

N° d'Ordre



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun -Tiaret-

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la Vie



Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée par

M. GUEMOU Laïd

Spécialité : Sciences de la nature et de la vie

Intitulée

Biosorption des polluants organiques et inorganiques par un lichen modifié

Soutenue publiquement le 16/12/2021

Devant l'honorable jury composé de

Président du jury	Belarbi El Habib	Professeur	Université de Tiaret
Examineurs	Lahcen Belarbi	Professeur	Université d'Ain Timouchent
	Marouf Réda	Professeur	Université de Mascara
	Belhocine Mohamed	MCA	Université de Tissemsilt
Directeur de Thèse	Sassi Mohamed	Professeur	Université de Tiaret
Co-directeur de thèse	Kadi Samir	MCA	Université de Tiaret

Année universitaire 2020-2021

Dédicace

***A la mémoire de ma mère, Hadja
Arbia***

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier **ALLAH** ﷻ le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ce travail de recherche.

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur **MOHAMED SASSI**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté de diriger cette thèse de doctorat. Je tiens à témoigner de toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques, qu'il trouve ici l'expression de ma grande gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon co-directeur de thèse Monsieur **SAMIR KADI** Maître de conférence classe « A » à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret qui m'a accompagné jusqu'au bout avec ses conseils, son soutien et sa sympathie.

J'adresse les plus sincères remerciements à Monsieur **BELARBI LEHBIB**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury.

Je tiens aussi à remercier très vivement Monsieur **LAHCEN BELARBI**, Professeur à l'université d'Ain Témouchent, pour l'honneur qu'il me fait de rapporter ce travail.

Monsieur **MAROUF REDA**, Professeur à l'université de Mascara, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail en étant rapporteur. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Monsieur **BELHOCINE MOHAMED**, Maître de conférence classe « A » à l'université de Tissemsilt, me fait l'honneur de participer au jury. Qu'il veuille bien accepter mes plus vifs remerciements.

Je remercie vivement le personnel du laboratoire de recherche « Amélioration et valorisation des productions animales locales » surtout Madame l'ingénieur **BENABDELLAH** pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté pour réaliser ce travail.

J'exprime ma gratitude à toutes les personnes du plateau CRAPC de Laghouat, surtout à Monsieur **ZOUKEL** pour m'avoir permis et faciliter l'analyse de mes échantillons « MEB, BET »

Mes vifs remerciements au personnel du laboratoire de recherche « catalyse et synthèse en chimie organique (L.C.S.C.O) » Université de Tlemcen pour m'avoir permis d'analyser mes échantillons par SAA.

Enfin, Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail surtout **BADREDDINE**.

Table des matières

<i>Liste des abréviations</i>	07
<i>Liste des figures</i>	08
<i>Liste des Tableaux</i>	09
<i>Introduction Générale</i>	12
Chapitre 01 : Généralités sur le phénomène d'adsorption et les lichens	19
1.1. <i>Phénomène d'adsorption</i>	19
1.1.1. <i>Définition de l'adsorption</i>	19
1.1.2. <i>Adsorption, biosorption Vs Absorption</i>	21
1.1.3. <i>Type d'adsorption</i>	21
1.1.3.1. <i>Adsorption physique</i>	22
1.1.3.2. <i>Adsorption chimique</i>	22
1.1.4. <i>théorie d'adsorption</i>	22
1.1.5. <i>Equilibre d'adsorption sur un solide</i>	24
1.1.5.1. <i>Isotherme d'adsorption</i>	24
1.1.5.1.1. <i>Classification d'isothermes d'adsorption</i>	24
1.1.5.1.2. <i>Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	25
1.1.5.1.2.1. <i>Modèle de Langmuir</i>	26
1.1.5.1.2.2. <i>Modèle de Freundlich</i>	27
1.1.5.1.2.3. <i>Modèle de Dubinin-Radushkevich</i>	27
1.1.5.1.2.4. <i>Modèle de Redlich-Peterson</i>	28
1.1.5.2. <i>Cinétique d'adsorption</i>	28
1.1.5.2.1. <i>Modélisation de la cinétique d'adsorption</i>	30
1.1.5.2.1.1. <i>Modèle pseudo premier ordre</i>	30
1.1.5.2.1.2. <i>Modèle Pseudo-second-ordre</i>	30
1.1.5.2.1.3. <i>Modèle de la diffusion intraparticulaire</i>	31
1.1.5.3. <i>Grandeurs thermodynamiques</i>	31
1.2. <i>Généralités sur les lichens</i>	33
1.2.1. <i>Définition</i>	33
1.2.2. <i>Classification des lichens</i>	34
1.2.3. <i>Morphologie du lichen</i>	35
1.2.4. <i>Mécanisme d'adaptations des lichens</i>	36

1.2.5. Nutrition et biochimie.....	36
1.2.6. Usages des lichens.....	36
1.2.6.1. Usages alimentaires.....	37
1.2.6.2. Usages industriels.....	37
1.2.6.3. Usages Médicinaux.....	37
1.2.7. Lichens et pollution atmosphériques.....	38
1.2.8. Lichen comme biosorbant.....	39
1.2.9. Mousse d'arbre ou <i>Pseudevernia furfuracea</i>	39
1.2.10. Systématique du <i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf, 1903.....	40
Références Bibliographiques	41
Chapitre 02 : Caractérisation structurale et texturale des matériaux étudiés.....	48
2.1. Introduction.....	48
2.2. Matériau brut.....	48
2.3. Modification.....	49
2.4. Caractérisation des biosorbants.....	50
2.4.1. Microscope électronique à balayage.....	50
2.4.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	54
2.4.3. Surface spécifique.....	56
2.4.4. Point de charge nulle.....	58
Références Bibliographiques	60
Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés	65
3.1. Introduction.....	65
3.2. Colorants.....	65
3.3. Classification des colorants.....	66
3.3.1. Colorants acides.....	66
3.3.2. Colorants directs.....	66
3.3.3. Colorants azoïques.....	66
3.3.4. Colorants dispersés.....	66
3.3.5. Colorants au soufre.....	67
3.3.6. Colorants de cuve.....	67
3.3.7. Colorants cationiques (basiques).....	67
3.3.8. Colorants solubles.....	67
3.3.9. Colorants réactifs.....	68

3.4. Toxicité des colorants.....	68
3.5. Technologie de récupération des colorants.....	70
3.6. BEZACRYL rouge GRL 180.....	72
3.7. Procédure expérimentale.....	73
3.7.1. Rapport solide/liquide.....	73
3.7.2. Effet du pH.....	74
3.7.3. Isothermes d'adsorption.....	76
3.7.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	79
3.7.5. Cinétique d'adsorption.....	82
3.7.6. Grandeurs thermodynamiques.....	85
3.8. Conclusion.....	86
Références Bibliographiques	88
Chapitre 04 : Récupération du plomb par les matériaux étudiés.....	95
4.1. Introduction.....	95
4.2. Toxicité du Plomb.....	95
4.3. Adsorption du plomb.....	96
4.3.1. Procédure expérimentale.....	96
4.3.2. Effet du pH.....	97
4.3.3. Isothermes d'adsorption.....	99
4.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	102
4.3.5. Cinétique d'adsorption.....	103
4.3.6. Grandeurs dynamiques.....	106
4.3.7. Conclusion.....	107
Références Bibliographiques	108
Conclusion générale.....	113
Annexes.....	117

Liste des abréviations

A : Fraction brute inférieure à 250 micromètre

A5 : Fraction modifiée inférieure à 250 micromètre

b : constante d'équilibre d'adsorption dans le modèle de Langmuir

BET : Brunauer-Emmett-Teller

C : concentration

CAS : Chemical Abstracts Service

Ceq (Ce) : concentration à l'équilibre

CI : Indice de couleur

C₀ (C_i) : concentration initiale

D-R : modèle de Dubinin-Radushkevich

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

ERM% : Erreur relative moyenne

F : Fraction brute supérieure à 250 micromètre

F5 : Fraction modifiée supérieure à 250 micromètre

FT-IR : fourier transformed infra red

IARC : Centre International De Recherche Sur Le Cancer

IP : intraparticulaire

IR : infrarouge

K_D : constante de Dubinin-Radushkevich

K_F : constante d'adsorption à l'équilibre pour le modèle de Freundlich

K_L : constante d'adsorption à l'équilibre pour le modèle de Langmuir

K₁ : constante de la vitesse pour l'adsorption du Pseude-premier-ordre

k₂ : constante de la vitesse pour l'adsorption du Pseude-second-ordre

KBr : bromure de potassium

K_{R-P} : constante du modèle de Redlich-Peterson

Kd (K_{id}) : coefficient de distribution de l'adsorbat à l'équilibre entre les phases solide

\ln : le logarithme népérien

m : masse

M : molarité

MEB : microscopie électronique à balayage

n : constante du modèle de Freundlich liée à l'intensité d'adsorption

pH_{ZPC} : le pH du point de charge nulle

Q : la quantité adsorbée

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre

q_m (q_{max}) : capacité maximale de fixation

q_t : la quantité adsorbée au temps t

R : constante des gaz parfaits

R^2 : coefficient de détermination

RED 180 : le BEZACRYL rouge GRL 180

R_L : le rapport de Langmuir

R-P : Redlich-Peterson

$R_{S/L}$: rapport solide/liquide

SOFACT : Société de Fabrication des Couvertures de Tissemsilt

$T\%$: pourcentage de transmission

T : température absolue

$t^{1/2}$: racine carrée du temps

TPN : température et pression normales

V : volume

ΔG^0 : variation d'énergie libre

ΔH^0 : variation d'enthalpie

ΔS^0 : variation d'entropie

λ_{max} : longueur d'onde spécifique

Liste des figures

Chapitre 01 : Généralités sur le phénomène d'adsorption et les lichens

Figure 1.1 : Termes de base de l'adsorption.....	20
Figure 1.2 : Éléments de la théorie de l'adsorption.....	23
Figure 1.4 : Types d'isothermes d'adsorption en phase liquide.....	25
Figure 1.4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant.....	29
Figure 1.5 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.....	29
Figure 1.6 : Structure interne du lichen.....	35
Figure 1.7 : La mousse d'arbre.....	39

Chapitre 02 : Caractérisation structurale et texturale des matériaux étudiés

Figure 2.1 : L'aspect des deux fractions du matériau brut (photo personnelle).....	49
Figure 2.2 : Images des matériaux bruts au MEB.....	52
Figure 2.3 : Images des matériaux modifiés au MEB.....	53
Figure 2.4 : Diffractogramme des matériaux natifs et modifiés.....	54
Figure 2.5 : Principales bandes de « IRTF » et leurs correspondances.....	56
Figure 2.6 : Le spectre IR des différents matériaux.....	57
Figure 2.7 : le point de charge nulle pour nos matériaux.....	60

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

Figure 3.1 : effet du Rapport S/L sur l'adsorption du RED 180.....	75
Figure 3.2 : Effet de pH sur la quantité adsorbée de RED180 par les quatre matériaux.....	76
Figure 3.3. Isothermes d'adsorption du RED 180 sur nos matériaux bruts.....	78
Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption du RED 180 sur nos matériaux modifiés.....	78
Figure 3.5 : la quantité maximale adsorbée par les différents biosorbants.....	80
Figure 3.6 : La cinétique d'adsorption du RED 180 sur nos matériaux	83

Chapitre 04 : Récupération du plomb par les matériaux étudiés

Figure 4.1 : Effet de pH sur la quantité adsorbée de Pb les quatre matériaux	98
Figure 4.2 : Isothermes d'adsorption du Plomb sur les trois matériaux A, F, A5.....	103
Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption pour nos matériaux modifiés.....	104
Figure 4.4 : La cinétique d'adsorption des ions de plomb sur nos matériaux	109

Liste des tableaux

Chapitre 02 : Caractérisation structurale et texturale des matériaux étudiés

Tableau 2.1. La surface spécifique des matériaux utilisés dans notre travail..... 58

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

Tableau 3.1 : Longueurs d'onde d'absorption de la lumière en fonction de la couleur des colorants 67

Tableau 3.2 : Propriétés et caractéristiques du rouge GRL 180..... 72

Tableau 3.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur les matériaux bruts..... 82

Tableau 3.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur les matériaux modifiés..... 83

Tableau 3.5 : les paramètres de la cinétique d'adsorption du RED 180 sur nos matériaux..... 85

Tableau 3.6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RED 180..... 87

Chapitre 04 : Récupération du plomb par les matériaux étudiés

Tableau 4.1 : Les conditions optimales d'adsorption du plomb par quelques biomatériaux..... 101

Tableau 4.2 : Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre par nos matériaux..... 105

Tableau 4.3 : Valeurs de q_{max} (mg/g) de quelques biosorbants..... 105

Tableau 4.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb (II) sur les matériaux bruts..... 107

Tableau 4.5 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb(II) sur les matériaux modifiés 107

Tableau 4.6 : les paramètres de la cinétique d'adsorption du Pb (II) sur nos matériaux..... 110

Tableau 4.7 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Pb (II)..... 110

Introduction

Générale

Introduction générale

L'eau est considérée comme un patrimoine commun à toute l'humanité, et l'Homme, est dépendant de l'eau et des milieux aquatiques à la fois pour son alimentation et ses autres activités. L'augmentation des activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination (secteur agricole, industrie, urbanisation, transports...) ont augmenté les pressions exercées sur les milieux aquatiques, et accentué les problèmes de disponibilité et de qualité générale de l'eau. Ces inquiétudes amènent les spécialistes à affirmer qu'on arrive dans une réelle crise d'eau. Cette ressource vitale est un enjeu stratégique mondial et tous les acteurs impliqués dans sa gestion sont unanimement convaincus qu'il faut la protéger.

