation à l'étuve de 1g de lignine placé à l'étuve à 105°C pendant 2 heures.

La détermination se fait en duplicata et ensuite on fait la moyenne des deux.

Le taux d'humidité totale sur la biomasse brute W (rapporté à l'échantillon brut et exprimé en pourcentage en masse) est calculé à partir de la formule suivante :

$$W = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

$m_1$  : masse du vase à peser à vide

$m_2$  : masse du vase à peser et son contenu avant le séchage

$m_3$  : masse du vase à peser et son contenu à la sortie de l'étuve

- Taux de cendres : c'est la proportion pondérale de matières minérale. Il permet une bonne estimation des teneurs réelles en matières organiques. C'est le complément à 100% de la perte au feu.<sup>6</sup>

On a pesé environ 1g de lignine à l'aide d'une balance analytique dans un creuset en porcelaine. Le tout est mis dans le four à moufle afin de calciner la biomasse. Le four est réglé suivant les différents paliers de température ci-dessous :

- ✓ 1<sup>er</sup> palier : 0-250°C pendant 1h
- ✓ 2<sup>eme</sup> palier : 250-550°C pendant 1h

---

<sup>6</sup> [www.termscienc.es.fr](http://www.termscienc.es.fr)

✓ 3eme palier : 550°C pendant 2h

On pèse la nouvelle masse  $m_3$

L'opération se fait en duplicata et ensuite on fait la moyenne des taux obtenus à chacun des essais.

Le taux de cendres A, exprimé en pourcentage se calcule à partir de la formule ci-dessous :

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

$m_1$  : masse du creuset à vide

$m_2$  : masse du creuset et son contenu avant la calcination

$m_3$  : masse du creuset et son contenu après la calcination

### II.2.3. Préparation de la solution d'imprégnation

La solution d'imprégnation a été préparée à une concentration de 0,05M suivant la formule ci-dessous :

Pour 200 ml de solution de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) de marque COOPER dont la concentration mère est  $C = 2\text{M}$ , on calcule la masse de permanganate de potassium en utilisant la relation :

$$C_m = \frac{m}{V} ; \text{Et } C_m = C \times M \text{ d'où } m = C \times M \times V$$

Avec :

$C_m$  : concentration massique

$V$  : volume de la solution de  $\text{KMnO}_4$  final

$M$  : masse molaire du  $\text{KMnO}_4$

$m_i$  : masse de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour préparer un volume  $V$

Cette masse a été pesée afin de préparer la solution à 0,05M.

### II.2.4. Imprégnation de la biomasse

On prélève 5g de lignine dans un erlenmeyer auxquelles on ajoute 200 mL d'une solution de  $\text{KMnO}_4$  (**Figure 6a**) préalablement préparée. Le mélange est agité pendant 5 h à l'aide d'un

agitateur magnétique. La couleur de la solution de permanganate devient brunâtre ce qui indique la réduction du  $\text{KMnO}_4$  sur la lignine. Au bout des 5 heures (**Figure 6b**) la solution est filtrée à l'aide d'un entonnoir filtrant, rincé avec de l'eau distillée jusqu'à recueillir un filtrat clair. La lignine imprégnée recueillie est mise à l'étuve  $105^\circ\text{C}$  pendant 24h.



a



b

**Figure 6:** a. Solution de  $\text{KMnO}_4$ ; b. Imprégnation de la lignine : mélange lignine +  $\text{KMnO}_4$  après 5 heures.

### II.2.5. Test en batch du bleu de méthylène

Les essais de décoloration sont effectués avec quatre concentrations de solution de BM : 10mg/L ; 20mg/L ; 50mg/L et 100mg/L. Pour chaque concentration on prélève un volume 500 mL de BM dans un erlenmeyer de 1L auquel 500mg de lignine imprégnée est ajoutée. Le mélange est agité à 300tr/min pour favoriser le contact entre la lignine et la solution de bleu de méthylène. A des intervalles de temps bien définis, des échantillons de la solution sont prélevés (10mL) avec une micro pipette (**Figure 7**). Ces échantillons prélevés sont ensuite centrifugés à 3000 tr/min et le surnageant est prélevé et analysé à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire à UV/Visible (JENWAY) à une longueur d'onde de 665nm, afin de lire les absorbances de chaque échantillon et d'en déduire la concentration résiduelle du bleu de méthylène.

Mais avant ces séries de test, un test comparatif a été réalisé dans le but de comparer la lignine commerciale et la lignine extraite des coques d'arachide pour voir si cette dernière serait efficace et donc pourrait être utilisée dans notre contexte où les industries papetières

n'existent pas. Ces essais ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment avec une concentration de 10 mg/L.



**Figure 7:** Test de décoloration : prise de solution de BM

Après chaque test le reliquat est filtré afin de récupérer la lignine pour effectuer un test de réutilisation du matériau.

#### **II.2.5.1. Détermination de la concentration résiduelle**

La concentration résiduelle est calculée en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage qui se présentant comme suit :

$$Y = aX + b$$

Y : valeur de la concentration résiduelle à l'instant t

X : valeur de l'absorbance lue à l'instant t

a et b : coefficient

#### **II.2.5.2. Cinétique de décoloration du bleu de méthylène**

Des modèles cinétiques ont été appliqués aux données obtenues des essais réalisés pour les quatre concentrations testées afin de déterminer les pseudo-ordres et les constantes de vitesse des réactions de décoloration. Les équations permettant de déterminer cet ordre sont :

Pseudo 1<sup>er</sup> ordre :  $\ln (C_t/C_0) = -k \cdot t$

Pseudo second ordre :  $(1/C_t) - (1/C_0) = k \cdot t$

Avec  $k$  = constante de vitesse de la réaction ( $\text{min}^{-1}$ )

Et  $R^2$  = coefficient de corrélation

### II.2.5.3. Influence du pH sur la décoloration du bleu de méthylène

Les essais ont été réalisés avec une solution de 250 mL de bleu de méthylène à 20 ppm. Le pH de la solution est ajusté à un pH=3 par ajout de quelques gouttes de d'acide chlorhydrique (HCl) de marque NORMAPUR ou à pH=10 en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Le pH désiré est vérifié à l'aide d'un pH-mètre (US 011) introduit dans la solution pendant les ajouts de gouttes. On ajoute 250 mg de lignine imprégnée et cette préparation est placée sur un agitateur magnétique. Des prélèvements à 5 min, 10 min, 15 min et 40 min sont effectués. Les échantillons sont analysés à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV/Visible afin de déterminer la concentration résiduelle.

### II.2.5.4. Taux d'abattement

L'évolution de la dégradation du bleu de méthylène au cours du temps est donnée par le taux d'abattement  $R$ , exprimé en pourcentage :

$$R = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100$$

$C_0$  : Concentration initiale du composé organique testé (mg/L).

$C_r$  : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/L).

### II.2.5.5. Réutilisation du matériau

La réutilisation est faite afin de voir si le matériau peut encore être utile pour reprendre la même procédure de décoloration pour des raisons économiques.

On ajoute 500mg de la lignine récupérée à la fin des tests de décoloration à 500mL de bleu de méthylène. Les tests ont été effectués avec des concentrations de 10mg/L, 20mg/L en suivant le même protocole du test de décoloration

### II.2.5.6. Influence des ions sulfates et nitrates

Afin d'étudier l'influence de certains ions inorganiques (sulfates et nitrates) présents dans les eaux naturelles et susceptibles d'être libérés après minéralisation du BM, on a choisi deux

concentrations de ces ions inorganiques. Une première concentration relative à la concentration retrouvée dans l'environnement relative aux recommandations OMS d'une eau potable et une deuxième concentration relative à celle générée par la minéralisation du BM pour une solution de 20 mg/L. Une solution de NaNO<sub>3</sub> ou de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aux concentrations reportées dans le **Tableau X** ci-dessous a été ajoutée à la solution de BM (20mg/L) au début de la réaction.

**Tableau VIII** : Concentrations des ions sulfates et nitrates

Ions	Concentration susceptible d'être libérée (mg/L)	Valeur selon l'OMS (mg/L)
Sulfates	6,06	250
Nitrates	3,87	50

## II.2.6. Méthode d'analyse

### II.2.6.1. La spectrophotométrie

#### II.2.6.1.1. Principe

C'est une technique qui repose sur la propriété de certains ions, atomes ou molécules à absorber certaines radiations. Cette méthode se base sur la loi de Beer Lambert qui stipule que pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , il existe une proportionnalité entre la concentration C d'une entité chimique en solution, sa nature chimique, son absorbance A et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A = \ln \frac{I_0}{I}$$

A : Absorbance de la solution

I : l'intensité du faisceau lumineux émergent

I<sub>0</sub> : l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

Elle consiste, à l'aide d'un spectrophotomètre, à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée pour en déduire sa concentration à partir d'une courbe d'étalonnage A = f([C]) préalablement établie.

Pour notre étude nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption moléculaire à UV/Visible qui permet de déterminer la concentration d'un élément à partir d'une molécule colorée en mesurant l'absorbance ou la transmittance.

Cet appareil est muni d'une lampe qui émet un rayonnement lumineux en fonction de l'élément à identifier.

Une cuve de trajet optique de 1cm avec des faces ayant des aspects différents deux à deux parallèlement (face lisse et transparente et face moins lisse et opaque), est remplie au  $\frac{3}{4}$  avec la solution de bleu de méthylène et est placée dans le spectrophotomètre en veillant que la face lisse soit sur le trajet optique.



**Figure 8:** Spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV/visible (JENWAY US-008)

#### **II.2.6.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Les solutions étalon sont préparées par dilution d'une solution mère de 15g/l. Les absorbances des solutions étalon dont les concentrations varient de 0 à 12mg/L sont lues à l'aide du spectrophotomètre dans l'ordre croissant. La solution de 0 mg/L (eau distillée) est appelée le blanc qui sert de référence pour les lectures ultérieures.

Une fois les absorbances mesurées la courbe d'étalonnage d'équation  $A = f([C])$  peut être tracé. Celle-ci est renouvelée régulièrement.

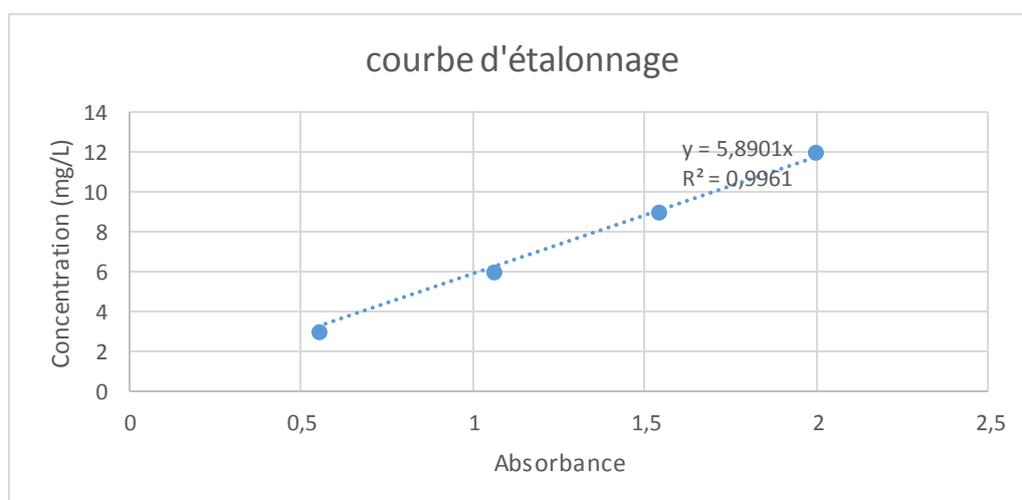


**Figure 9:** Solution étalon pour l'établissement de la courbe.

#### II.2.6.1.1. Courbe d'étalonnage

Les absorbances de quatre solutions de bleu de méthylène dont les concentrations sont déjà connues ont été lues à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV/Visible à une longueur d'onde de 665nm.

Les résultats obtenus pour l'une des analyses sont illustrés par la **Figure 10**



**Figure 10:** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

### **II.2.7. Test sur la dégradation / minéralisation du bleu de méthylène : Spectre d'adsorption**

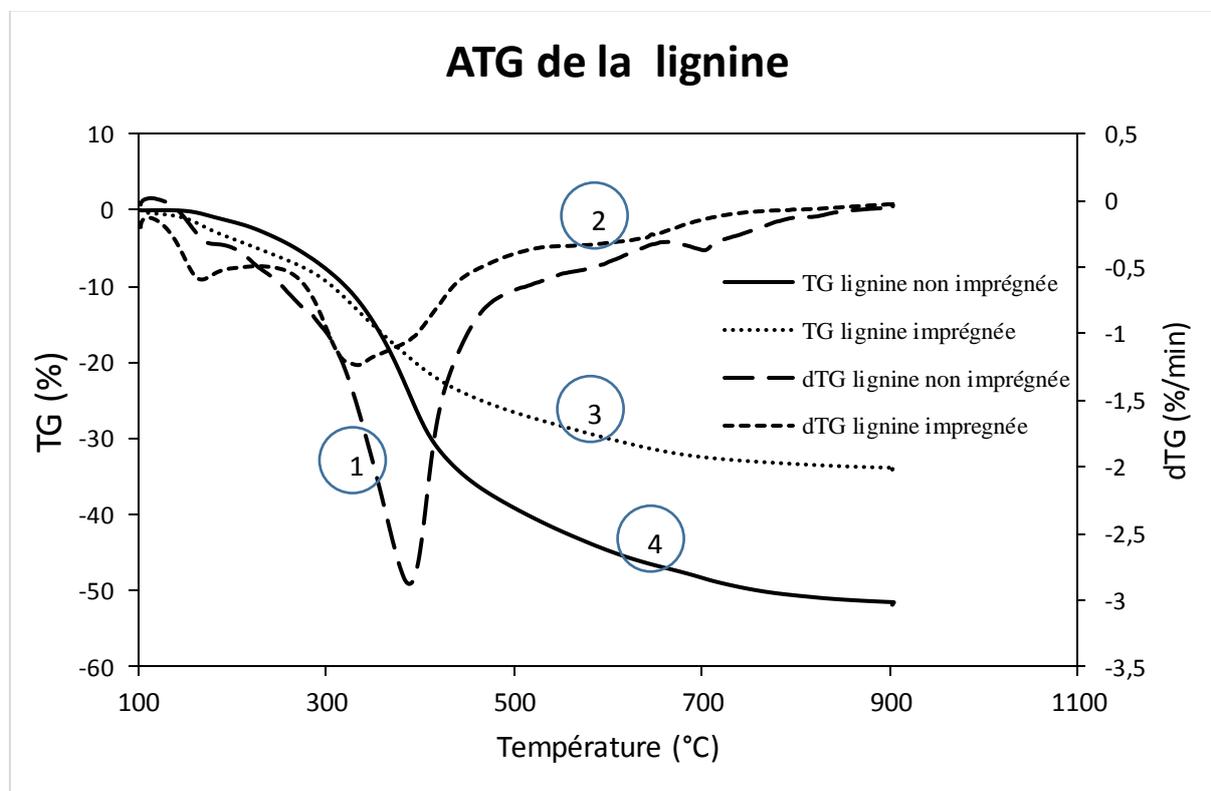
L'essai a été effectué dans un erlenmeyer de 1L. Un volume 500mL de solution de bleu de méthylène (10mg/L) est placé dans l'erlenmeyer, puis 500mg de lignine imprégnée a été ajoutée. Le mélange est agité à 300tr/min pour assurer le contact entre la lignine et la solution de bleu de méthylène, des échantillons (15mL) sont prélevés à des intervalles de temps bien définis avec une micro pipette. Les échantillons prélevés sont ensuite centrifugés à 1000 tr/min dans une centrifugeuse de marque **himac CTGEL**. Le surnageant a été prélevé et utilisé pour un balayage entre 250 nm et 750 nm à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire à UV/Visible le **DR5000** afin d'obtenir les spectres d'absorption de chaque échantillon.

**NB :** Tous les essais ont été réalisés sans modification des conditions ambiantes. La température ambiante (variant de 29°C à 37°C selon la période) et le pH = 5 environ.

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Caractérisation de la lignine

L'ATG a été faite afin de voir si les oxydes se sont bien fixés sur la lignine. Les résultats obtenus sont représentés par les thermo-grammes ci-dessous.



**Figure 11:** Analyse thermogravimétrique de la lignine

Les thermo-grammes 1 et 2 représentent les courbes de dTG de la lignine de Kraft non imprégnée et imprégnée respectivement. Le pic du thermo-gramme 1 est plus intense et survient après celui de la lignine imprégnée qui se déplace vers de faibles températures. Ce déplacement montre qu'il y a une forte interaction entre la lignine et les oxydes. On remarque également que pour les courbes 3 et 4, représentant les courbes TG des mêmes matériaux, les pertes de masse pour la lignine imprégnée est d'environ 30% et celui de la lignine non imprégnée est d'environ 50% pour une température de pyrolyse allant jusqu'à 900°C. Il y a moins de perte de masse pour la lignine imprégnée ce qui confirme la présence de composés inorganiques, les oxydes, sur la lignine.

Pour plus de précision, la teneur en cendres a été faite et les résultats des deux caractéristiques énoncées (taux de cendres et taux d'humidité) sont présentés dans le **Tableau IX**.

**Tableau IX** : Caractérisation de la lignine

Caractérisation	Taux d'humidité % (g/g)	Taux de cendre % (g/g)
Lignine non imprégnée	2,61	3,87
Lignine imprégnée	3,50	8,95

Le taux de cendres (3,87%) la lignine non imprégnée trouvé est proche de celui trouvé par Diane Schorr (2014) qui trouve un taux de 4,4 % avec une légère différence qui peut s'expliquer par le fait que les deux lignines ne proviennent pas de la même espèce de plante.

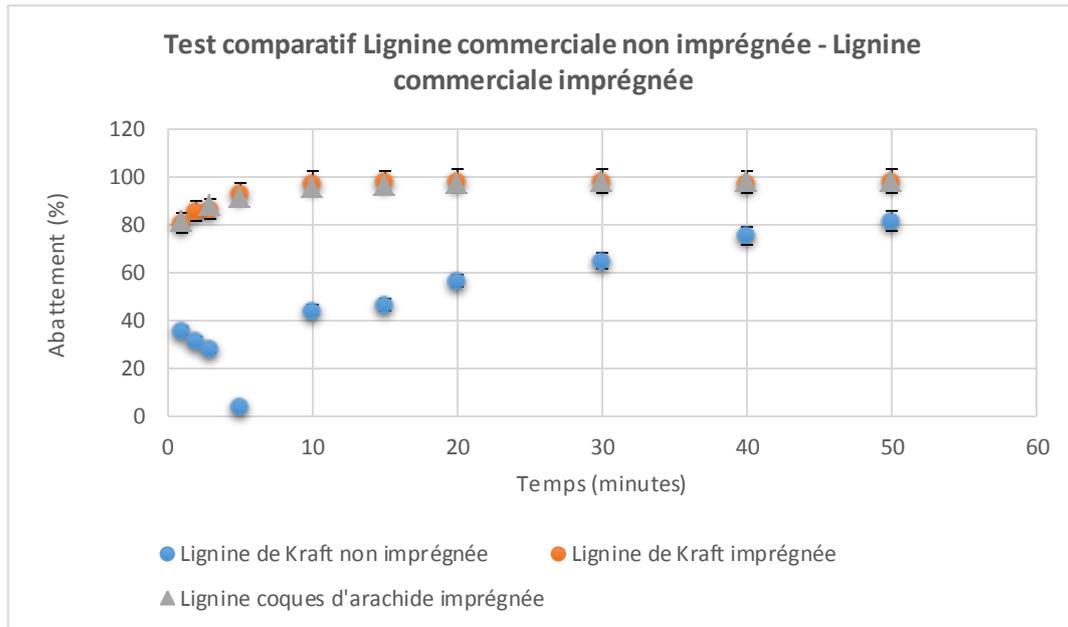
Ce taux a augmenté pour la lignine imprégnée (8,95%), et cette hausse est attribuée aux minéraux qui se sont fixés sur le matériau, les oxydes de manganèse. Ce résultat renforce celui donné par l'ATG (**Figure 11**). Vu les propriétés chimiques de la lignine (fonction alcool et double liaison), les oxydes de manganèse fixés se trouvent sous deux états d'oxydation possible en général ; soit l'état +IV ( $MnO_2$ ) soit l'état +III ( $Mn_2O_3$ ). Donc on en déduit que les oxydes fixés sur la lignine sont sous la forme  $MnO_2$  car sous la forme  $Mn_2O_3$  ils ne présentent aucune activité catalytique pour la décoloration du BM.

### **III.2. Test en batch du bleu de méthylène**

#### **III.2.1. Test de dégradation/ minéralisation du bleu de Méthylène**

Deux lignines imprégnées aux oxydes de manganèse ont été comparées : une lignine de coques d'arachide obtenue par la méthode de Klaxon et une lignine de Kraft.

Les résultats sont présentés par les figures suivantes



**Figure 12:** Test comparatif lignine imprégnée/ lignine non imprégnée

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 10mg/L

Les deux types de lignines imprégnées présentent des capacités de décoloration similaires, les deux matériaux décolorent au bout de 10 minutes de contact avec un taux d'abattement de 98% obtenu avec la lignine de Kraft et un taux de 95% avec la lignine de coques d'arachide. Donc ces deux matériaux sont efficaces pour le traitement du bleu de méthylène. La décoloration correspond à la destruction des groupes chromophore qui sont responsables de la couleur de la molécule.