Depuis son jeune âge, l'Homme s'intéresse beaucoup aux couleurs. Des toiles de grottes aux engins les plus récents, la couleur a toujours été le compagnon de l'homme (**MITTAL, 2020**). Les colorants sont des substances chimiques utilisées essentiellement pour donner de la couleur aux objets (**ROBINSON *et al.*, 2001**), la plupart des colorants sont des molécules organiques complexes et ils doivent être résistants à l'exposition physique et chimique. Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans la majorité des domaines technologiques actuels, notamment dans l'industrie textile, le tannage du cuir, la fabrication du papier, l'industrie alimentaire, la recherche agricole et les cosmétiques (**RAMACHANDRA *et al.*, 2005**). Ces derniers temps, la contamination des sources d'eau par ce poison esthétique, conséquence de diverses activités industrielles, est devenue un grave problème. Le déversement des eaux usées contaminées par des colorants dans l'environnement aquatique sans traitement adéquat peut avoir des effets néfastes sur la qualité esthétique des masses d'eau et avoir un impact sur l'écosystème (sur les communautés microbiennes, sur la germination et la croissance des plantes,...) ; et l'apparition de toxicité chronique et aiguë (**ARAMI *et al.*, 2006**). En outre, les colorants textiles peuvent être cancérigènes ou mutagènes (**PEARCE *et al.*, 2003 ; SHIN *et al.*, 2002**). Par conséquent, le traitement des systèmes aquatiques contaminés par des colorants et l'amélioration de la qualité de l'eau sont des sujets importants dans le domaine des technologies environnementales.

Parmi tous les éléments métalliques existant dans la nature, 53 d'entre eux sont des métaux lourds, ayant une densité supérieure à 5 g/cm³, et sont souvent associés à des effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes. Pour les organismes vivants, Le sélénium, le chrome et le zinc, par exemple, sont des micronutriments essentiels avec une importance biologique pour les humains et les animaux, mais à des niveaux

légèrement supérieurs aux exigences homéostatiques, ils sont convertis en éléments toxiques (ZHANG *et al.*, 2014). Le problème s'aggrave qu'on sait que ces polluants inorganiques ne sont pas biodégradables et ils s'accumulent dans les cellules vivantes jusqu'au niveau toxique. La présence de ces éléments métalliques dans l'environnement a fait l'objet d'une attention croissante au cours des dernières décennies. L'origine de ces éléments est parfois difficile à déterminer car les facteurs naturels s'entremêlent avec les facteurs anthropiques. Plusieurs activités humaines sont responsables de l'introduction des métaux lourds et les métalloïdes toxiques dans l'environnement, les plus importants étant les procédés métallurgiques, l'industrie du traitement des métaux, l'utilisation des catalyseurs, l'activité minière, la combustion de l'énergie fossile, les pratiques agricoles (insecticides, pesticides et herbicides), l'industrie électrochimique etc (SANTOS *et al.*, 2018).

Différentes techniques d'élimination des polluants "émergents", tels que l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation, l'oxydation chimique, la floculation et bien d'autres, sont utilisées pour leurs récupération. Dans tous les cas, la longue durée de fonctionnement, le coût élevé du traitement, la présence plausible d'éléments secondaires toxiques limitent leur utilisation à grande échelle (KUMAR *et al.*, 2020). Dans ces circonstances, leur adsorption sur des supports solides peu coûteux et efficaces est considérée comme une méthode simple et économique pour leur élimination des eaux usées (SHARMA, 2015). La biosorption est une technique écologique de substitution aux technologies actuelles de traitement des eaux, qui sont coûteuses, et qui repose sur l'interaction entre le biomatériau et le polluant. C'est l'une des principales stratégies de traitement en raison de sa flexibilité, de sa simplicité de conception et de son insensibilité aux polluants toxiques (SHARMA, 2015). La biosorption de différents polluants par divers matériaux biologiques a été largement étudiée ces dernières années pour son potentiel de traitement des eaux usées (VOLESKY et HOLAN, 1995 ; VOLESKY, 2003). Différents matériaux naturels, tels que les algues bleues, les macroalgues vertes, les algues marines brunes, les algues vertes non vivantes, les algues brunes, la biomasse fongique, les bactéries, Les mousses aquatiques, les fougères arborescentes, les produits à base d'halloysite, la kaolinite modifiée (LELLOU *et al.*, 2020) et de nombreux autres adsorbants ont été appliqués pour éliminer de nombreux polluants d'une solution aqueuse.

Les lichens sont des formes de vie composées d'un champignon et d'une algue ou d'une cyanobactérie qui se combinent en symbiose avec quelques caractéristiques

physiologiques et morphologiques uniques (**ATES *et al.*, 2007**). Ces organismes ont de nombreuses applications en médecine, dans l'alimentation et dans l'environnement. Cependant, les lichens n'ont pas de système racinaire complexe, de cuticule cireuse ou de stomate, et par conséquent ils obtiennent la plupart de leurs nutriments de l'air et des dépôts secs (**Williams *et al.* 1999**). C'est pourquoi ils ont été largement utilisés comme indicateurs de la pollution atmosphérique en raison de leur capacité à lier et à rassembler les polluants (**PURVIS *et al.*, 2000**). Les propriétés de liaison des ions métalliques des lichens ont permis de constater que la biomasse des lichens non vivants est capable de lier les ions métalliques plus que les lichens vivants (**AKCIN *et al.*, 2001**), puisque la couche de plasma vivante empêche les métaux de pénétrer dans la cellule (**CHEETRI *et al.*, 1998**). Récemment, plusieurs chercheurs ont observé un potentiel élevé du lichen pour l'adsorption de nombreux polluants tels que les anions chromate (**BINGOL *et al.*, 2009**) et le mercure (**TUZEN *et al.*, 2009**). L'élimination des polluants de l'eau par biosorption, en utilisant le lichen comme matériau composite et la biomasse morte, peut être considéré comme un processus prometteur.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'efficacité d'un produit naturel comme systèmes adsorbants de polluants environnementaux. Ce matériau est une farine du lichen *Pseudevernia furfuracea* L brute et modifiée. Ce biosorbant est intéressant à utiliser pour deux raisons.

- La première raison, tout le monde sait que les lichens, et à cause de leur chimie de surface, sont des bons fixateurs de polluants surtout les métaux lourds et sont utilisés comme de bioaccumulateurs et bioindicateurs de pollution. Ces derniers temps nombreux sont les matériaux naturels qui sont utilisés pour des applications spécifiques dans la dépollution des eaux.
- La deuxième raison, concerne la valorisation d'un produit de la biodiversité afin de répondre à des problématiques environnementales.

Pour atteindre notre objectif, nous avons étudié et optimisé les propriétés d'adsorption de nouveaux matériaux vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques. A cet effet, La thèse s'articule autour de quatre chapitres,

- ❖ Le premier chapitre expose une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption et des généralités sur les lichens
- ❖ Le second chapitre est consacré à l'étude des propriétés, caractérisations et modifications de la farine de notre lichen. Après un bref aperçu bibliographique, les résultats des différentes techniques de caractérisation physicochimique, morphologique ainsi que la modification de notre matériau sont exposés.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats des études expérimentales de biosorption que nous avons réalisés sur un polluant organique le colorant industriel « BEZACRYL rouge GRL 180 ».
- ❖ La rétention du Plomb par les biosorbants étudiés a fait l'objet du quatrième chapitre qui consiste à donner quelques généralités sur le Plomb suivis des différents résultats concernant sa récupération.
- ❖ Le travail sera enfin achevé par une conclusion générale qui permet de dégager l'ensemble des résultats de ce travail ainsi que des perspectives.

Références bibliographiques**A**

Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., & Tabrizi, N. S. (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 171-179.

Ates, A. Yildiz, N. Yildiz, A. Calimli, Heavy metal removal from aqueous solution by *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf., *Anal. Chim.* 97 (2007) 385–393.

B

Bingol, A., Aslan, A., & Cakici, A. (2009). Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* (L.)). *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 747-752.

C

Chettri, M. K., Cook, C. M., Vardaka, E., Sawidis, T., & Lanaras, T. (1998). The effect of Cu, Zn and Pb on the chlorophyll content of the lichens *Cladonia convoluta* and *Cladonia rangiformis*. *Environmental and Experimental Botany*, 39(1), 1-10.

K

Kumar, V., Saharan, P., Sharma, A. K., Umar, A., Kaushal, I., Mittal, A., ... & Rashad, B. (2020). Silver doped manganese oxide-carbon nanotube nanocomposite for enhanced dye-sequestration: Isotherm studies and RSM modelling approach. *Ceramics International*, 46(8), 10309-10319.

M

Mittal, J. Permissible Synthetic Food Dyes in India. *Resonance – Journal Of Science Education*, 25 (2020) 567-577.

P

Pearce, C. I., Lloyd, J. R., & Guthrie, J. T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments*, 58(3), 179-196.

Purvis, O. W., Williamson, B. J., Bartok, K., & Zoltani, N. (2000). Bioaccumulation of lead by the lichen *Acarospora smaragdula* from smelter emissions. *The New Phytologist*, 147(3), 591-599.

R

Ramachandra, T. V., Ahalya, N., & Kanamadi, R. D. (2006). Biosorption: techniques and mechanisms. *CES TR* 110.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.

S

Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *Ecological Chemistry and Engineering*, 27(2), 225-239.

Santos, S. C., Ungureanu, G., Volf, I., Boaventura, R. A., & Botelho, C. M. (2018). Macroalgae biomass as sorbent for metal ions. In *Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value* (pp. 69-112). Elsevier.

Sharma, S. K. (Ed.). (2015). Green chemistry for dyes removal from waste water: Research trends and applications. John Wiley & Sons.

Shin, M., Nguyen, T., & Ramsay, J. (2002). Evaluation of support materials for the surface immobilization and decoloration of amaranth by *Trametes versicolor*. *Applied microbiology and biotechnology*, 60(1), 218-223.

T

Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., & Soylak, M. (2009). Biosorptive removal of mercury (II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 263-270.

V

Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption, BV Sorbex. Inc., St. Lambert, Quebec, 326.

Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11(3), 235-250.

W

Williams, R. N., Casellas, R. C., Mangelson, N. F., Rees, L. B., Clair, L. S., Schaalje, G. B., & Swalberg, K. D. (1996). Elemental analysis of lichens from the intermountain western USA using PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 109, 336-340.

Z

Zhang, H., Feng, X., Chan, H. M., & Larssen, T. (2014). New insights into traditional health risk assessments of mercury exposure: implications of selenium. *Environmental science & technology*, 48(2), 1206-1212.

Chapitre 01

**Généralités sur le phénomène
d'adsorption et les lichens**

1.1. Phénomène d'adsorption

La pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les effluents industriels sont comptés parmi les causes majeures de pollution de l'environnement. La mise au point de procédés efficaces de dépollution est devenue une nécessité de premier ordre.