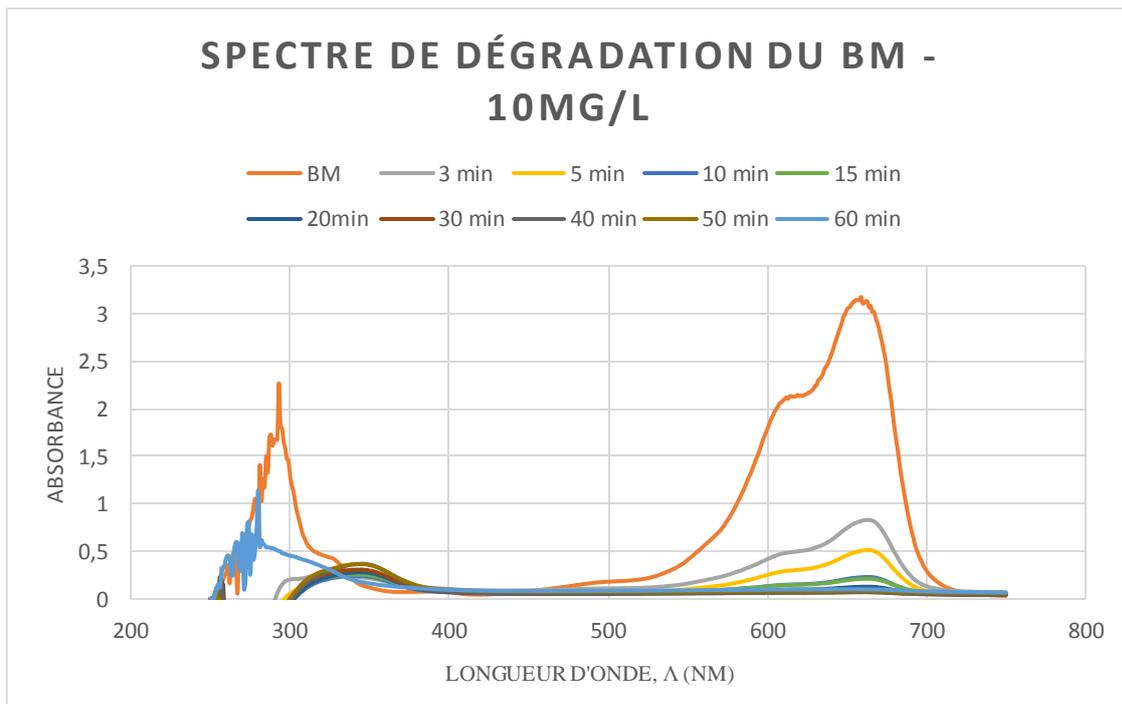
Dans le but de gagner du temps pour la suite du travail, la lignine de Kraft a été retenue car elle est disponible au LBEB.

On remarque aussi que la lignine de Kraft non imprégnée présente une capacité de décoloration faible comparée aux autres lignines avec un taux d'abattement de 44% en 10 min et augmente lentement pour atteindre 83% en 60 minutes de réaction. Ces résultats montrent que la lignine non imprégnée peut aussi décolorer mais avec un temps de contact plus long car il s'agit d'un phénomène d'adsorption entre la lignine et le BM, ce phénomène est généralement lent. Plus les molécules de BM se fixent plus l'attraction diminue.

L'avantage qu'offre la lignine imprégnée est la dégradation voire une minéralisation totale ou partielle du bleu de méthylène dû à la présence des oxydes de manganèse. Ces oxydes permettent également d'augmenter la vitesse de la réaction en jouant le rôle de catalyseur. Ces

résultats et remarques ont été confirmés par Weixin Z., et al. (2006) qui trouvèrent un taux d'abattement de 95% en seulement 15 min après l'ajout de  $MnO_2/H_2O_2$

Pour vérifier la dégradation du BM, les prélèvements ont été analysés dans l'ultra-violet afin d'obtenir les spectres d'adsorption ci-dessous.



**Figure 13:** Spectre de dégradation du BM

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau,  $C = 10 \text{ mg/L}$

La **Figure 13** ci-dessus représente les spectres d'absorption du bleu de méthylène à des intervalles de temps bien définis. Le spectre du bleu de méthylène à  $t = 0$  est représenté en orange. On observe trois pics caractéristiques à 665, 614 et 293 nm similaires à ceux rapportés par Zhang et al, (2001)

L'amplitude de ces pics caractéristiques diminue dans le temps et les pics de 665 et 614 nm s'affaissent déjà après 10 minutes. Cet affaissement des pics nous laisse traduire une possible dégradation du BM comme l'a suggéré Weixin Z. et al. (2006). Notre milieu d'étude à un pH égal à 5 ; ce qui nous permet d'expliquer ces résultats en nous appuyant sur les travaux de Zhao et al. (2013) qui stipulent que le principal mécanisme des  $MnO_2$  en milieu acide pour la décoloration du BM est la dégradation par oxydation. L'étude de la variation du pH permettra de vérifier cela pour notre matériau.

A la suite de la dégradation le bleu de méthylène est déméthylé et le noyau aromatique est décomposé pour donner de petites molécules (**Figure 3**), un noyau benzénique et des molécules inorganiques comme le sulfate et le nitrate. (Zhao, et al., 2013)

Pour confirmer la minéralisation du BM les concentrations des ions inorganiques (le nitrate et le sulfate) dans la solution après 60 minutes d'agitation pour une concentration de 10 mg/L ont été mesurée par spectrophotométrie moléculaire UV-Visible DR5000 et les résultats sont reportés dans le **Tableau X**.

**Tableau X** : Concentration des ions sulfates et Nitrates

Ions	Concentration (mg/L)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4

Ces valeurs trouvées justifient qu'il y a bien eu une minéralisation du BM en solution. Donc les oxydes de manganèse permettent de minéraliser le BM.

**Tableau XI**: Tableau comparatif

Matériau	Concentration initiale du BM (mg/L)	Quantité du matériau (g/L)	Temps de contact	Taux d'abattement (%)	Références
MnO <sub>2</sub> assisté par micro-onde	10	2	10 minutes	99	(Kuan, et al., 2013)
CA-FeOx 400/400	10	5	2 heures	96	(Kpinsoton 2014)
CA-MnOx 500	10	1	5 minutes	> 93	(Kaboré , 2015)
Lignine imprégnée	10	1	5 minutes	93	Cette étude

Les résultats de ce tableau montrent que le matériau synthétisé dans le cadre de ce travail est efficace pour traiter le BM. Ainsi comparé aux autres études citées qui nécessite un temps de contact plus long ( (Kuan, et al., 2013) ou encore une quantité importante de matériau

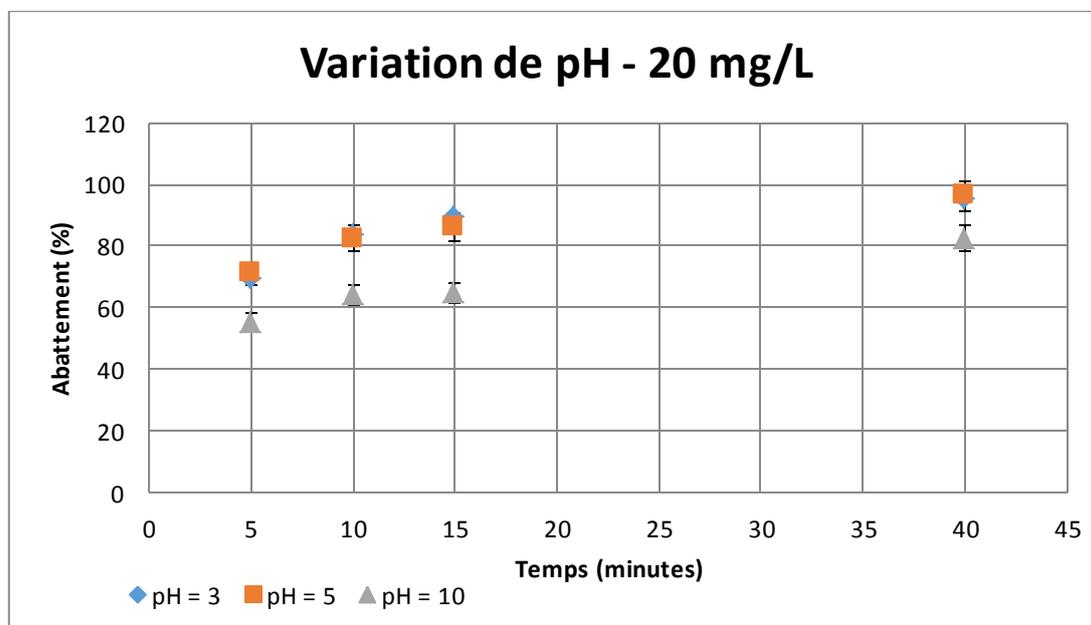
(Kpinsoton, 2014; Kuan, et al., 2013). Notre matériau contribue largement pour le traitement du bleu de méthylène en particulier et des colorants en général.

### III.2.2.Effet du pH

Le pH est un paramètre important qui influence l'adsorption et l'oxydation des colorants sur la surface des adsorbants. Par ailleurs, les travaux de Jay et al. (2000) montrent que le milieu basique est favorable pour l'adsorption bien que ceci dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Pour étudier l'influence de ce paramètre des expériences ont été réalisées avec une solution de 20 mg/L pour un ratio de 250 mg de lignine imprégnée et 250 mL de BM.

Les résultats sont présentés en **Annexe 7** et illustrés par la **Figure 14**



**Figure 14:** Taux d'abattement du BM en fonction du pH du milieu réactionnel.

Conditions expérimentales : 250mL de BM, 250mg du matériau, C = 20mg/L

Pour les quatre temps auxquels les prélèvements ont été fait, l'abattement est sensiblement égal pour le pH 3 et 5 avec une différence de l'ordre de 1%. Il est plus faible pour un pH égal à 10 (**Figure 14**). Le taux d'abattement diminue donc avec l'augmentation du pH. Par ailleurs les travaux Zhao, et al, (2013) démontrent que la diminution du pH favorise l'oxydation par les  $MnO_2$  et que l'augmentation du pH favorise l'adsorption des colorants cationiques à la surface de ces oxydes. Donc leur étude nous permet d'affirmer que pour cette étude, à des pH

acide (3 et 5) l'action oxydative et catalytique des oxydes de manganèse prédomine et à un pH basique (10) l'adsorption prédomine ce qui explique les tendances observées.

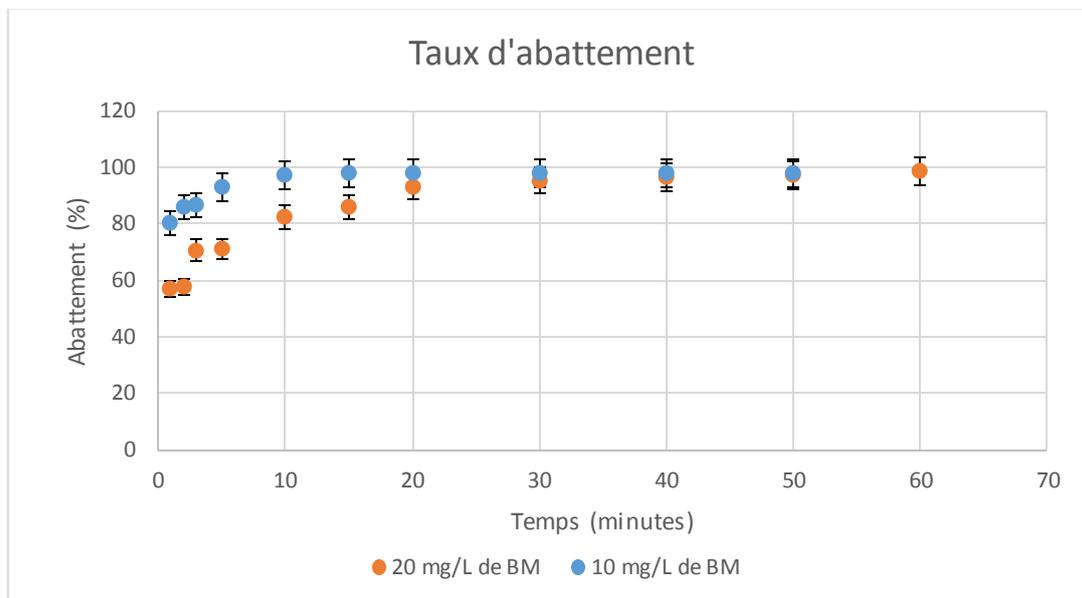
Ces résultats corroborent ceux de Kabore (2015) sur le charbon actif fonctionnalisé.

Pour la suite du travail nous avons retenu le pH égal 5 (condition normale sans ajustement de pH) car présente un excellent abattement comparable à celui du pH égal 3

### III.2.3.Effet de la concentration

Les tests ont été réalisés dans les conditions initiales (pH initial et à température ambiante).

Les résultats des concentrations testées (10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L) pour un ratio de 0,5g de lignine imprégnée et 0,5L de solution de BM sont représentés dans les tableaux en **Annexe 8** et les tendances des abattements sont illustrées par les figures ci-dessous



**Figure 15:** Effet de la concentration

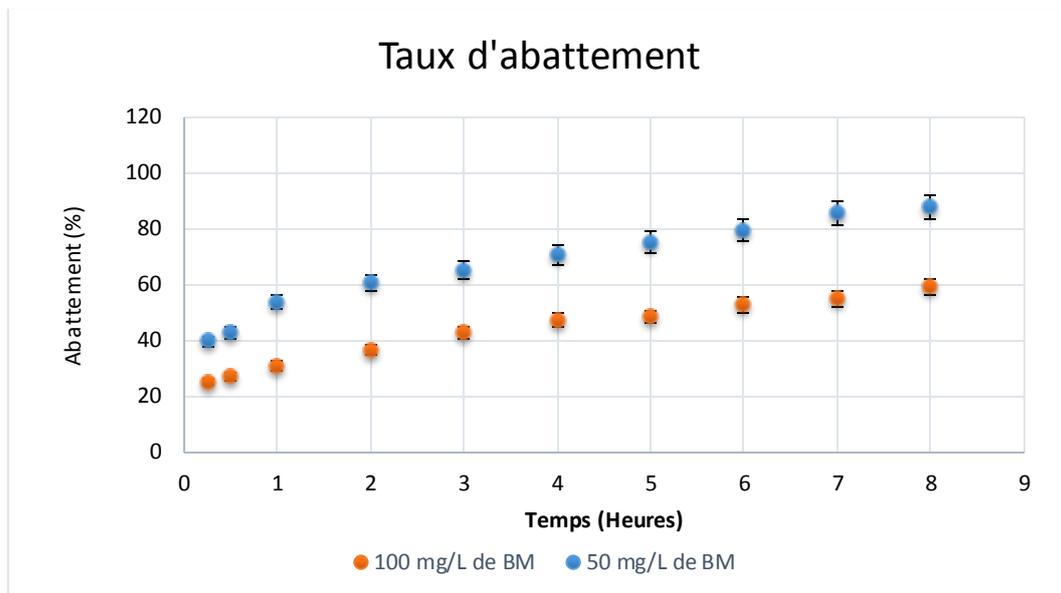
Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 10 et 20 mg/L

Le taux d'abattement est de 93% au bout de 5 minutes et 98% au bout de 10 minutes pour une concentration de 10 mg/L et de 95% au bout de 30 minutes de réaction pour une concentration de 20 mg/L. Le résultat obtenu pour la concentration de 10mg/L est similaire à celui trouvé par Kabore (2015) qui obtient un abattement légèrement supérieur à 93% en 5 minutes à 29,1°C et à pH (5,5).



**Figure 16:** décoloration du bleu de méthylène au cours du temps

Concentration: 10 mg/L, 500mL de BM, 500mg du matériau, pH=5



**Figure 17 :** Effet de la concentration

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 50 et 100 mg/L

Le taux d'abattement est de 88% et 60% au bout de 8 heures de contact pour les concentrations respectivement de 50 mg/L et de 100 mg/L. L'allure des courbes montre que la dégradation n'est pas terminée donc un prolongement du temps de contact permettrait probablement de décolorer totalement ces solutions.

Kaboré, (2015) trouve un abattement (de 44% en 5 heures) inférieur à notre abattement qui est de 75% pour une concentration de 50 mg/L, pour le même temps de contact à 29,1°C et à pH (5,5).

Il en ressort également de la **Figure 15** et **Figure 17** que le taux d'abattement diminue avec l'augmentation de la concentration du BM. Cette diminution est probablement due à l'augmentation du nombre de molécules de BM pour un nombre constant des sites actifs et également pour une même surface de l'adsorbant. Cela a également été souligné par Nassima et Moussa (2010).

On a fait une modélisation de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre afin d'étudier la cinétique de décoloration du BM par la lignine imprégnée et les paramètres sont inscrits dans les tableaux ci-dessous.

**Tableau XII:** Cinétique de décoloration du BM

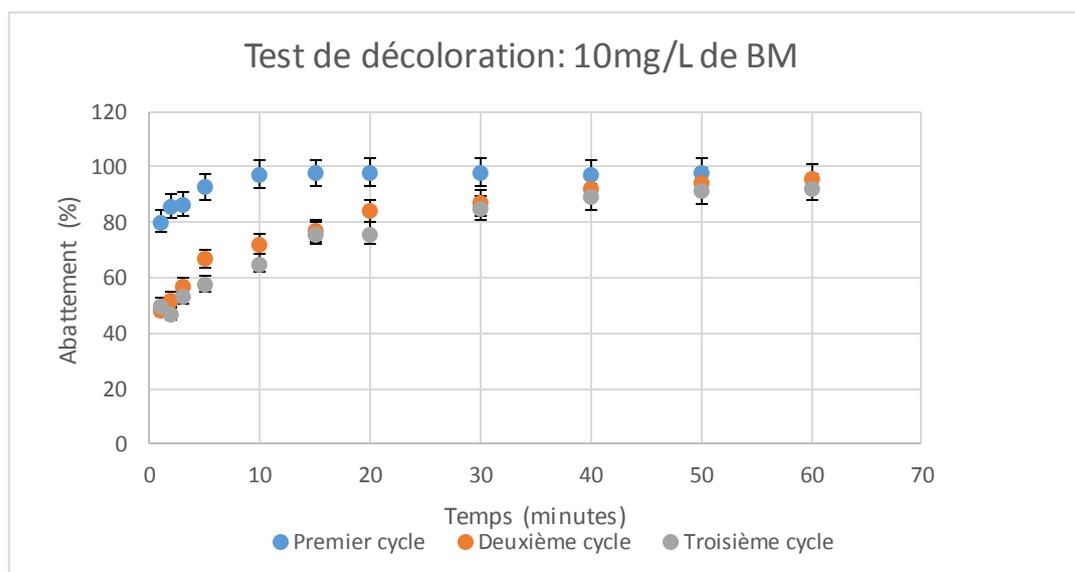
C <sub>0</sub> (mg/L)	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	0,2312	0,9919	0,4107	0,9571
20	0,0566	0,9533	0,0502	0,8664
50	0,197	0,985	0,0154	0,9112
100	0,0757	0,9872	0,0014	0,9924

Les coefficients de corrélation de pseudo premier ordre sont supérieurs à ceux du pseudo second ordre pour toutes les concentrations à l'exception de celui de la concentration de 100mg/L. La décoloration du BM par la lignine imprégnée pourrait être expliquée et favorablement approximée par le modèle cinétique de pseudo premier ordre pour les concentrations de 10mg/L, 20mg/L et 50mg/L et de pseudo second ordre pour celle de 100mg/L.

#### III.2.4. Réutilisation du matériau

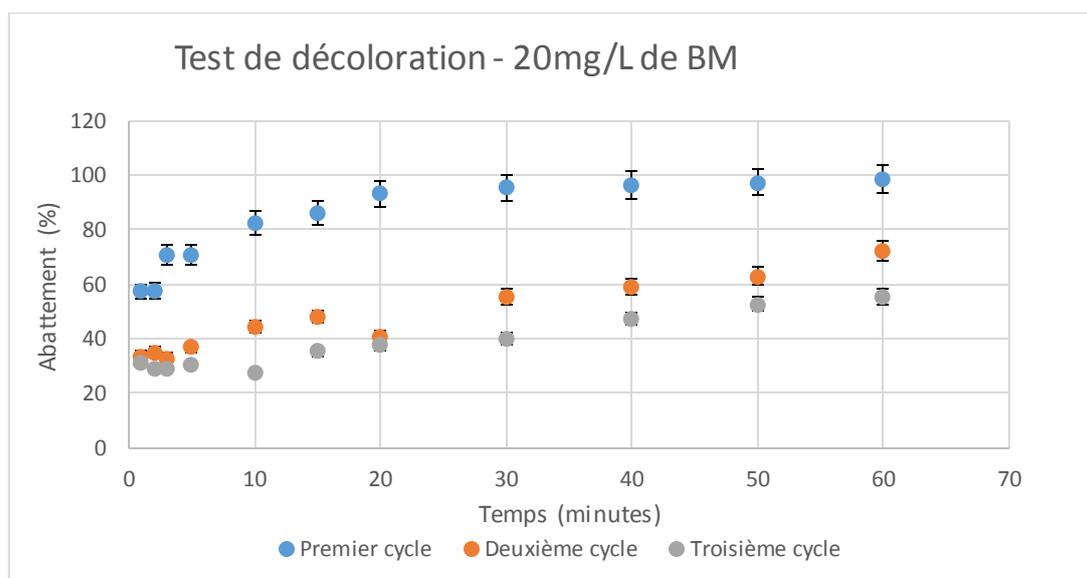
La lignine imprégnée utilisée pour les tests de décoloration est récupérée et réinjectée dans de nouveaux cycles de décoloration.