Pour récupérer les polluants des eaux usées, plusieurs processus sont utilisés : précipitation chimique (**MATLOCK *et al.*, 2001**), filtration sur membrane (**MALINARI *et al.*, 2004**) réduction électrolytique (**BOUCHESNE *et al.*, 2005**), extraction par solvant (**SILVA *et al.*, 2005**), échange ionique (**PEHLIVEN *et al.*, 2007**). La plupart de ces méthodes peuvent être non appropriées à l'échelle industrielle à cause de la basse efficacité, onéreuses, ... (**JIANG *et al.*, 2009 ; AGOUBORDE *et al.*, 2009**). L'adsorption reste une des techniques les plus innovantes en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Elle constitue également une alternative intéressante, notamment pour l'élimination ou le recyclage des substances organiques (par exemple, l'adsorption permet de recycler le phosphate, qui est une matière première précieuse pour la production d'engrais) (**WORCH, 2012**). Certainement le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé en utilisant le charbon actif, de ce fait, au cours des dernières années de nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'utilisation des adsorbants qui seront à la fois efficace et de faible coût. Bon nombre d'études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de matériaux naturels dont on cite à titre d'exemple : la sciure de bois (**SAQUIB *et al.*, 2003**), les coquilles de noix (**MIYAH *et al.*, 2015**), la peau d'orange (**PERINEAUX *et al.*, 1988**), ou encore les déchets de blé (**YANG *et al.*, 1988**), des algues (**ARECO *et al.*, 2012 ; HERRERO *et al.*, 2008**), des champignons (**ROZMAN *et al.*, 2020**) et des lichens (**BINGOL *et al.*, 2009**).

1.1.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de phase qui est largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides ou gazeuses. Elle peut également être observée en tant que naturelle dans différents compartiments de l'environnement. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un

enrichissement des espèces chimiques d'une phase fluide sur la surface d'un liquide ou d'un solide (WORCH, 2012).

Dans le traitement de l'eau, l'adsorption s'est avérée être un processus d'élimination efficace pour une multitude de substances chimiques. Ici, les molécules ou les ions sont retirés de la solution aqueuse par adsorption sur des surfaces solides. Les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs, riches en énergie, capables d'interagir avec les solutés de la solution aqueuse adjacente grâce à leurs propriétés électroniques et spatiales spécifiques. En général, les sites actifs ont des énergies différentes ou, autrement dit, la surface est énergétiquement hétérogène.

Dans la théorie de l'adsorption, les termes de base présentés dans la figure (1.1) sont utilisés. Le matériau solide qui fournit la surface d'adsorption est appelé **adsorbant**, les espèces qui seront adsorbées sont appelées **adsorbat**. En modifiant les propriétés de la phase liquide (par exemple, la concentration, la température, le pH), les espèces adsorbées peuvent être libérées de la surface et transférées vers la phase liquide. Ce processus inverse est appelé **désorption**. L'adsorption étant un processus ou phénomène de surface, l'aire de surface est un paramètre clé de la qualité des adsorbants. Les adsorbants techniques sont généralement des matériaux très poreux avec des surfaces comprises entre 10^2 et 10^3 m²/g. Leur porosité permet de réaliser des surfaces aussi grandes que les surfaces internes constituées par les parois des pores. En revanche la surface externe est généralement inférieure à 1 m²/g et présente donc un intérêt mineur. À titre d'exemple, la surface externe d'un charbon actif en poudre ayant une densité de particule 0,6 g/cm³ et un rayon de particule de 0,02 mm est seulement de 0,25 m²/g (WORCH, 2012).

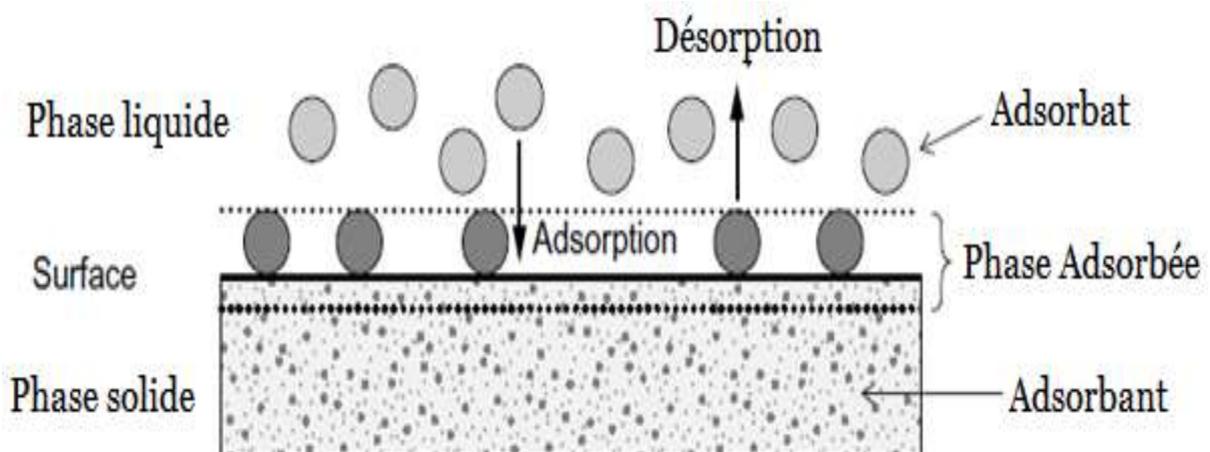


Figure 1.1 : Termes de base de l'adsorption (WORCH, 2012)

1.1.2. Adsorption, biosorption et Absorption

Comme expliqué précédemment, le terme adsorption décrit l'enrichissement des adsorbats sur la surface d'un adsorbant. Par opposition, l'absorption est définie comme le transfert d'une substance d'une phase massive à une autre phase massive. Ici, la substance est enrichie dans la phase réceptrice et pas seulement à sa surface. La dissolution de gaz dans les liquides est un exemple typique d'absorption. Dans les systèmes naturels, certains matériaux à structure complexe peuvent lier des substances de la phase aqueuse sur leur surface mais aussi à l'intérieur du matériau. L'absorption de solutés organiques par les fractions organiques des sols, des sédiments ou des matériaux aquifères est un exemple typique de ce type d'absorption complexe. Dans de tels cas, il n'est pas facile de faire la distinction entre adsorption et absorption. Par conséquent, c'est pourquoi le terme plus général de sorption est préféré pour décrire le transfert de phase entre le liquide et le solide dans les systèmes naturels. Le terme sorption comprend l'adsorption et l'absorption. En outre, le terme général de sorption est également utilisé pour les processus d'échange d'ions sur les surfaces minérales **(WORCH, 2012)**.

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles **(DEMIRBAS, 2008)**.

1.1.3. Type d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

1.1.3.1. Adsorption physique

Dans ce type, l'interaction du polluant avec la surface peut se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals...) pour aboutir à l'adsorption de surface. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement donc par des liaisons relativement faibles. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible (les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption sur du charbon actif sont principalement attribués à la physisorption (**KOLLER, 2005 ; DABROWSKI, 2001 ; RADOVIC *et al.*, 2000 ; COONEY, 1999**).

1.1.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu la formation de liaisons chimiques. Il y a mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules du fluide, qui sont ainsi activées. Ce processus étant une réaction chimique (formation de liaison ionique ou covalente), il nécessite une certaine énergie d'activation, et le processus est moins réversible, voire irréversible dans certains cas. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ mol^{-1} ($\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans le cas de l'adsorption physique). La chimisorption est dite complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de polluant (**COONEY, 1999 ; MCKAY, 1996 ; CHITOUR, 1992 ; RUTHVEN, 1984**).

1.1.4. Théorie d'adsorption

En vue de l'application pratique de l'adsorption, il est important d'étudier les dépendances de la quantité adsorbée sur les paramètres caractéristiques du processus et de décrire ces dépendances sur une base théorique. La théorie de l'adsorption orientée vers la pratique se compose de trois éléments principaux (**WORCH, 2012**) :

- l'équilibre d'adsorption,
- la cinétique d'adsorption,
- la dynamique d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption décrit la dépendance de la quantité adsorbée par rapport à la concentration de l'adsorbat et de la température.

$$q = f(c, T) \quad (1.1)$$

Pour simplifier, la relation d'équilibre est généralement considérée à température constante et exprimée sous la forme d'une isotherme d'adsorption.

$$q = f(c) \quad T = \text{constante} \quad (1.2)$$

La cinétique d'adsorption décrit la dépendance au temps du processus d'adsorption, ce qui signifie l'augmentation de la charge avec le temps ou, alternativement, la diminution de la concentration en phase liquide avec le temps.

$$q = f(T), \quad c = f(t) \quad (1.3)$$

La figure (1.2) montre les principaux éléments de la théorie de l'adsorption orientée vers la pratique et leurs interdépendances. L'équilibre d'adsorption est la base de tous les modèles d'adsorption. La connaissance de l'équilibre d'adsorption est une condition préalable à l'application des modèles d'adsorption cinétiques et dynamiques. Pour prédire la dynamique d'adsorption, des informations sur l'équilibre d'adsorption et sur la cinétique d'adsorption sont nécessaires (WORCH, 2012).

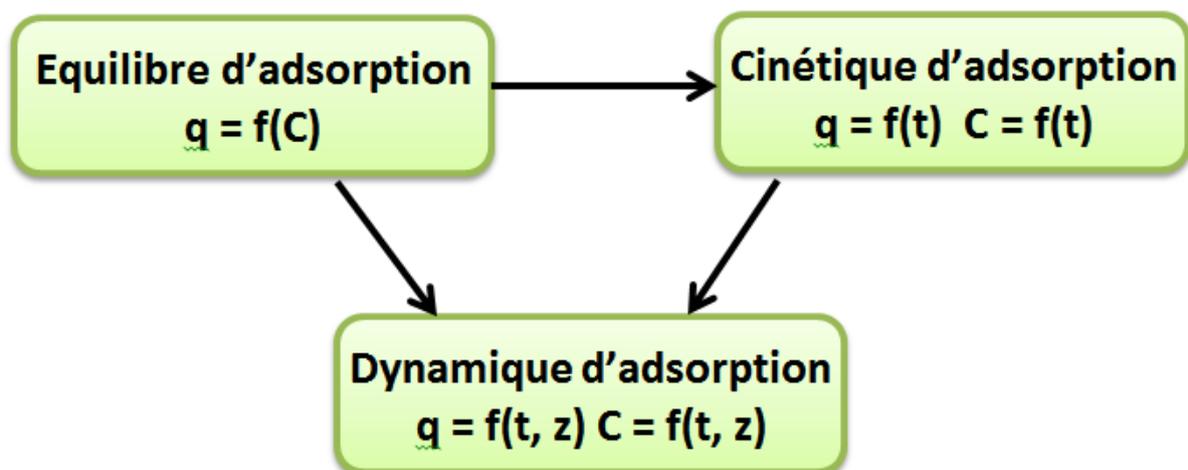


Figure 1.2 : Éléments de la théorie de l'adsorption (WORCH, 2012)

Ces principes généraux de la théorie de l'adsorption ne sont pas seulement valables pour l'adsorption d'un seul soluté, mais aussi pour l'adsorption de plusieurs solutés qui se caractérise par une compétition.

1.1.5. Equilibre d'adsorption sur un solide

1.1.5.1. Isotherme d'adsorption

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante.

1.1.5.1.1. Classification d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles *et al.* ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (**GILES *et al.*, 1974a ; GILES *et al.*, 1974b**). Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (figure 1.3) :

- * la forme H, dite de « haute affinité »,
- * la forme L, dite de « Langmuir »,
- * la forme C, dite de « partition constante »,
- * la forme S, dite « sigmoïdale ».

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes :

- Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.
- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant.