Les résultats sont présentés dans les tableaux en **annexe 9** et illustrés par les figures ci-dessous.



**Figure 18:** Réutilisation sur trois cycles

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 10 mg/L



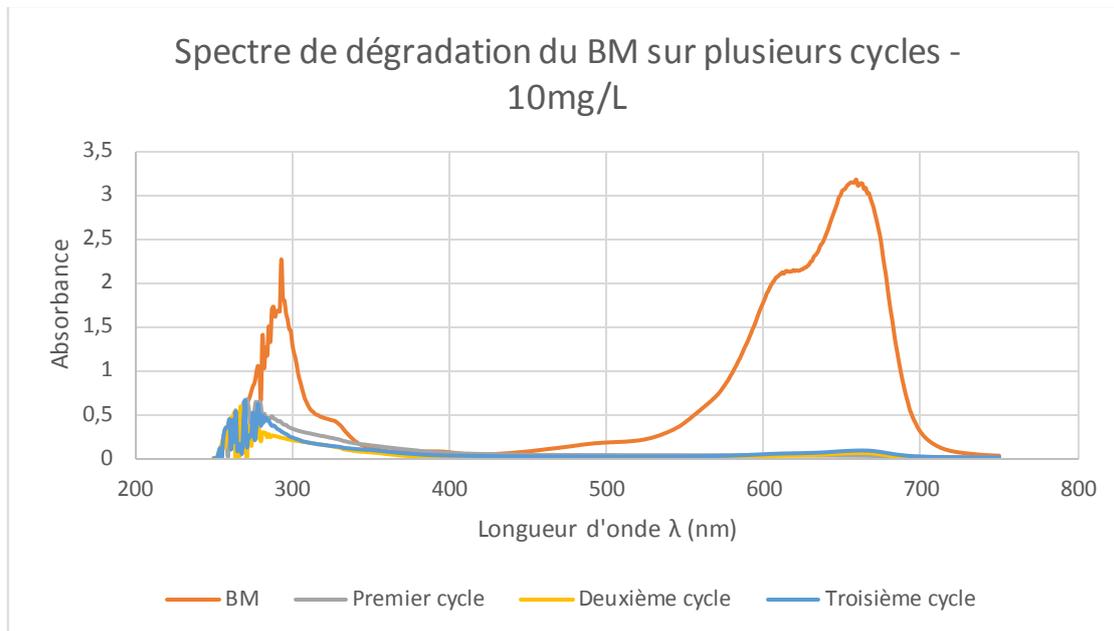
**Figure 19 :** Réutilisation sur trois cycles

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 20 mg/L

Le matériau présente un bon potentiel de réutilisation. Pour la concentration de 10mg/L (**Figure 18**) on constate, qu'au bout de 10 minutes de réaction, une baisse de la performance d'environ 20% pour le deuxième et troisième cycle dont les résultats sont similaires. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour la première utilisation, certaines fonctions du matériau, telles que la surface spécifique, ne sont pas stables. Ce résultat est comparable à celui trouvé par Kaboré (2015) qui trouve une baisse de 25%. Néanmoins on observe une

décoloration quasi-totale au bout d'une (1) heure de réaction. Donc pour obtenir la même performance il faudrait prolonger d'environ quatre (4) fois le temps de contact. Pour la concentration de 20 mg/L (**Figure 19**) la baisse est plus marquée, autour de 40% pour le deuxième cycle et 55% pour le troisième cycle au bout de 40 min de réaction. Benhouria, et al. (2015) et Feng, et al. (2016) trouvent également une baisse de la performance au cours de leurs tests de réutilisation, soit 70% après six cycles rapporté par (Benhouria, et al., 2015)

Cette baisse de la performance peut être attribuée aux ions sulfates et nitrates libérés en fin de réaction. Cette hypothèse sera vérifiée plus tard dans la suite du travail.



**Figure 20:** Spectre de dégradation du BM sur plusieurs cycles après 60 minutes

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 10 mg/L

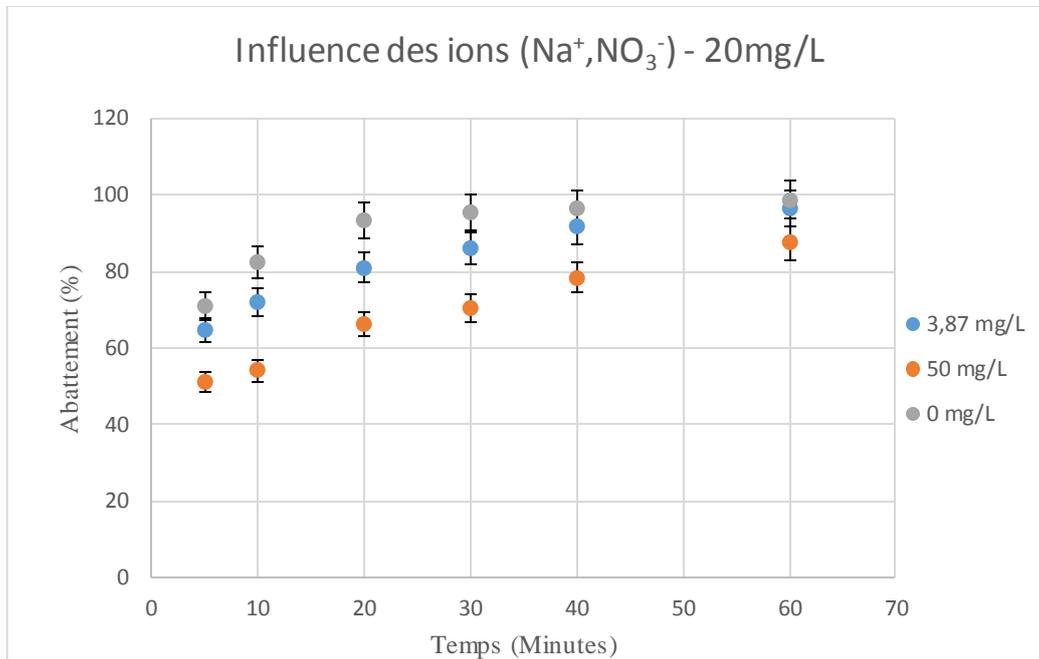
La **Figure 20** représente les spectres d'absorption du bleu de sur plusieurs cycles.

A t = 0, en orange, on observe trois pics caractéristiques à 665, 614 et 293 nm similaires à ceux rapportés par Zhang et al, (2001)

L'amplitude est quasi nulle après 60 minutes de réaction pour les trois (3) cycles. Cet affaissement des pics nous laisse traduire une possible dégradation du BM comme l'a suggéré Weixin Z., et al. (2006). Donc même à la réutilisation le matériau dégrade le bleu de méthylène.

### III.2.5. Influence des ions sulfates et nitrates

Les résultats des tests sont illustrés par les figures ci-dessous et présentés en **Annexe 10** et **Annexe 11**



**Figure 21** : Influence des ions ((Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>))

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau, C = 20 mg/L

**Tableau XIII**: Cinétique de décoloration- influence des ions nitrates

Milieu	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre	
	Concentration des ions ajoutés (mg/L)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
N1	0	0,0566	0,9533	0,0566	0,9533
N2	3,87	0,0424	0,996	0,0235	0,8704
N3	50	0,025	0,991	0,0053	0,9295

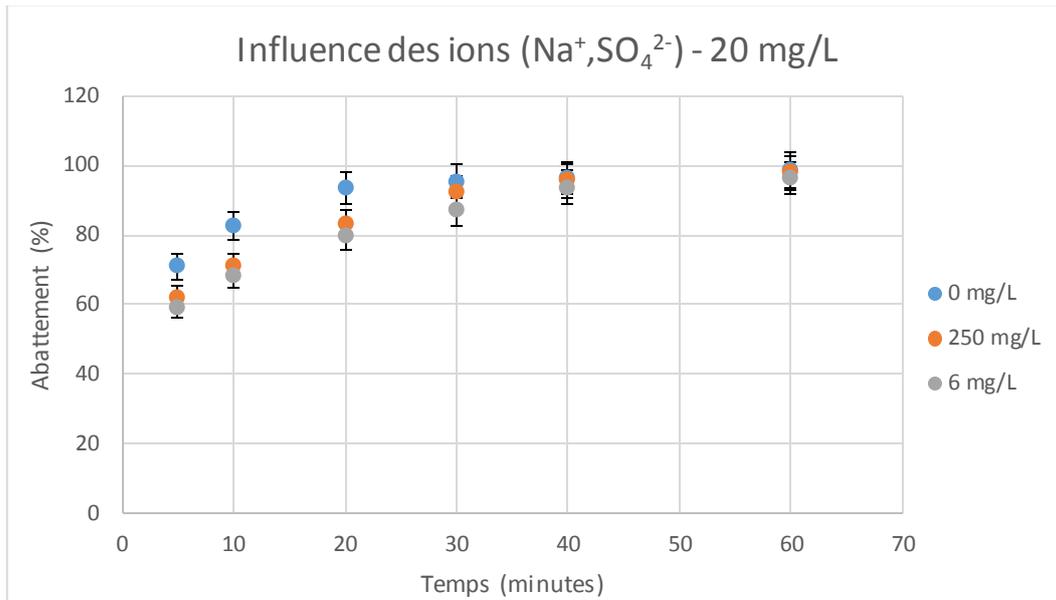
N1 : milieu sans ajout d'ions

N2 : milieu avec ajout d'ions équivalents à ceux contenus dans la solution de BM

N3 : milieu avec ajout d'ions équivalents à la valeur guide de l'OMS

Au bout de 40 minutes (**Figure 21**) on constate que l'abattement est presque le même pour le N1 et N2, respectivement 96% et 92%, mais est de 78% pour N3. Donc pour un traitement à l'échelle réelle ces ions pourraient affecter le fonctionnement du système. La vitesse de la

réaction (**Tableau XIII**) a été affectée mais pas la performance du matériau car si on prolonge le temps de contact (60 minutes) on obtient le même taux d'abattement. Cela est probablement dû à la compétition entre les ions présents dans la solution. La réaction suit un mécanisme de pseudo premier ordre. La constante de vitesse de N3 est inférieure à celles des deux autres milieux. Donc les ions sulfates ont un impact sur la vitesse de la réaction à une concentration élevée.