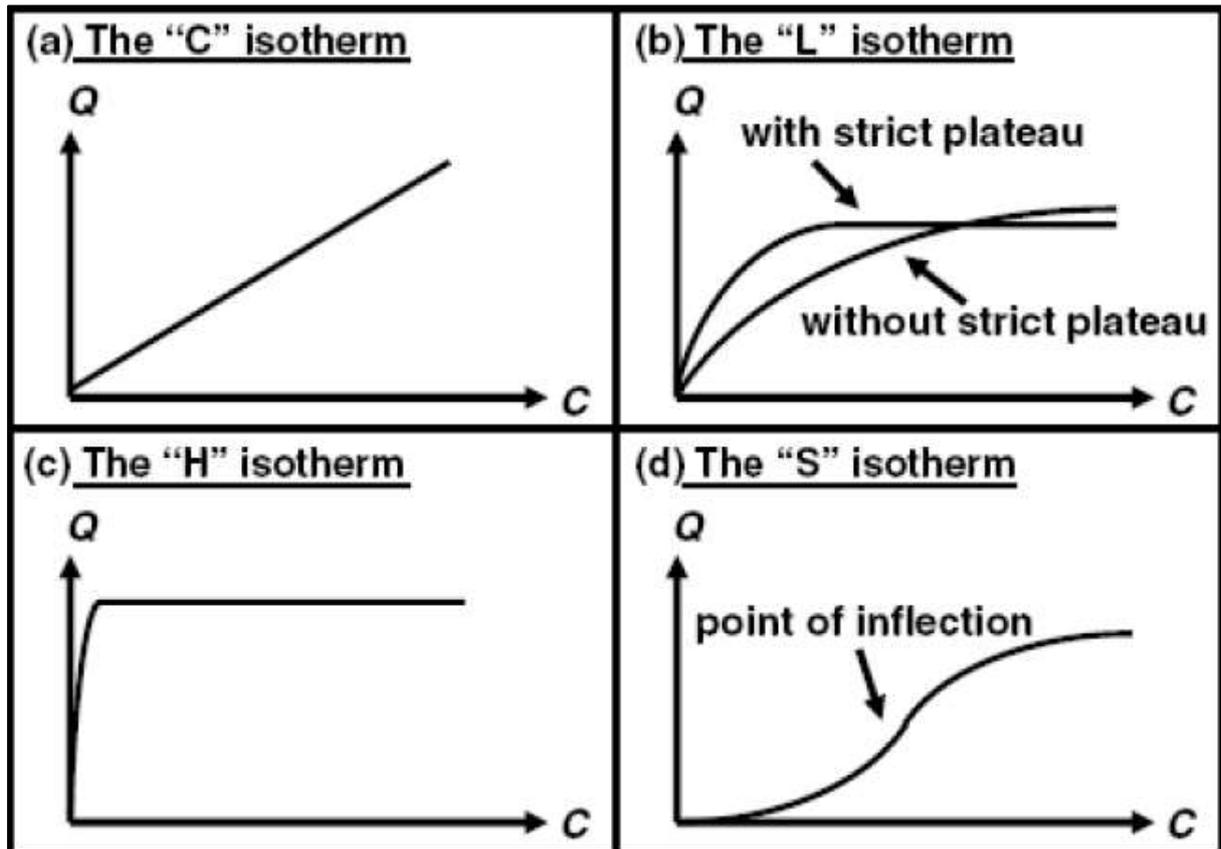


Figure 1.4 : Types d'isothermes d'adsorption en phase liquide (LIMOUSIN, 2007)

1.1.5.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les informations sur l'équilibre d'adsorption sont les plus importantes informations nécessaires à la bonne compréhension d'un processus d'adsorption. Une bonne compréhension et interprétation des isothermes d'adsorption sont essentielles à l'amélioration globale des mécanismes d'adsorption et à la conception efficace des procédés d'adsorption (El-KHAIARY, 2008). Ces derniers temps, l'analyse de régression linéaire a été l'un des outils les plus utilisés pour définir les modèles d'adsorption les mieux adaptés car elle quantifie la distribution des adsorbats, analyse le système d'adsorption et vérifie la cohérence des hypothèses théoriques de l'adsorption (FOST *et* ALY, 1981).

En raison du biais inhérent créé par la linéarisation, plusieurs fonctions d'erreur ont été utilisées pour résoudre ce problème. En même temps que l'évolution de la technologie informatique, l'utilisation d'isothermes non linéaires s'est développée (NIMIBOFA *et al.*, 2007).

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue (**AYAWEI et al., 2017**) :

- * Les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et Temkin, Elovich) ;
- * Les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corridan, Jossens, Kislev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim);
- * Les modèles à quatre paramètres ou plus : Weber-van Vliet, Fritz-Schluender, Baudu
- * Les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire;

Les modèles à deux paramètres les plus fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption solide-liquide, sont ceux de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. En plus de ces derniers on va utiliser aussi Redlich-Peterson.

1.1.5.1.2.1. Modèle de Langmuir

L'adsorption de Langmuir, qui a été principalement conçue pour décrire l'adsorption en phase gazeuse et solide est également utilisée pour quantifier et contraster la capacité d'adsorption de différents adsorbants (**ELMORSI, 2011**). L'isotherme de Langmuir tient compte de la couverture de la surface en équilibrant les taux relatifs de l'adsorption et de désorption (équilibre dynamique). L'adsorption est proportionnelle à la fraction de l'adsorbant qui est ouverte, alors que la désorption est proportionnelle à la fraction de la surface de l'adsorbant qui est couverte (**GÜNAY, 2007**). L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante (**LANGMUIR, 1918**):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4)$$

Avec :

q_e (la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre) et q_m (la capacité maximale d'adsorption) sont exprimées en mg/g. et C_e (la concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L), le constant k_L est exprimée en L/mg.

Notons que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation (1.5)) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) (ZACAR, 2004).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.5)$$

Où :

K_L est la constante de Langmuir (mg g^{-1}) et

C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg g^{-1}).

1.1.5.1.2.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est applicable aux processus d'adsorption qui se produisent sur des surfaces hétérogènes (AYAWEI, 2015a). Cette isotherme donne une expression qui définit l'hétérogénéité de la surface ainsi que la distribution exponentielle des sites actifs et leurs énergies (AYAWEI, 2015b). La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est la suivante (FREUNDLICH, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (1.6)$$

Avec q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre et C_e est la concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L), k_F est la constante de Freundlich indicative de la capacité d'adsorption. La pente $1/n$ est une mesure de l'hétérogénéité de la surface, devenant plus hétérogène à mesure que sa valeur se rapproche de zéro (FOO et HAMEED, 2010).

1.1.5.1.2.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Dubinin-Radushkevich est un modèle empirique d'adsorption qui est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces hétérogènes. Elle suppose un caractère multicouche impliquant les forces de Van Der Waal, applicables aux processus d'adsorption physique (CELEBI *et al.*, 2007). L'isotherme D-R s'exprime comme suit (AYAWEI, 2015b) :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_D \varepsilon^2 \quad (1.7)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (1.8)$$

Où ε est le potentiel de Polanyi, k_D est la constante de Dubinin-Radushkevich, R est la constante des gaz ($0,008314 \text{ k J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$), T est la température absolue.

L'applicabilité de l'isotherme est liée à la détermination de la nature du processus d'adsorption et l'énergie moyenne de sorption ' E ' qui est le facteur déterminant pour distinguer entre l'adsorption chimique et physique. Elle est donnée par l'équation (1.9).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k_D}} \quad (1.9)$$

Il a été postulé que dans tout système adsorbat-adsorbant, lorsque l'énergie de sorption moyenne ' E ' estimée par l'expression ci-dessus est inférieure à 8 kJ.mol⁻¹, la physisorption domine le mécanisme de sorption, tandis que si ' E ' se situe entre 8 et 16 kJ.mol⁻¹, la chimisorption est le facteur qui régit le processus.

1.1.5.1.2.4. Modèle de Redlich-Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson est un mélange des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Le numérateur provient de l'isotherme de Langmuir et a l'avantage de se rapprocher de la région de Henry à l'infini dilution (**DAVOUNDINEJAD et GHARBANIAN, 2013**). C'est un modèle d'isotherme empirique incorporant trois paramètres. Il combine des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich ; par conséquent, le mécanisme d'adsorption est un mélange et ne suit pas l'adsorption monocouche idéale. Ce modèle est défini par l'expression suivante (**BROUERS et AL-MUSAWI, 2015**):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e M}{1 + (K_{RP} C_e)^\beta} \quad (1.10)$$

Où K_{RP} est la constante d'équilibre (dm³ / mg), β est le facteur d'hétérogénéité qui dépend des propriétés de surface de l'adsorbant, et M est la quantité maximale adsorbée (mg/g).

1.1.5.2. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant :

- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.
- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.
- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure 2. 4).

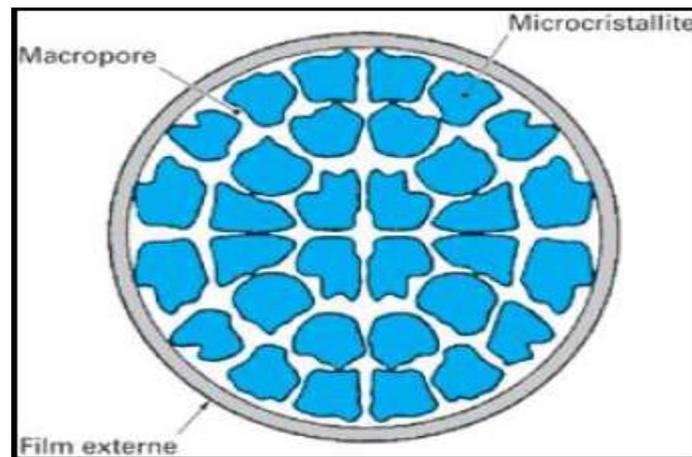


Figure 1. 4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées (figure 1.5.):

1. Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
2. Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
3. Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);
4. Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

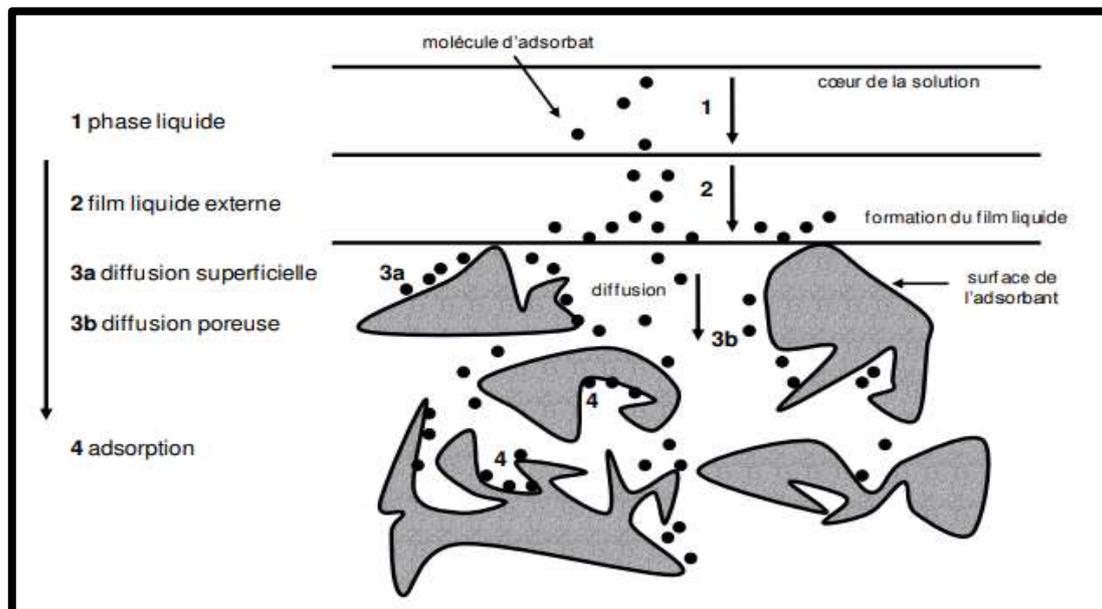


Figure 1.5 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux, d'après CRINI et BADOT (2010).

1.1.5.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'adsorption est un processus en quatre étapes impliquant le transport de de l'adsorbat à partir de la solution principale vers les sites d'adsorption. La vitesse à laquelle le processus global se déroule est définie par la plus lente de ces étapes. Bien qu'il soit vrai que la troisième étape (diffusion intraparticulaire) est généralement l'étape la plus lente (dans les systèmes bien agités), il est pratique courante d'utiliser des modèles basés sur "l'étape de réaction" pour décrire la cinétique d'adsorption comme le modèle de Lagergren pseudo-premier ordre (**LAGERGREN, 1898**) et pseudo-second-ordre (**BLANCHARD *et al.*, 1984**). Ces modèles sont généralement très simples d'utiliser et fournissent généralement des ajustements de haute qualité, particulièrement le modèle pseudo-second-ordre (**ARECO *et al.*, 2012 ; HERRERO *et al.*, 2008 ; VILAR *et al.*, 2007**).

Cependant, d'un point de vue industriel, il est important de pouvoir prédire et décrire le transfert de masse et de connaître les diffusivités de transport. Un certain nombre de modèles (avec divers degrés de complexité et de réalisme) sont disponibles pour estimer ces valeurs. Des modèles mécanistes ou cinétiques de transfert de masse ont également été utilisés pour modéliser l'élimination des métaux lourds par des algues et de fournir des coefficients de diffusion (**VILAR *et al.*, 2008a,b ; 2007**).