**Figure 22:** Influence des ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )

Conditions expérimentales : 500mL de BM, 500mg du matériau,  $C = 20 \text{ mg/L}$

**Tableau XIV:** Cinétique de décoloration- influence des ions sulfates

Milieu	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre	
	Concentration des ions ajoutés (mg/L)	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
S1	0	0,0566	0,9533	0,0566	0,0566
S2	6,06	0,0454	0,9811	0,0229	0,0229
S3	250	0,0545	0,9832	0,0404	0,0404

S1 : milieu sans ajout d'ions

S2 : milieu avec ajout d'ions équivalents à ceux contenus dans la solution de BM

S3 : milieu avec ajout d'ions équivalents à ceux trouvés dans les eaux naturelles

Au bout de 40 minutes (**Figure 22**) de réaction les trois courbes se rejoignent avec des abattements proches dont 96% pour S3, 96% pour S1 et 94% pour S2. Donc ces ions n'ont pas un effet sur la performance du matériau. La réaction suit toujours un mécanisme de pseudo premier ordre et les constantes de vitesse (**Tableau XIV**) sont approximativement égales pour les trois tests donc les ions sulfates n'ont pas un impact sur la vitesse de la réaction.

Néanmoins des tests statistiques seront nécessaires afin d'étayer les effets observés pour ces ions testés afin de confirmer si les effets sont significatifs ou non.

## Conclusion et recommandations

Ce travail avait pour objectif la dégradation et la minéralisation des colorants, polluants réfractaires, des effluents textiles par les oxydes de manganèse, supportés par la lignine, en milieu aqueux. Nous nous sommes intéressés à l'élimination du bleu de méthylène qui est le colorant modèle étudié très souvent dans les laboratoires.

Ce travail a mis l'accent sur l'étude de l'influence du pH, de la concentration initiale du bleu de méthylène, du temps de contact et des ions nitrates et sulfates libérés après minéralisation. Mais bien avant une étude comparative a été faite pour déterminer si une éventuelle utilisation de la lignine extraite des coques d'arachide, arachide qui est une biomasse disponible au Burkina Faso, serait possible en remplacement de la lignine commerciale. Les résultats expérimentaux montrent que la lignine de coque d'arachide est aussi efficace que la lignine commerciale avec un taux d'abattement de 95% et 98% respectivement. Ainsi pour conclure on peut dire:

- Qu'on a synthétisé un matériau par réduction du permanganate de potassium sur la lignine capable de décolorer le bleu de méthylène avec des taux d'abattement d'environ 98% (10 minutes), 96% (30 minutes), 88% (8 heures) et 60% (8 heures) respectivement pour des concentrations de 10, 20, 50 et 100mg/L.
- Qu'on a dégradé voire minéralisé le BM en solution
- le pH optimal est 5, réaction favorable en milieu acide
- Que le matériau est réutilisable avec un taux d'abattement supérieur à 90% au troisième cycle pour une concentration de 10 mg/L et supérieur à 50% pour la concentration de 20 mg/L.

Cette technologie est une bonne alternative pour le traitement des colorants mais il faudrait faire des investigations plus poussées pour pouvoir confirmer ou compléter les résultats obtenus. Nous recommandons donc de:

- Caractériser le matériau pour identifier les phases actives afin d'étudier le mécanisme de dégradation du bleu de méthylène.
- Etudier le relargage du Manganèse dans l'eau après le traitement pour prévenir un éventuel risque de contamination.
- Etudier le niveau de minéralisation du BM par les oxydes de manganèse.
- Faire des tests d'application à un effluent réel.

## Bibliographie

- Bessekhouad Y., Robert D., et Weber J.V. «Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions.» *J. Photochem. Photobiol. Chem* 157, n° 1 (2003): 47–53.
- Hamada K., Nishizawai, Yoshida D., et Mitsui M. *Dyes Pigments* 36, 1998: 313-322.
- Ammar H., Lachhed H., Ksibi M., Elaloui C. G. E., et Herrmann J.-M. «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.» *Applied Catalysis*, 2001: 145-157.
- Barthe S. De R., et William «Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques.» *La garance des teinturiers*, 2012: 1-13.
- Benhouria A., Islam M.A., Zaghouane-Boudiaf H., Hameed B.H., et Boutahala M. «Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue.» *Chem. Eng. J.* 270, 2015.
- Bouafia S. «Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction Fenton: application à la dépollution des rejets industriels.» Paris-Est, 2010.
- Boulal A., et Mustapha B. «Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation.» 2014.
- Brito Benetolia, L.O., Cadorina B.M, Baldissarelli V.Z., Geremias R., Gonc I., Souzaa A., Debacher N.A. «Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor.» *J. of Hazar. Mater*, 2012: 55-62.
- Buckley C. et Barday S. «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production.» Water Research Commission, University of Natal Durban, South Africa, 2000.
- Calvet R., Terce M., et Arvieu J.C. *Ann. Agron* 31, 1980.
- Chen H. et He J. «Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment.» 112, n° 45 (2008).
- Cheung W.H., Szeto Y.S., et McKay G. «Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan.» *Bioresource Technology* 98, 2007: 2897-2978.
- Collard F.-X. «Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse: influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse.» ouagadougou, 2014.
- Crini G., Badot P.M., MORIN-CRINI, et Torri G. «Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués.» presse universitaire de Franche-Comté, 2007.
- Delmas, G. H. «Biolignine: Structure et application à l'élaboration des résines époxy.» Toulouse, 2011.

- Duan F., Yang Y., Li Y., Cao H., Wang Y., et Zhang Y. «Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron/ordered mesoporous carbon catalyst.» *J. Environ. Science*, 2014.
- Duarte F. et Madeira L.M.. «Fenton-and photo-Fenton-like degradation of a textile dye by heterogeneous processes with Fe/ZSM-5 zeolite.» *Sep. Sci. Technology*, 2010.
- Feng L., Hailiang Z., Jinwen H., Hongbo L., Jianbing P., Yanwu C., Fenghui L., Yingpeng H. «Fast removal of methylene blue from aqueous solution using porous soy protein isolate based composite beads.» *Chemical Engineering Journal*, 2016: 410-418.
- Ferro G., M.A., Rivera U. J., I. Bantista T., et Moreno C. A. C. *Langmuir* 14, 1998: 1880-1886.
- Guivarch E. Z. «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques.» Thèse de doctorat, Université de Marne-La Vallée, 2004.
- Huang F., Chen L., Wang H., et Yan Z. «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma.» *Chem. Eng. J.*, 2010: 250-256.
- Igor W. K. O., Erol P., Hien T. T., Samuel P., Yvonne L. B. C., Dieter Z., Müfit B. «Removal of arsenic (V) from aqueous medium using manganese oxide coated lignocellulose/silica adsorbents.» *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2016.
- Jay J.A., Morel F.M.M., et Hemond H.F. «Mercury speciation in the presence of polysulfides.» *Environmental Science and Technology* 34, 2000: 2196-2200.
- Jean-luc W., Richel Pr. A., et Gerin Pr. P. «Molécules issues de la valorisation de la lignine.» *ValBiom*, 2015: 5.
- Jian Z., Zhou Y., Jiang M., Li J., et Sheng J. «Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite.» *Journal of Molecular Liquids* 209, 2015: 267-271.
- Jinbo F., Yue C., Xuehai Y., Wei Q., Yang y., Kewei W., Qiang H., Junbai L. «Controlled Preparation of MnO<sub>2</sub> Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment.» *Advanced Materials*, 2008: 452-456.
- Jitao L.V., Lei L., Jing Z., Peter C., et Zhang S. «Adsorption of mercury on lignin: Combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies.» *Environmental pollution*, 2012: 255-261.
- Kaboré S. A. «Décoloration du bleu de methylene en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganese.» Ouagadougou, 2015.
- Kannangara M.. S. «Development and integration of acid precipitation based lignin biorefineries in kraft pulping mills.» Montreal, 2015.

- Kpinsoton R. M. G. «Elaboration de charbons actifs fonctionnalisés pour la dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé fenton hétérogène.» Ouagadougou, 2014.
- Kuan W. H., Chen C. Y., Hu C. Y., et Tzou Y.M. «Kinetic Modeling for Microwave-Enhanced Degradation of Methylene Blue Using Manganese Oxide.» *International Journal of Photoenergy* 2013 (2013): 9.
- Larouche R. «Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de klason extraite de lépinette blanche picea glauca (moench) VOSS.» Québec, 1993.
- Nassima T. et Amrani M. . «Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée.» *Journal of Water Science* 23, n° 3 (2010).
- Noura O. «Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique.» 2011.
- Richard D. «Kinetics of Manganese Adsorption, Desorption and Oxidation in Coastal Marine Sediments.» Montréal, 2011.
- Rudder J. , Van de Wiele T., Dhooge W. , Comhaire F., et Verstraete W. . «Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17-ethynylestradiol (EE2).» *Water Research*, 2004: 184-192.
- Samiha H. « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels .» Thèse de doctorat, 2008.
- Schorr D. «Caractérisation et modification des lignines industrielles.» Thèse de doctorat, Université LAVAL, Quebec, 2014.
- Smith H., et Zhou D.W. «Advanced technologies in water and wastewater treatment.» *J. Environ. Eng. Sci.*, 2002: Canada.
- Solozhenko E. G. , Soboleva N.M., et Goncharuk V.V. «Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation.» *Water Ressource* 29, n° 9 (1995): 2206–2210.
- Suhas P.J.M., Carrott et Ribeiro C. M.M.L. «Lignin - A naturel adsorbent to activated carbon: A review.» *Bioressource technology* 98, 2007: 2301-2312.
- Suzie S.Y.T., Douglas R. M., Jonathan U., Leslie A. E.; William O. S . D.; Antonio F. P., Jennifer M. P., Janet L. S. «Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid.» *Green Chemistry* 11, n° 3 (2009): 339-345.
- Thiebaud S. «Valorisation chimique des composés lignocellulosiques: obtention de nouveaux matériaux.» Toulouse, 1995.

- Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., et Yoneyama H. «Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide.» *Environ. Sci. Technol* 30, 1996: 1275-1281.
- Tzitzis M., Vayenas D.V., et Lyberatos G. «Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone.» *Water Sci. Technol* 29, n° 9 (1994): 151-160.
- Vendevivere P.C., Bianchi R., et Verstraete W. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 72, 1998: 289-302.
- Wang Y., Zhang X., He X., Zhang W., et Lu C. «In situ synthesis of MnO<sub>2</sub> coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue.» 110 (2014).
- Weixin Z., Zeheng Y., Wang X., Zhang Y., Wen X., et Yang S. «Large-scale synthesis of b-MnO<sub>2</sub> nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye.» *Catalysis Communications*, 2006: 408-412.
- Wen H., Chun Y., Chin Y.H., et Yu M.T. «Kinetic Modeling for Microwave-Enhanced Degradation of Methylene Blue Using Manganese Oxide.» *International Journal of Photoenergy* 2013 (2012): 9.
- Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Hidaka H., Zhao J., et Serpone N. «Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight.» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 73, n° 3 (2002): 287–303.
- Zhang T.Y., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J.C., et Serpone N. *J. Photochem. Photobiol. A* 140, 2001.
- Zhao G., Li J., Ren X., Hu J., Hu W., et Wang X. «Highly active MnO<sub>2</sub> nanosheet synthesis from graphene oxide templates and their application in efficient oxidative degradation of methylene blue.» *RSC Advanced*, 2013.

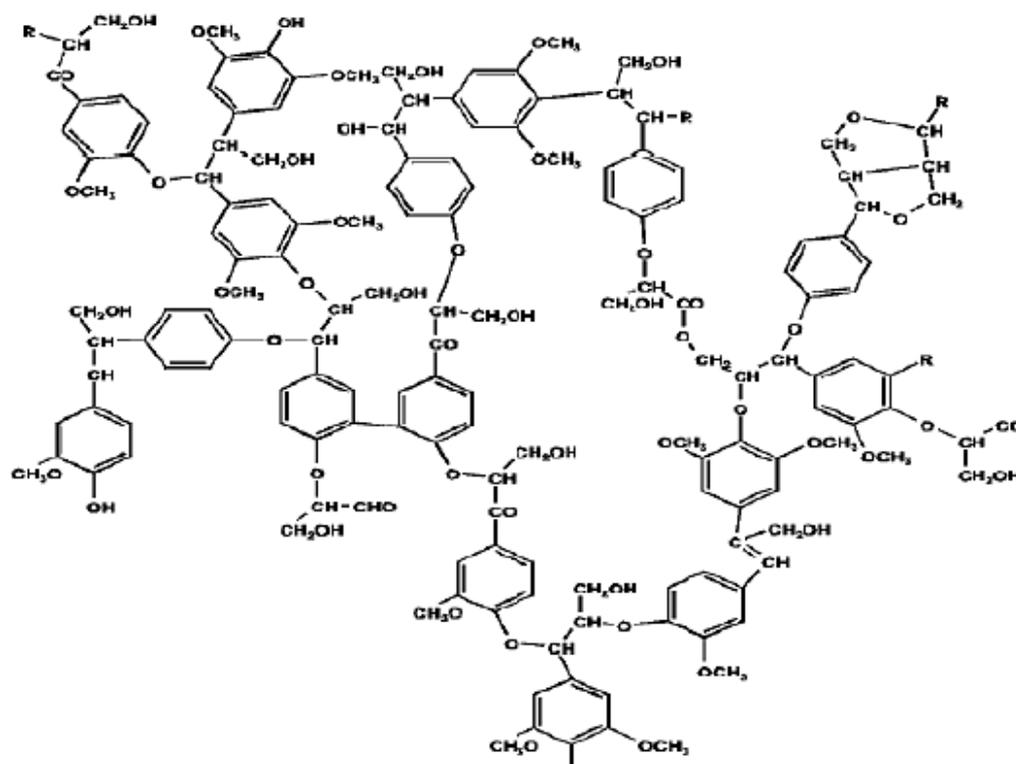
## Annexes

<b>Annexe 1:Taux de fixation des différentes catégories de colorants .....</b>	<b>II</b>
<b>Annexe 2:Représentation chimique de la lignine de D. Lachenal.....</b>	<b>II</b>
<b>Annexe 3: Quelques procédés Organosolv .....</b>	<b>III</b>
<b>Annexe 4: Schéma du concept des bio-raffineries basé sur la biomasse ligno-cellulosique .....</b>	<b>IV</b>
<b>Annexe 5:Les différents domaines applications de la lignine .....</b>	<b>V</b>
<b>Annexe 6:Test comparatif (10mg/l de BM).....</b>	<b>V</b>
<b>Annexe 7:Ajustement de pH.....</b>	<b>V</b>
<b>Annexe 8:Taux d'abattement (%) .....</b>	<b>VI</b>
<b>Annexe 9:Réutilisation (Taux d'abattement).....</b>	<b>VI</b>
<b>Annexe 10:Influence des ions sulfates.....</b>	<b>VI</b>
<b>Annexe 11:Influence des ions nitrates .....</b>	<b>VII</b>

Annexe 1: Taux de fixation des différentes catégories de colorants

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine-nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufre	60-70	Cellulose

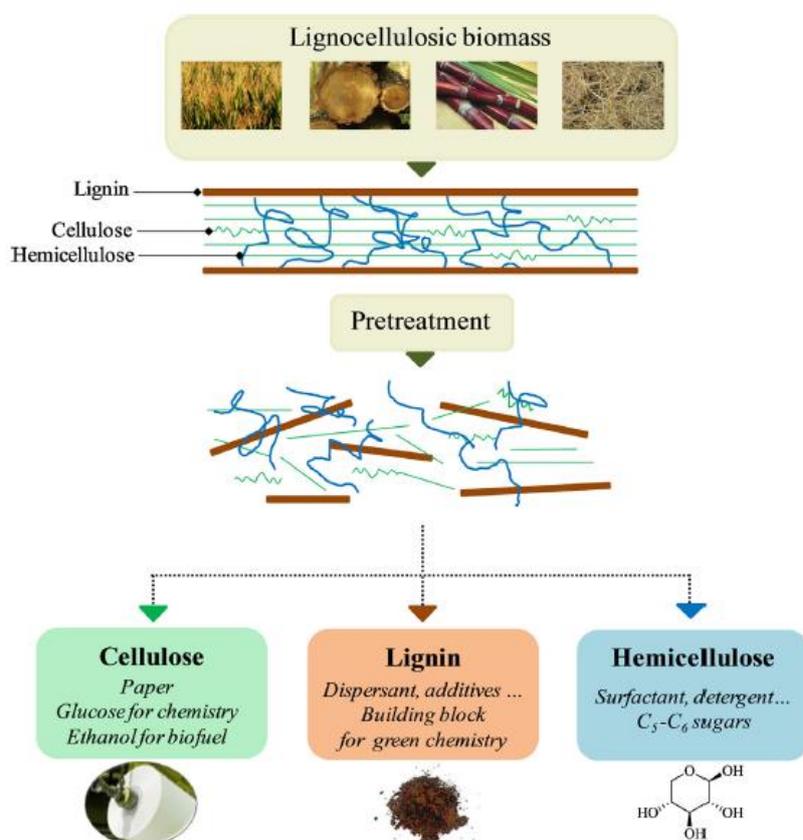
Annexe 2: Représentation chimique de la lignine de D. Lachenal



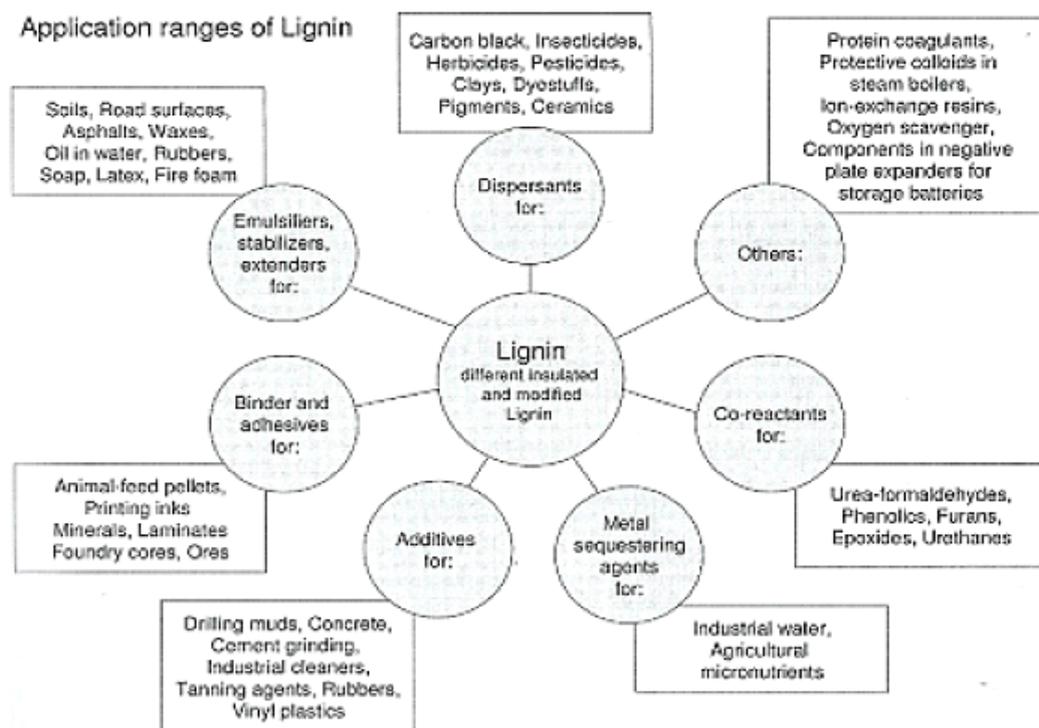
### Annexe 3: Quelques procédés Organosolv

Procédés organosolves	Solvants utilisés
Asam (alkali-sulfite-anthraquinone-méthanol, pate alcaline)	Eau + sulfite alcalin + méthanol
Organocell (alkali-sulfite-anthraquinone-méthanol, pate alcaline)	Eau + hydroxyde de sodium + méthanol
Alcell (APR)	Eau + éthanol
Milox	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène
Acetosolv	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
Acetocell	Eau + acide acétique
Formacell	Eau + acide acétique + acide formique
Formasolv	Eau + acide formique

Annexe 4: Schéma du concept des bio-raffineries basé sur la biomasse ligno-cellulosique



**Annexe 5: Les différents domaines applications de la lignine**



**Annexe 6: Test comparatif (10mg/l de BM)**

Matériau	Temps (minutes)										
	1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60
Lignine brute de coques d'arachides	57,2	56,8	52,9	58,5	61,7	67,3	69,1	75,2	75,2	83,2	85,0
Lignine de coques d'arachides imprégnée	81,4	88,0	91,8	95,7	96,9	97,3	98,0	98,0	98,1	98,1	81,4
Lignine commerciale brute	35,9	31,4	27,7	4,0	44,2	46,4	56,5	64,6	75,5	81,9	83,4
Lignine commerciale imprégnée	80,5	85,7	86,7	93,0	97,6	97,9	98,2	98,3	97,8	98,2	