1.1.5.2.1.1. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée q_t à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin d'équilibre. La loi de vitesse du pseudo premier ordre s'écrit (**LAGERGREN, 1898**):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre, et au temps t (mg. g⁻¹) et k_1 est la constante de vitesse pour l'adsorption de pseudo-premier-ordre (PPO) (min⁻¹).

1.1.5.2.1.2. Modèle Pseudo-second-ordre

Le modèle Pseudo-second-ordre (PSO) suppose que le taux d'adsorption du soluté est proportionnel aux sites disponibles sur l'adsorbant et la vitesse de réaction dépend de la quantité de soluté à la surface de l'adsorbant - la force motrice ($q_e - q_t$) est proportionnelle au nombre de sites actifs disponibles sur l'adsorbant (**TAN *et al.*, 2017 ; TRAN *et al.*, 2017**).

L'équation (1.12) montre une forme linéarisée de PSO (MCKAY, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (1.12)$$

Avec :

q_2 (mg. g⁻¹) et k_2 (g. mg⁻¹. min⁻¹) qui sont respectivement la capacité maximale d'adsorption et la constante de vitesse à l'équilibre pour l'adsorption de pseudo-second ordre.

1.1.5.2.1.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (1962) (pore diffusion model « PDM »). Ce modèle a été largement appliqué pour examiner l'étape limitant le taux d'adsorption. L'adsorption d'un soluté dans une solution implique le transfert de masse de l'adsorbant (diffusion en film), la diffusion en surface et la diffusion dans les pores. La diffusion en film est une étape indépendante, tandis que la diffusion en surface et dans les pores peut se produire simultanément.

Quand il y a une possibilité de diffusion d'adsorbant à l'intérieur des pores de l'adsorbant, la constante de vitesse de diffusion d'intra-particulaire (k_p , exprimée en mg. g⁻¹ .min^{1/2}) pourrait être obtenue à partir de l'équation (1.13) de Morris et Weber (MORRIS et WEBER, 1962) :

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.13)$$

C : est l'épaisseur de la couche limite. Les valeurs de C déterminent l'effet de la couche limite (plus les valeurs sont élevées, plus l'effet est important). Le tracé de q_t en fonction de la racine carrée de t (\sqrt{t}) donne une fonction linéaire. Si la ligne passe par l'origine, la diffusion IP contrôle le processus d'adsorption. Cependant, en de nombreuses occasions, le tracé ne passe pas par l'origine et il donne de multiples sections linéaires ; ces sections correspondent à différents mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption (KAJJUMBA *et al.*, 2018).

1.1.5.3. Grandeurs thermodynamiques

L'étude thermodynamique est une autre considération vitale pour expliquer le mécanisme d'adsorption par l'énergie et pour déterminer quel processus aura lieu spontanément. Dans le cas d'une réaction d'adsorption des molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs (G) est composée de deux termes, l'enthalpie (H) qui exprime les

énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et l'entropie (S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface d'adsorbant. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique le plus bas. Les paramètres thermodynamiques permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption ($\Delta G > 0$). D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique (**RAMESH *et al.*, 2005 ; RYTW & RUIZ-HITZKY, 2003**) qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre ΔG se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] (**Jaycock *et Parfitt*, 1981**). Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.14)$$

Où ΔH° est la variation d'enthalpie (J. mol), ΔS° est la variation d'entropie (J. mol⁻¹), T est la température absolue (°K). R est la constante universelle des gaz (8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹), et K_D est le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution est obtenu par :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.15)$$

Le tracé de $\ln(K_D)$ en fonction de $1/T$ à différentes températures permet d'évaluer les valeurs des paramètres ΔH° et ΔS° qui sont respectivement la pente et l'interception.

La relation entre ΔG^0 et la variation d'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0) de la biosorption est exprimée sous la forme de l'équation (1.16) (**SMITH *et al.*, 2000**) :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.16)$$

1.2. Généralités sur les lichens

Organismes mal connus, souvent confondus avec les mousses ou les algues vertes terrestres présentes sur les troncs d'arbre, les lichens sont souvent pris comme des parasites donc malfaisants.... pourtant un lichen est loin d'être un parasite et peut être un signe de bonne qualité de l'air. C'est un organisme original qui résulte d'une

association entre un champignon et une algue. Il en résulte un organisme végétatif stable « le thalle lichénique aux propriétés originales ». Cette association était appelée une symbiose. L'évolution des connaissances et des travaux récents modifient nos vues sur ce mode de relation.

1.2.1. Définition

Les lichens sont par définition des organismes symbiotiques, généralement composés d'un partenaire fongique, le mycobionte, et un ou plusieurs partenaires, le photobionte, qui est le plus souvent soit une algue verte ou une cyanobactérie **(BAUWENS, 2003)**. Bien que la double nature de la plupart des lichens soit aujourd'hui largement discutée, on sait moins que certains lichens sont des symbioses impliquant trois partenaires (lichens tripartites). En général, les lichens existent sous forme de thalle discret et sont implicitement traités comme des individus dans de nombreuses études, même bien qu'ils puissent être une entité symbiotique impliquant trois royaumes **(VAN HALUWYN *et al.*, 2009)**.

D'un point de vue génétique et évolutif, les lichens ne peuvent certainement pas être considérés comme un groupe monophylétique et ce fait a des implications majeures pour de nombreux domaines d'investigation, telles que les études sur le développement et la reproduction.

La nature de la symbiose des lichens est largement débattue et mérite une recherche approfondie. La plupart des manuels généraux et de nombreux chercheurs font référence aux lichens comme un cas classique de mutualisme, où tous les partenaires tirent profit de l'association. Les lichens sont également considérés comme un exemple d'association parasitisme, car le champignon semble obtenir la plupart des avantages et le photobionte peut croître plus lentement à l'état lichénisé que lorsqu'il vit en liberté **(AHMADJIAN, 1993)**. En fait, les relations peuvent être beaucoup plus complexes, en particulier lorsque des champignons lichénicoles supplémentaires vivent sur ou dans les lichens **(LAWREY *et* DIEDERICH, 2003)**.

1.2.2. Classification des lichens

De la même manière que les champignons mycorrhizogènes s'associent avec des plantes chlorophylliennes pour assurer leur nutrition, les champignons lichénisés vivent en association avec des algues et/ou des cyanobactéries. La lichénisation n'est donc qu'une modalité de nutrition d'un groupe biologique mais ne constitue en aucun cas une unité systématique particulière. Tous les lichens sont des champignons, ils ne possèdent

pas de classification propre. Leur classification est entièrement intégrée à celle des champignons **(AIT HAMMOU, 2015)**.

Les cryptogames (fougères, hépatiques, ...) n'ont jamais de fleurs. Les plus humbles d'entre eux se distinguent par l'absence de vaisseaux dans leurs tissus qui se traduit par l'absence de nervures épaisses et ramifiées dans leurs feuilles quand ils en ont : ce sont les mousses, les algues, les champignons et les lichens **(BOISTEL, 1986)**. Certains lichens rappellent par leur aspect les mousses, d'autres ont l'aspect de tiges feuillées comme des petits fougères ou de plantes supérieures. Cependant, ils diffèrent des champignons en ce qu'ils ne sont pas complètement dépourvus de chlorophylle et diffèrent des mousses et des algues en ce que leurs tissus végétatifs ne sont pas uniformément remplis par cette matière verte **(BOISTEL, 1986)** et en ce qu'ils produisent des fructifications en forme de coupe ou de disque **(JAHNS, 2007)**. Même si leur mode de vie très différent s'apparente à celui de certaines algues et bryophytes, les lichens sont aujourd'hui intégrés entièrement dans le règne fongique **(MANNEVILLE, 2009)**, car c'est le champignon qui assure la reproduction sexuée **(Van HALUWYN *et al.*, 2009)**.

Les lichens sont des organismes polyphylétiques **(GUILLAUME, 2012)**, considérés, par JAHNS (2007), comme des champignons appartenant à divers groupes systématiques qui retiennent des algues pour satisfaire à leurs besoins nutritifs comme le fait aussi certains animaux. Pour cela, les lichens sont appelés des champignons lichénisés, comme d'autres sont dits libres ou parasites **(Van HALUWYN *et al.*, 2009)**.

Le schéma de la classe des lichens est le suivant :

1.2.2.1. Ascomycota (ou ascolichens)

Ils produisent leurs spores (ascospores) à l'intérieur de la cellule fertile (asque) et ils peuvent obturer les pores de communication qui se trouvent au niveau des cloisons à l'aide des corps de Woronin. Tous les lichens donnant des ascospores ou chez les formes stériles ayant des corps de Woronin sont des ascolichens **(AIT HAMMOU, 2015)**.

1.2.2.2. Basidiomycota (ou basidiolichens)

Ils produisent leurs spores (basidiospores) à l'extérieur de la cellule fertile (baside) et possèdent des dolipores coiffés de parenthésomes au niveau des pores permettant la communication entre les hyphes. Tous les lichens donnant des basidiospores ou chez les formes stériles montrant au microscope électronique à balayage (MEB) la structure dolipore/parenthésome sont des basidiolichens **(AIT**

HAMMOU, 2015). Ce groupe comporte 3 genres avec en tout moins de 20 espèces (Khedim, 2018).

1.2.3. Morphologie du lichen

L'aspect d'un lichen est encore le plus facilement utilisable en pratique pour identifier les espèces, bien qu'il n'ait actuellement pas de grande valeur en tant que critère scientifique (JAHNS, 2007).

Si leur aspect général diffère, les structures internes des lichens sont similaires. Chaque lichen est composé d'un certain nombre de couches. La couche externe, la plus éloignée du substrat, est appelée cortex et est composée de cellules fongiques. La couche suivante, la couche algale, est dominée par des cellules algales dans une matrice de fils fongiques qui les maintiennent en place, près de la surface. La troisième couche est la médulla, qui est en grande partie constituée de cellules fongiques. Chez les lichens crustacés, cette couche est directement reliée au substrat, mais les deux autres groupes diffèrent : les lichens foliacés ont une autre couche, le cortex inférieur, et sont attachés au substrat au moyen de rhizines, des fils ressemblant à des cheveux ; chez les lichens fruticuleux, le cortex et la couche d'algues sont répétés sous la médulla. La structure entière d'un lichen est appelée corps lichénique ou thalle (JAHNS, 2007).

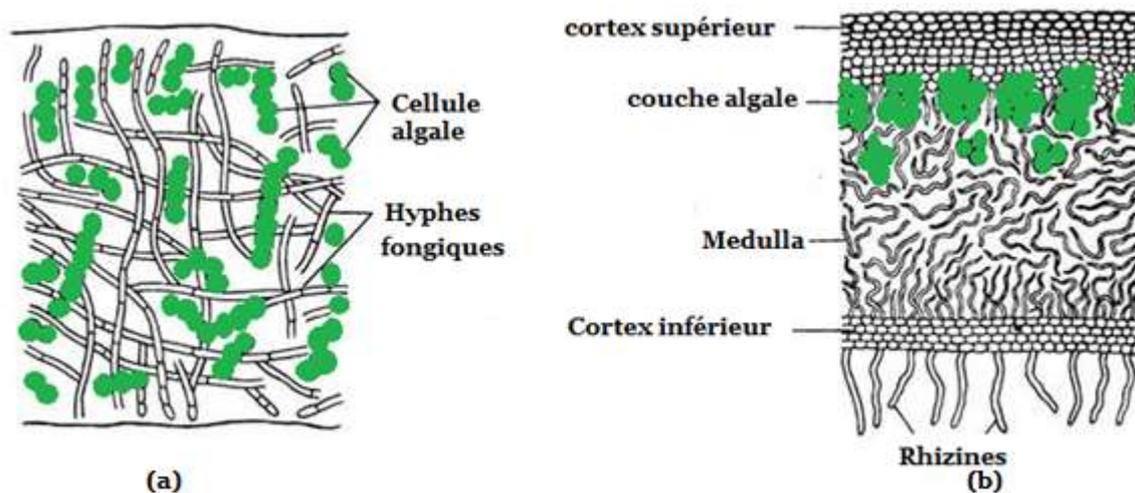


Figure 1. 6 : Structure interne du lichen

a : structure simple, b : structure stratifiée

1.2.4. Mécanisme d'adaptations des lichens

Répannus sur toute la Terre et colonisant presque tous les milieux, depuis les rochers maritimes jusqu'au sommet des montagnes (Van HALUWYN *et al.*, 2009), les lichens colonisent tous les substrats possibles : terre, mousses, écorces et feuilles coriaces des arbres, bois, vieux murs, pierres ou roches dénudées, et même quelquefois des substances artificielles comme le cuir, le verre, le fer, etc. (BOISTEL, 1986). D'autres

milieux sont conquis par les lichens tels les zones désertiques, la zone de battement des marées en bord de mer, et même sous l'eau (JAHNS, 2007), seuls la haute mer, les zones fortement polluées (Van HALUWYN *et al.*, 2009), les terrains mobiles et la neige ne conviennent pas à leur installation (KOFLER, 1954). C'est la dessiccation facile, suspendant les fonctions vitales, et la faculté de réviviscence qui permettent à ces organismes de résister aux conditions difficiles (KOFLER, 1954).