**Annexe 7: Ajustement de pH**

Temps				
pH	5	10	15	40
3	1,126	0,587	0,387	0,187
10	1,626	1,296	1,273	0,635
Concentration				
3	6,2027962	3,2336069	2,1318669	1,0301269

5	5,8171872	3,50077885	2,7708761	0,7271484
10	8,9571462	7,1392752	7,0125751	3,4980245
abattement				
3	69%	84%	89%	95%
5	71%	82%	86%	96%
10	55%	64%	65%	83%

**Annexe 8:Taux d'abattement (%)**

Concentration (mg/L)	Temps (minutes)										
	1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60
10	80,5	85,7	86,7	93,0	97,6	97,9	98,2	98,3	97,8	98,2	-
20	57,2	57,7	70,8	70,9	82,5	86,1	93,3	95,4	96,4	97,2	98,7
	Temps (Heures)										
	0.25	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	-
50	39,7	43,0	53,9	60,6	65,2	70,4	75,2	79,3	85,9	87,8	-
100	25,4	27,0	31,0	36,7	43,1	47,4	48,5	52,8	55,2	59,3	-

**Annexe 9:Réutilisation (Taux d'abattement)**

Concentration (mg/L)	Temps (minutes)										
	Premier cycle										
	1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60
10	49%	52%	57%	67%	72%	77%	84%	87%	93%	95%	96%
20	34%	35%	33%	37%	44%	48%	41%	55%	59%	63%	72%
	Deuxième cycle										
	1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60
	10	50%	47%	54%	58%	65%	76%	76%	86%	89%	92%
20	31%	29%	29%	30%	27%	35%	37%	40%	47%	53%	55%

**Annexe 10:Influence des ions sulfates**

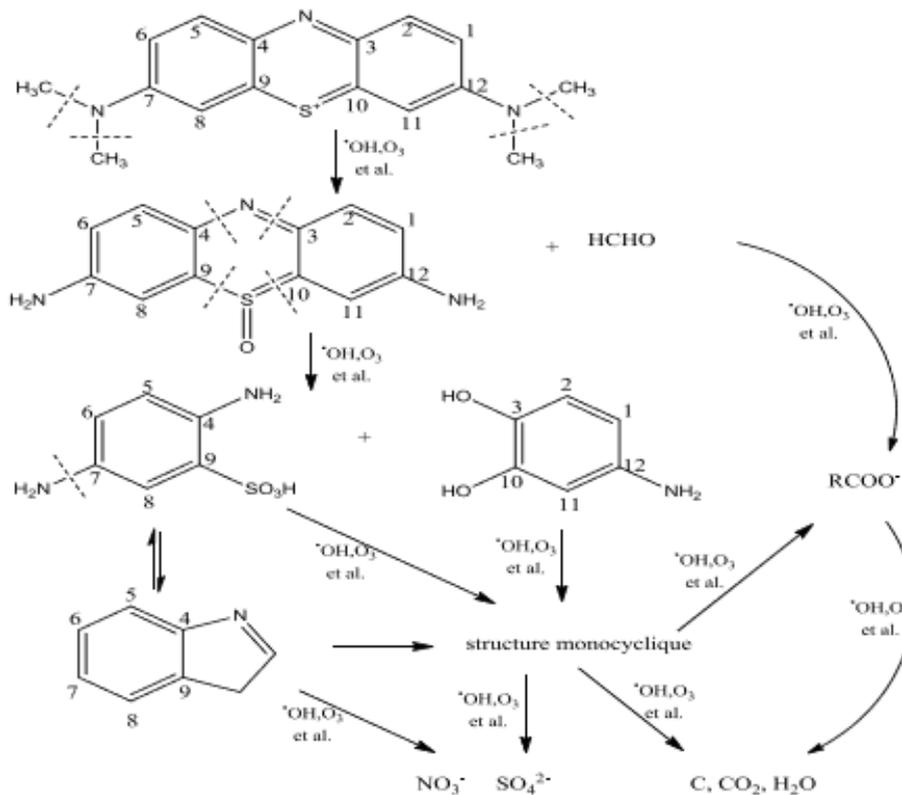
Influence des ions sulfates - 20 mg/L						
Temps	5	10	20	30	40	60
Absorbance (Eq)	1,394	1,07	0,687	0,444	0,212	0,125
Absorbance (Nat)	1,286	0,976	0,572	0,262	0,149	0,072
Concentration (Eq)	8,2107994	6,302407	4,0464987	2,6152044	1,2487012	0,7362625
Concentration (Nat)	7,5746686	5,7487376	3,3691372	1,5432062	0,8776249	0,4240872
Abattement (Eq)	59%	68%	80%	87%	94%	96%

Abattement (Nat)	62%	71%	83%	92%	96%	98%
Abattement témoin	71%	82%	93%	95%	96%	99%

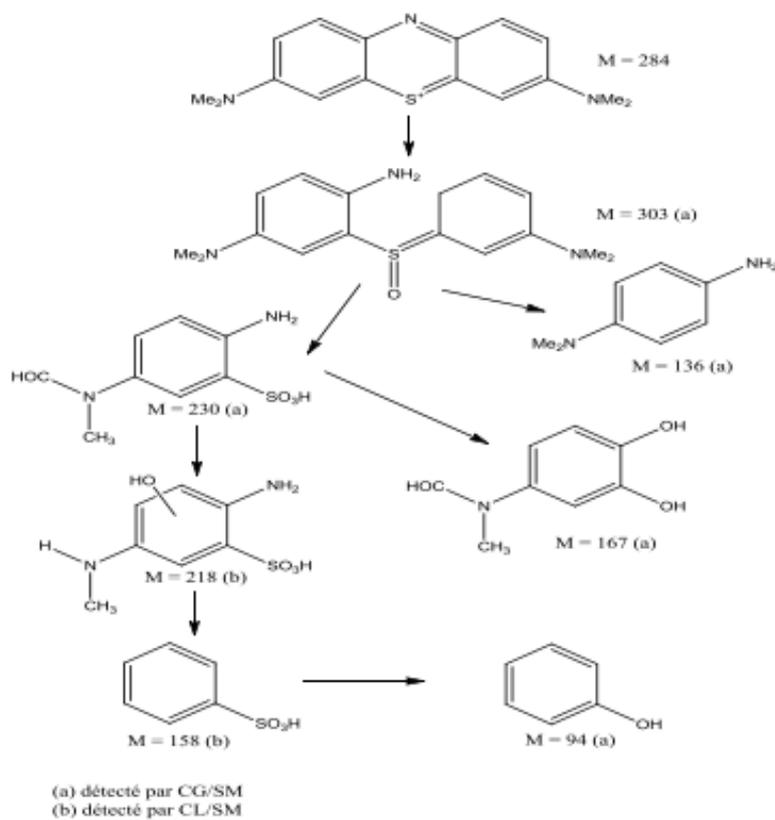
**Annexe 11:Influence des ions nitrates**

Influence des ions Nitrates - 20 mg/L						
Temps	5	10	20	30	40	60
Absorbance (Eq)	1,193	0,955	0,643	0,47	0,28	0,113
Absorbance (Nat)	1,66	1,558	1,143	1,003	0,733	0,421
Concentration (Eq)	7,0268893	5,6250455	3,7873343	2,768347	1,649228	0,6655813
Concentration (Nat)	9,777566	9,1767758	6,7323843	5,9077703	4,3174433	2,4797321
Abattement (Eq)	65%	72%	81%	86%	92%	97%
Abattement (Nat)	51%	54%	66%	70%	78%	88%
Abattement Témoin	71%	82%	93%	95%	96%	99%

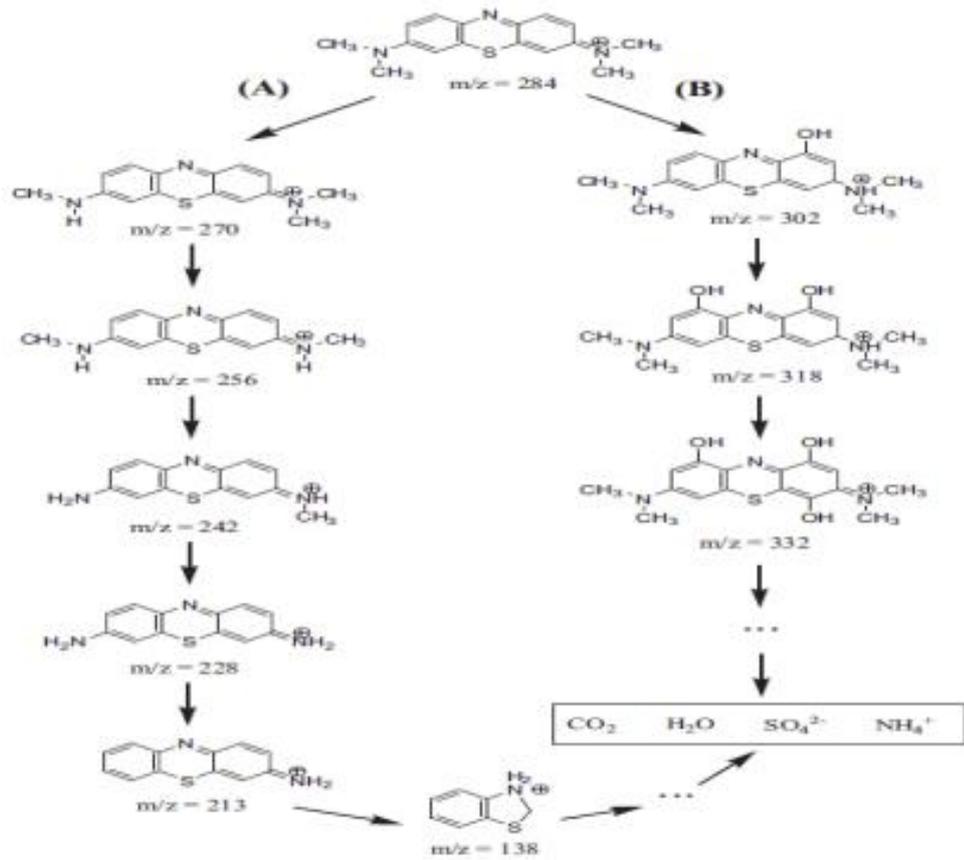
**Annexe 12 : Quelques schémas réactionnels de dégradation du bleu de méthylène**



Dégradation du bleu de méthylène par le plasma de décharge diélectrique à pression atmosphérique. (Huang, et al., 2010)



Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau (Ammar, et al., 2001)



**Fig. I-7:** Dégradation du bleu de méthylène par plasma non-thermique [75].

Dégradation du bleu de méthylène par plasma non-thermique (Brito Benetolia, et al., 2012)