Les lichens sont en effet des organismes poïkilohydriques qui adaptent leur teneur en eau en fonction du milieu, ils peuvent passer rapidement de l'état de vie active à l'état de vie ralentie et vice versa et présentent des variations considérables de l'intensité de leurs fonctions métaboliques suivant le degré d'hydratation (Van HALUWYN *et al.*, 2009).

1.2.5. Nutrition et biochimie

Les lichens ne possèdent pas de système racinaire complexe, de cuticule, de cireuse ou de stomate. Ils obtiennent donc la plupart de leurs nutriments (carbone, eau, minéraux) de l'atmosphère par le biais des dépôts humides et secs (WILLIAMS *et al.*, 1996).

Pour la nutrition azotée, elle se fait soit à partir des poussières, contenant toujours quelques substances azotées, qui se déposent sur le thalle, soit à partir du substrat (produits de dégradation et excréments d'oiseaux riches en acide urique qui, grâce à des enzymes sécrétées par le thalle, passent sous une forme assimilable). Une autre source d'azote peut être l'atmosphère pour les espèces à gonidies Nostoc ou possédant des céphalodies, les Nostoc ayant en effet la propriété de fixer l'azote atmosphérique et le transformer en forme organique assimilable tels les nitrates (JAHNS, 2007).

1.2.6. Usages des lichens

Les lichens ont été utilisés dès l'antiquité comme plantes médicinales et pour une foule d'usages alimentaires ou artisanaux. Ils ont été employés comme nourriture pour l'homme ou le bétail, mais seulement dans les régions très pauvres ou bien en période de guerre ; et comme source d'antibiotiques ou comme indicateurs des conditions de milieu naturel (OZENDA, 2000).

1.2.6.2. Usages alimentaires

Dans l'alimentation humaine, seule *Cetraria islandica*, dite "Mousse d'Islande" a été utilisée dans les pays nordiques sous forme de farine mélangée à la farine panifiable ou préparée en bouillie. Plusieurs espèces d'*Umbilicaria* ont été occasionnellement

consommées au Canada par les trappeurs sous le nom de "tripes de roches" et l'une d'elles est utilisée au Japon. Enfin, *Lecanora esculenta* a été utilisé dans les desserts asiatiques (OZENDA, 2000).

Les lichens peuvent être utilisés dans l'alimentation des animaux tels que les mammifères alpins mais c'est essentiellement dans la nutrition du renne, le Caribou. Les mêmes lichens et notamment *Cetraria islandica* ont été utilisés dans les pays nordiques à la nourriture des porcs, des chevaux et des vaches (OZENDA, 2000). Selon AGNES FLOUR (2004), les lichens tel que *Cetraria*, *Cladonia* sont utilisés comme fourrage des rennes en Laponie. (*Lecanora esculenta*) est consommé en Iran par les paysans qui en font une sorte de pain.

1.2.6.3. Usages industriels

L'extraction industrielle des lichens en produits pour la parfumerie se fait surtout à partir de deux lichens fruticuleux récoltés sur les arbres : *Evernia prunastri* (la mousse du chêne) et *Pseudevernia furfuracea* (mousse des arbres). On en récolte chaque année entre 8 000 et 9 000 tonnes pour les parfums à odeur de "Chypre" et de "cuir de Russie" (GEORGE, 1999).

1.2.6.4. Usages Médicinaux

Le principal intérêt des lichens en médecine est la possibilité d'extraire des antibiotiques. L'acide usnique des Usnées semble actif contre une vingtaine de bactéries dont le Colibacille et divers agents de la tuberculose (OZENDA, 2000). A partir de *Ramalina reticulata*, on peut obtenir à l'état cristallisé, une autre substance antibactérienne, elle est active contre divers Pneumocoques, Streptocoques et Staphylocoques, mais toujours à des doses beaucoup plus fortes que celles des antibiotiques habituels. D'autre part, *Cetraria islandica* est encore utilisé en pharmacie dans la fabrication des pâtes pectorales en raison des propriétés émoullientes de la lichénine. *Letharia vulpina* est toxique et a été utilisé pour fabriquer des appâts empoisonnés contre les loups et les renards (OZENDA, 2000). En 1989, des chercheurs ont trouvé des propriétés anti-tumorales et inhibitrices de la réplication du virus du SIDA, preuve de l'intérêt médical pour les molécules issues des plantes. Enfin des substances lichéniques sont encore aujourd'hui utilisées en homéopathie pour la fabrication de sirops et de pastilles (LE GAC *et al.*, 2006).

1.2.7. Lichens et pollution atmosphériques

➤ *Notion de Bioindicateur*

BLANDIN (1986) définit le concept de bio-indicateur comme étant « un organisme ou un ensemble d'organismes qui, par référence à des variables biochimiques, cytologiques, physiologiques, éthologiques ou écologiques, permet de façon pratique et sûre de caractériser l'état d'un écosystème et de mettre en évidence, aussi précocement que possible, leurs modifications naturelles ou provoquées ».

GARREC et VAN HALUWYN (2002) ont quant à eux donné un sens plus restrictif au terme de bio-indicateur dans la mesure où ils considèrent tout bio-indicateur comme « un simple relais ne faisant référence qu'à des effets observables au niveau de l'individu se traduisant par des altérations morphologiques, tissulaires ou physiologiques ».

De nombreuses études ont été réalisées sur l'accumulation et la biosurveillance des métaux lourds par les lichens (SLOOF, 1995 ; LOPPI *et al.*, 1997 ; CARRERAS *et al.*, 1998 ; SIMONETTI *et al.*, 2003). C'est pourquoi ils ont été largement utilisés comme bioindicateurs de la pollution atmosphérique (PURVIS *et al.*, 2000).

➤ *La bioaccumulation*

Les bioaccumulateurs sont des végétaux résistants à la pollution, ils accumulent les polluants passivement. Grâce à des analyses, ces végétaux donnent des informations sur la nature des polluants et sur leurs niveaux. Les lichens réagissent globalement à tous les facteurs polluants (par exemple l'accumulation des métaux lourds). La réaction externe, observable, des lichens n'apparaît pas immédiatement, mais généralement avec un décalage (mois ou années) (GAVERIAUX, 1999).

Les lichens ont un grand pouvoir d'accumulation. Ils accumulent de façon sélective des quantités très importantes de substances prélevées dans l'atmosphère comme le soufre, le plomb, le fluor, les éléments radioactifs, etc. Cette propriété permet d'utiliser les lichens comme bioindicateurs d'une pollution spécifique. Un exemple connu d'accumulation d'éléments par les lichens est celui des rennes de Laponie. Après l'explosion de Tchernobyl, les lichens ont accumulé une série d'éléments radioactifs. Or, les lichens contribuent au régime alimentaire des rennes qui ont continué de se nourrir de ces lichens gorgés d'éléments radioactifs. Les rennes ont donc été éliminés afin qu'ils ne contaminent pas à leur tour les hommes. Il est à noter que les espèces crustacées, aux échanges faibles et à la croissance plus lente que les espèces foliacées et fruticuleuses, sont moins affectées par la pollution atmosphérique et résistent mieux à l'environnement industriel et urbain. Ainsi, lors d'une première observation de la flore

lichénique d'un environnement, un premier diagnostic de la qualité de l'air peut être avancé en fonction des types de thalles majoritairement présents sur les troncs d'arbres (GAVERIAUX, 1999).

1.2.8. Lichen comme biosorbant

Les propriétés de liaison des ions métalliques des lichens ont montré que la biomasse non vivante des lichens est capable de lier les ions métalliques davantage que les lichens vivants (PURVIS *et al.*, 2000), car la couche de plasma vivante empêche les métaux de pénétrer dans la cellule (CHETTRI *et al.*, 1998). L'absorption des cations par ces organismes est généralement considérée comme un processus abiotique régi par la complexation des cations avec différents groupes fonctionnels exposés à la surface (PIPISKI *et al.*, 2007). Ces groupes fonctionnels peuvent être des acides carboxyliques, des acides hydrocarbonés et des chaînes de chitine (CHETTRI *et al.*, 1998). Récemment, plusieurs chercheurs ont observé un fort potentiel du lichen pour l'adsorption de nombreux polluants tels que les anions chromates (BINGOL *et al.*, 2009), le chrome et le plomb (ULUOZLU *et al.*, 2008) et le mercure (TUSEN *et al.*, 2009). Alors l'élimination des polluants de l'eau par biosorption, en utilisant la biomasse morte des lichens peut être une piste de recherche prometteuse.

1.2.9. Mousse d'arbre ou *Pseudevernia furfuracea*

La mousse d'arbre ou bien scientifiquement *Pseudevernia furfuracea* (figure 1.7) est un lichen fruticulaire de la famille des Parmeliaceae qui pousse sur les arbres d'écorce surtout les conifères. Du fait de sa grande sensibilité à la pollution de l'air, il est utilisé comme un bioindicateur (YALDIZ, 2008). Il est aussi connu dans le domaine médical pour la guérison des blessures car il produit des antioxydants et des anti-inflammatoires (AOUSSAR *et al.*, 2017), dans la cuisine comme une épice. Il est également très réputé en parfumerie (GEORGE, 1999).



Figure 1.7 : La mousse d'arbre

1.2.10. Systématique du *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf, 1903

Comme on a dit précédemment les lichens ne forment pas un groupe indépendant, mais ils font partie des champignons. L'espèce *Pseudevernia furfuracea*, fait alors partie de la famille des Parmeliaceae du phylum des ascomycota c'est-à-dire les lichens qui produisent leurs spores à l'intérieur des asques.

Pour notre espèce on peut retenir la classification suivante (**THOMA et NASH, 2008**):

Domaine : Biota

Règne : Fungi

Sous-règne : Dikaryotic Fungi (Dicaryomycota)

Phylum : Ascomycota

Sous-Phylum : Euascomycotina (Pezizomycotina)

Classe : Lecanoromycetes

Sous-Classe : Lecanoromycetidae

Ordre : Lecanorales

Famille : Parmeliaceae.

Genre : *Pseudevernia*

Espèce : *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf, 1903

Références bibliographiques

A

- Agnes FLour.2004. Observation biologique des lichens. Ed: Moissac. France, 172 p.
- Ahmadjian V. 1993.The lichen symbiosis. 250 pp. Chichester: John Wiley & Sons
- Ait Hammou, M. (2015). *Analyses Taxonomique et Ecologique des Lichens de la Région de TIARET (Thèse de Doctorat)*. Université d'Oran (Algérie).
- Aoussar, N., Manzali, R., Nattah, I., Rhallabi, N., Vasiljevic, P., Bouksaim, M., ... & Mellouki, F. (2017). Chemical composition and antioxidant activity of two lichens species (*Pseudevernia furfuracea* L and *Evernia prunastri* L) collected from Morocco. *JMES*, 8, 1968-1976.
- Areco, M. M., Hanela, S., Duran, J., & dos Santos Afonso, M. (2012). Biosorption of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. *Journal of hazardous materials*, 213, 123-132.
- Ayawei, N., Angaye, S. S., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 5(03), 56.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Review article: Modeling and interpretation of adsorption isotherms. *Hindawi, Journal of Chemistry*, 11.
- Ayawei, N., Ekubo, A. T., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(3), 1307.

B

- Bauwens, A. (2003). Les lichens et la qualité de l'air : Fascicules des enseignants.
- Beauchesne, I., Meunier, N., Drogui, P., Hausler, R., Mercier, G., & Blais, J. F. (2005). Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator. *Journal of hazardous materials*, 120(1-3), 201-211.
- J. E. Silva, A. P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, J. Hazard. Mater. 120 (2005) 113.
- Bingol, A., Aslan, A., & Cakici, A. (2009). Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* (L.)). *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 747-752.
- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water research*, 18(12), 1501-1507.

Blandin P., 1986. Bioindicateurs et diagnostic des systèmes écologiques. Ecological Bulletin 17, 215-307.

Boistel, A. (1986). Nouvelle Flore Des Lichens, Pour La Détermination Facile Des Espèces. Belin, Paris.

Brouers, F., & Al-Musawi, T. J. (2015). On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. Journal of Molecular Liquids, 212, 46-51.

C

Carreras, H. A., Gudino, G. L., & Pignata, M. L. (1998). Comparative biomonitoring of atmospheric quality in five zones of Córdoba city (Argentina) employing the transplanted lichen *Usnea* sp. Environmental Pollution, 103(2-3), 317-325.

Celebi, O., Üzümlü, Ç., Shahwan, T., & Erten, H. N. (2007). A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. Journal of Hazardous Materials, 148(3), 761-767.

Chettri, M. K., Cook, C. M., Vardaka, E., Sawidis, T., & Lanaras, T. (1998). The effect of Cu, Zn and Pb on the chlorophyll content of the lichens *Cladonia convoluta* and *Cladonia rangiformis*. Environmental and Experimental Botany, 39(1), 1-10.

Chitour S. (1992). Chimie des surfaces, Volume 2, édition OPU.

Cooney D.O., 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA.

Crini G., 2010. Wastewater Treatment by Sorption. In: Sorption Processes and Pollution, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 2, 39-73.

Crini, G., & Badot, P. M. (Eds.). (2010). Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Univ. Franche-Comté.

D

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. Advances in colloid and interface science, 93(1-3), 135-224.

Davoudinejad, M., & Ghorbanian, S. A. (2013). Modeling of adsorption isotherm of benzoic compounds onto GAC and introducing three new isotherm models using new concept of Adsorption Effective Surface (AES). Scientific Research and Essays, 8(46), 2263-2275.

Delzenne-Van Haluwyn, C., Asta, J., & Gavériaux, J. P. (2009). Guide des lichens de France: lichens des arbres. Belin.

Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J Hazard Mater.* 2008 Sep 15;157(2-3):220-9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024. Epub 2008 Jan 17. PMID: 18291580.

E

E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.

El-Khaiary, M. I. (2008). Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 73-87.

Elmorsi, T. M. (2011). Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 2(06), 817. A. Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 362–371, 2007.

F

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.

Fost, S. D., & Aly, M. O. (1981). *Adsorption Processes for Water Treatment*.

Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.

G

Garrec J.P. et Van Haluwyn C. 2002. *Biosurveillance végétale de la qualité de l'air: Concepts, méthodes et applications*. Editions. Lavoisier, Paris. 117 p.

Gaveriaux J.P. 1999. *Les lichens et la bioindication de la qualité de l'air*. Presses du Centre régional de documentation pédagogique de l'Académie d'Amiens. 58 p

George B. 1999. *Understanding Lichens*. Ed : Richmond. 92 p.

Giles C.H., Dsilva A.P., Easton I.A. (1974) (b), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 766–778.

Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974) (a). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755–765.

Gubernak, M., Zapala, W., & Kaczmariski, K. (2003). Analysis of amylbenzene adsorption equilibria on an RP-18e chromatographic column. *Acta Chromatographica*, 38-59.

Guillaume, E. (2012). Licence 3 | Bio Végétale – Partie 4 : Les Mycètes et les Lichens.

H

Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 381-394.

Herrero, R., Lodeiro, P., Rojo, R., Ciorba, A., Rodríguez, P., & de Vicente, M. E. S. (2008). The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource technology*, 99(10), 4138-4146.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183-191.

J

Jahns, H. M. (2007). *Guide Des Fougères, Mousses et Lichens d'Europe*. Delachaux et Niestlé SA, Paris.

James D. Lawrey, Paul Diederich "Lichenicolous Fungi: Interactions, Evolution, and Biodiversity," *The Bryologist*, 106(1), 80-120, (1 March 2003)

Jaycock, M. J., Parfitt, G.D., *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood.Ltd, 1981.

Jiang, Y., Pang, H., & Liao, B. (2009). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 1-9.L. Agouborde, R. Navia, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 536.

K

Khedim, R. (2018). *Étude de la biodiversité lichénique du Parc National de Theniet-el-Had (Tissemsilt, Algérie) (Thèse de Doctorat)*. Université de Sidi-Bel-Abbes (Algérie).

Kofler, L. (1954). Les lichens des étages alpin et nival. In *Etude Botanique de l'étage Alpin Particulièrement En France*, pages 1–10. Comité scientifique du Club alpin français et le comité exécutif du 8e Congrès International de Botanique, Isère.

L

Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.

Le gac E, Miralles B M, Brosseau L, De champeaux E. 2006. Les lichens : Structure, écologie et intérêt, Mem. lic.Univ de Rennes 1 UFR SVE, 135 p.

Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.

Loppi, S., Cenni, E., Bussotti, F., & Ferretti, M. (1997). Epiphytic lichens and tree leaves as biomonitors of trace elements released by geothermal power plants. *Chemistry and Ecology*, 14(1), 31-38.

M

Manneville, O. (2009). Les lichens et algues de nos côtes, surtout rocheuses.

Matlock, M. M., Howerton, B. S., & Atwood, D. A. (2001). Irreversible precipitation of mercury and lead. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 73-82. R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, *Water Res.* 38 (2004) 593.

McKay G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p.

O

Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2004). Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. *Environmental Geology*, 45(6), 762-768.

Ozenda P. 2000. Les végétaux. Organisation et diversité biologique. Éd. Dunod, Paris. 512 p.

P

Pehlivan, E., & Altun, T. (2007). Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. *Journal of hazardous materials*, 140(1-2), 299-307.

Perineaux F., Molinier J., Ladisch M.R., *Enzyme and Microbial Technology*, 10 632 (1988)

Pipíška, M., Horník, M., Vrtoch, L. U., Augustín, J., & Lesný, J. (2007). Biosorption of Co²⁺ ions by lichen *Hypogymnia physodes* from aqueous solutions. *Biologia*, 62(3), 276-282.

Purvis, O. W., Williamson, B. J., Bartok, K., & Zoltani, N. (2000). Bioaccumulation of lead by the lichen *Acarospora smaragdula* from smelter emissions. *The New Phytologist*, 147(3), 591-599.

R

- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., 2000. Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker, Ed., New York, USA, Chapitre 27, p. 227-405
- Ramesh, A., Lee, D. J., & Wong, J. W. C. (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(2), 588-592.
- Ruthven D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Process. Ed.: Willey, New York, USA.
- Rytwo, G., & Ruiz-Hitzky, E. (2003). Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71(3), 751-759.

S

- Saquib, M., & Muneer, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and pigments*, 56(1), 37-49.
- Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(3) 699-712 (2015).
- Simonetti, A., Gariépy, C., & Carignan, J. (2003). Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 37(20), 2853-2865.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- Sloof, J. E. (1995). Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants. *Atmospheric Environment*, 29(1), 11-20.

T

- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- Thomas III, H. (2008). Lichen biology. Cambridge University Press.
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 120, 88-116.
- Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., & Soylak, M. (2009). Biosorptive removal of mercury (II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass:

kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 263-270.

Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., & Soylak, M. (2009). Biosorptive removal of mercury (II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 263-270.

U

Uluozlu, O. D., Sari, A., Tuzen, M., & Soylak, M. (2008). Biosorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology*, 99(8), 2972-2980.

V

Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2007). Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: Kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 643-649.

Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2008a). Kinetics modelling of biosorption by algal biomass from binary metal solutions using batch contactors. *Biochemical engineering journal*, 38(3), 319-325.

Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2008b). Metal biosorption by algae *Gelidium* derived materials from binary solutions in a continuous stirred adsorber. *Chemical engineering journal*, 141(1-3), 42-50.

W

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.

Williams, R. N., Casellas, R. C., Mangelson, N. F., Rees, L. B., Clair, L. S., Schaalje, G. B., & Swalberg, K. D. (1996). Elemental analysis of lichens from the intermountain western USA using PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 109, 336-340.

Worch, Eckhard. *Adsorption Technology in Water Treatment*, Berlin, Boston: De Gruyter, 2012.

Y

Yang, Y., Ladisch, C. M., & Ladisch, M. R. (1988). Cellulosic adsorbents for treating textile mill effluents. *Enzyme and microbial technology*, 10(10), 632-636.

Chapitre 02

**Caractérisation structurale et
texturale des matériaux étudiés**

2.1. Introduction

Dans la présente section, la caractérisation de nos matériaux est examinée en considérant les propriétés qui présentent un intérêt du point de vue de leur application en adsorption. La capacité d'adsorption d'un adsorbant est déterminée par ses propriétés texturales et sa chimie de surface. Alors dans ce chapitre nous allons exposer l'ensemble des analyses effectuées à savoir la microscopie (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la BET,... ainsi que les résultats de caractérisation des matériaux. Toute cette caractérisation est précédée par la description succincte de nos matériaux, leur origine, ainsi que Les détails de la procédure de leur modification.

2.2. Matériau brut

Le lichen *Pseudevernia furfuracea* L utilisé dans cette étude a été récolté du parc national de Theniet El had wilaya de Tissemsilt. Il a été lavé jusqu'à l'élimination de toutes impuretés, ensuite séché dans une étuve (Memmert) pendant 24 heures à 80 °C (BINGOL *et al.*, 2009). Le matériau qui résulte a été broyé et tamisé par un tamis de 250 µm afin d'avoir deux fractions (figure 2.1) : inférieure à 250 µm (A) et supérieure à 250 µm (F) avec lesquelles nous allons travailler le long de notre étude.

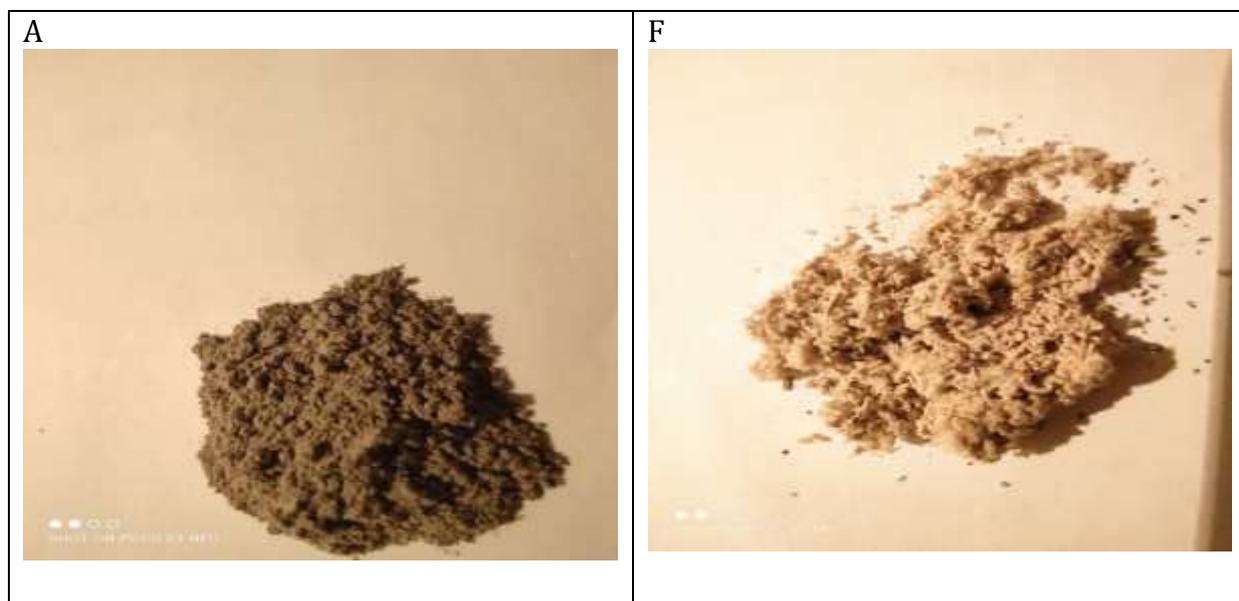


Figure 2.1 : L'aspect des deux fractions du matériau brut (photos personnelles) ; A : Fraction brute inférieure à 250 µm, B : Fraction brute supérieure à 250 µm.

2.3. Modification des matériaux bruts

De par la présence de certaines fonctions chimiques à leurs surfaces, les biosorbants démontrent un potentiel adsorbant naturel vis-à-vis d'un grand nombre de substances organiques et inorganiques. La performance de certains biosorbants est telle

qu'ils arrivent à concurrencer les charbons actifs. Cependant, l'utilisation de certains biosorbants revêt des difficultés techniques qu'il convient de souligner. En particulier, les sous-produits du bois (écorce, sciures) en plus de colorer l'eau à traiter, ont une capacité élevée de gonflement et de rétention d'eau qui diminue le pouvoir sorbant de ces matériaux. Les désavantages liés à la capacité de rétention d'eau et le gonflement résident dans le fait que plus le premier est élevé, moins grande est la capacité d'adsorption, tandis que le second nécessite un surdimensionnement de la taille de l'installation de traitement (**DITTERT *et al.*, 2012**).

Par ailleurs, la présence de certains cations comme K^+ , Na^+ , et le Mg^{2+} au niveau de la surface de la biomasse constitue aussi un facteur de réduction de son potentiel d'adsorption, Car le nombre de sites disponibles est en partie occupé par ces cations (**HAWARI *et MULLIGAN*, 2006**). Ces matériaux naturels polluent par le relargage de substances telles que le carbone organique et certains cations. En conséquence, les chercheurs ont entrepris le développement de techniques pouvant améliorer la capacité d'adsorption ainsi que la tenue mécanique de ces matériaux. En effet, un prétraitement des biosorbants permet la libération d'un plus grand nombre de sites d'adsorption, en éliminant les éléments indésirables au niveau de la surface utile de ces matériaux. Plusieurs procédés de traitement ont ainsi été mis en œuvre, parmi lesquels les traitements chimiques, physiques, biologiques ou la transformation des biosorbants en charbon actifs. Chacun de ces procédés modifie différemment les propriétés du matériau (**DITTERT *et al.*, 2012**).

Les traitements chimiques basés sur la modification des surfaces impliquent l'utilisation d'acides forts, de bases, de sels et d'aldéhydes. La protonation des biomasses est généralement réalisée à l'aide de HCl (**MONTAZER-RAHMATI *et al.*, 2011**), HNO_3 (**UNGUREANU *et al.*, 2015 ; DITTERT *et al.*, 2012**), ou des solutions de H_2SO_4 (**IDDOU *et al.*, 2011**), à des concentrations allant de 0,2 à 1 mol. L^{-1} . Les protons des acides forts remplacent les ions de métaux légers dans ces biosorbants (associés aux acides carboxyliques, sulfureux, etc.) (**DAVIS *et al.*, 2003**). Ce type de traitement peut également dissoudre les polysaccharides de la paroi cellulaire externe, créant ainsi des sites de liaison supplémentaires (**ROMERA *et al.*, 2006**).

Dans notre cas, la poudre de *Pseudevernea furfuracea* a été activée par l'acide en utilisant $[HCl]$ 0,5 mol. L^{-1} . Environ 1 g de poudre de notre lichen a été ajoutée à 20 ml de

solution acide et mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures à 120 rpm. Après cela, nous avons récupéré nos matériaux par filtration sur papier filtre. Les produits qui résultent ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur constante de l'eau de lavage. Après ce traitement, *Pseudevernia furfuracea* modifié a été séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures et les deux fractions de *Pseudevernia furfuracea* activées chimiquement sont donc obtenues : inférieure à 250 µm (A5) et supérieure à 250 µm (F5).

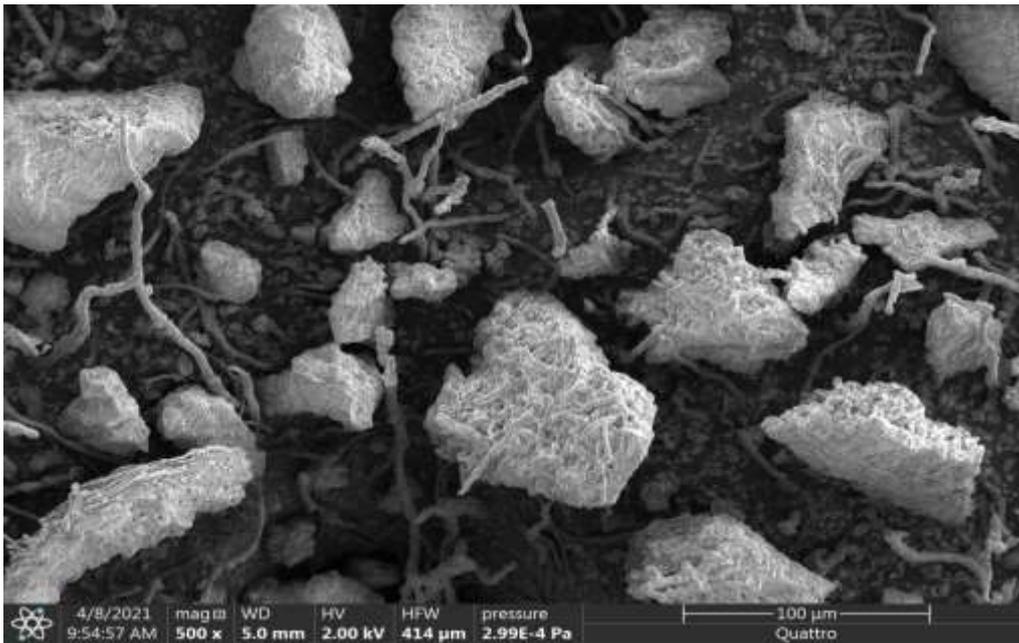
2.4. Caractérisation des biosorbants

2.4.1. Microscope électronique à balayage

Une analyse morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque THERMOFISHER SCIENTIFIC QUATTRO SEM pour fournir des informations sur l'état de la surface de nos adsorbants. Ce microscope électronique est couplé à un système de microanalyse chimique EDX qui est une spectrométrie X dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), capable d'analyser les rayons-X émis par l'échantillon. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Donc, cette excellente technique d'analyse chimique qualitative peut aussi être utilisée à des fins quantitatives. La caractérisation de l'ensemble des biosorbants a été faite et les images obtenues sont présentées sur les figures (2.2) et (2.3).

Les observations au microscope électronique à balayage, réalisées sur les quatre biosorbants de notre lichen (figure 2.2) et (figure 2.3), montrent que la morphologie externe de la surface des fractions inférieures est différente de celle des fractions supérieures. Elle illustre la présence d'agrégats de petits grains pour la fraction inférieure à 250 µm pour les deux matériaux bruts et modifiés (A et A5) et de longues structures filamenteuses pour la fraction supérieure à 250 µm (F et F5). Sachant que le lichen est une forme de symbiose entre algues et champignons et vu les couleurs des deux fractions (figure 2.1) (verte pour la fraction inférieure et blanche pour la fraction supérieure) nous pouvons supposer que ces aspects (filamenteux et granuleux) sont liés à la nature de chaque fraction (la fraction inférieure à 250 µm est majoritairement constituée d'algues et la fraction supérieure à 250 µm est majoritairement constituée de mycélium de champignons). Ces images révèlent que la modification n'a pas modifié d'une façon significative l'aspect de la surface externe des matériaux.

A



F

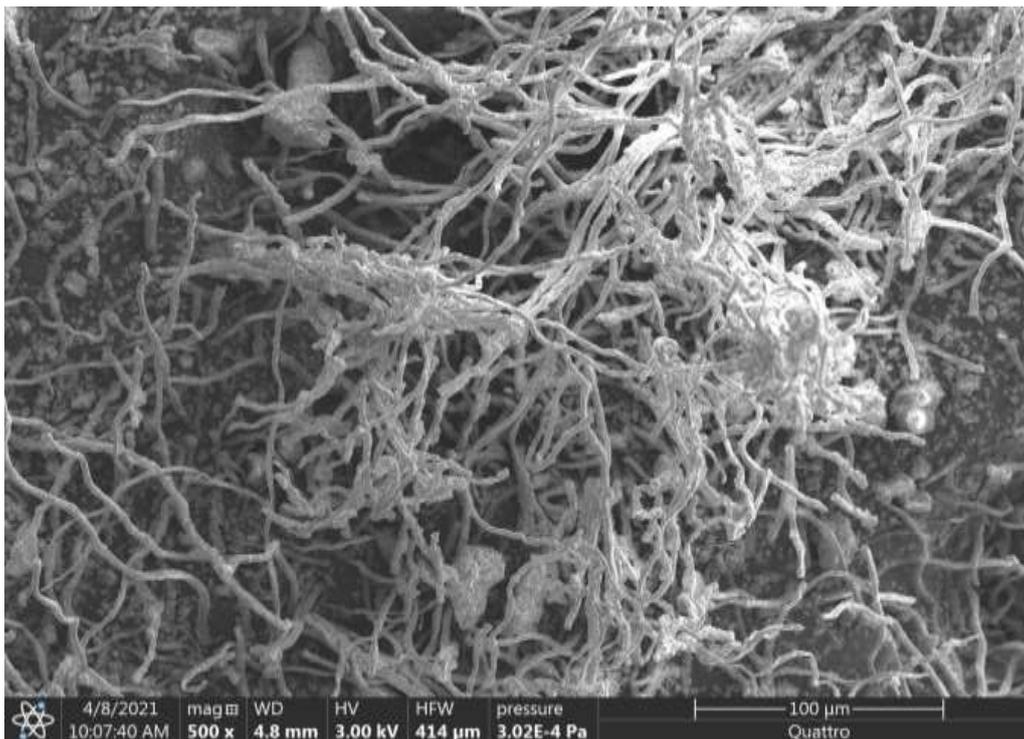
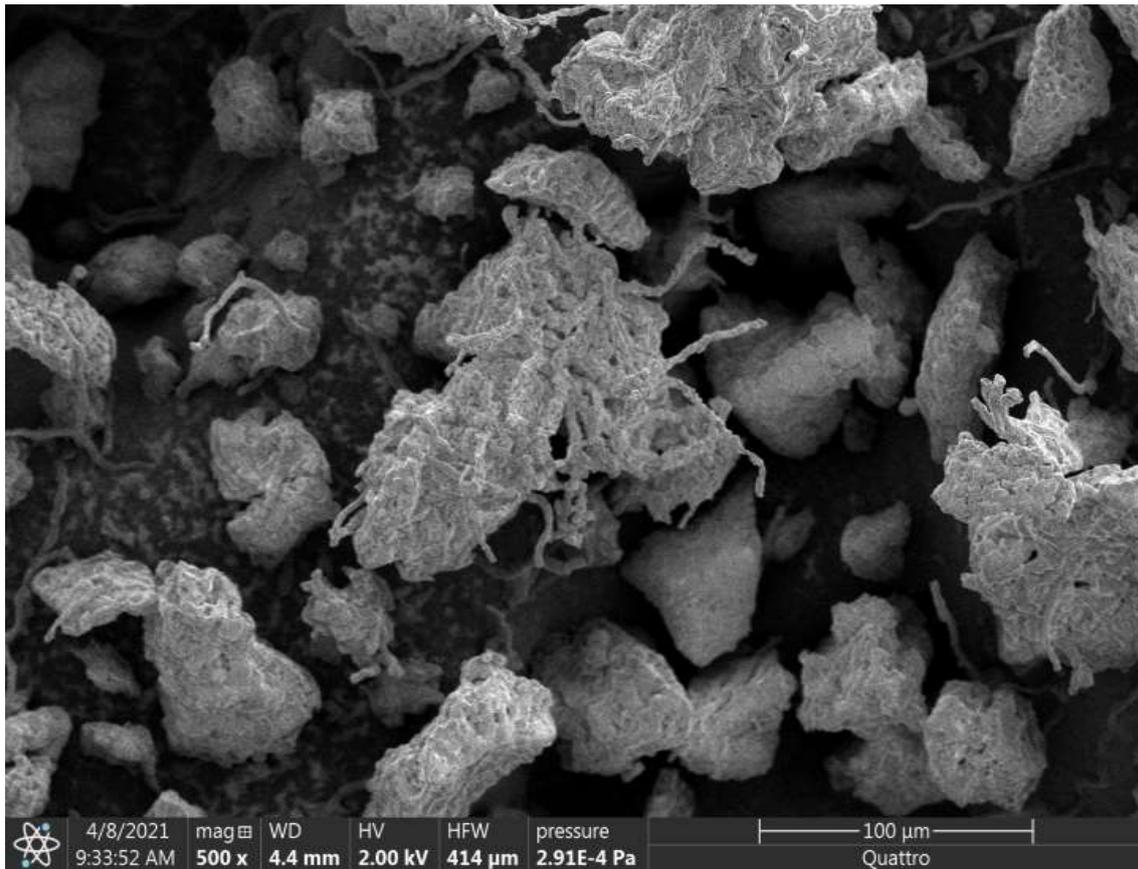


Figure 2.2 : Images des matériaux bruts au MEB

A5



F5

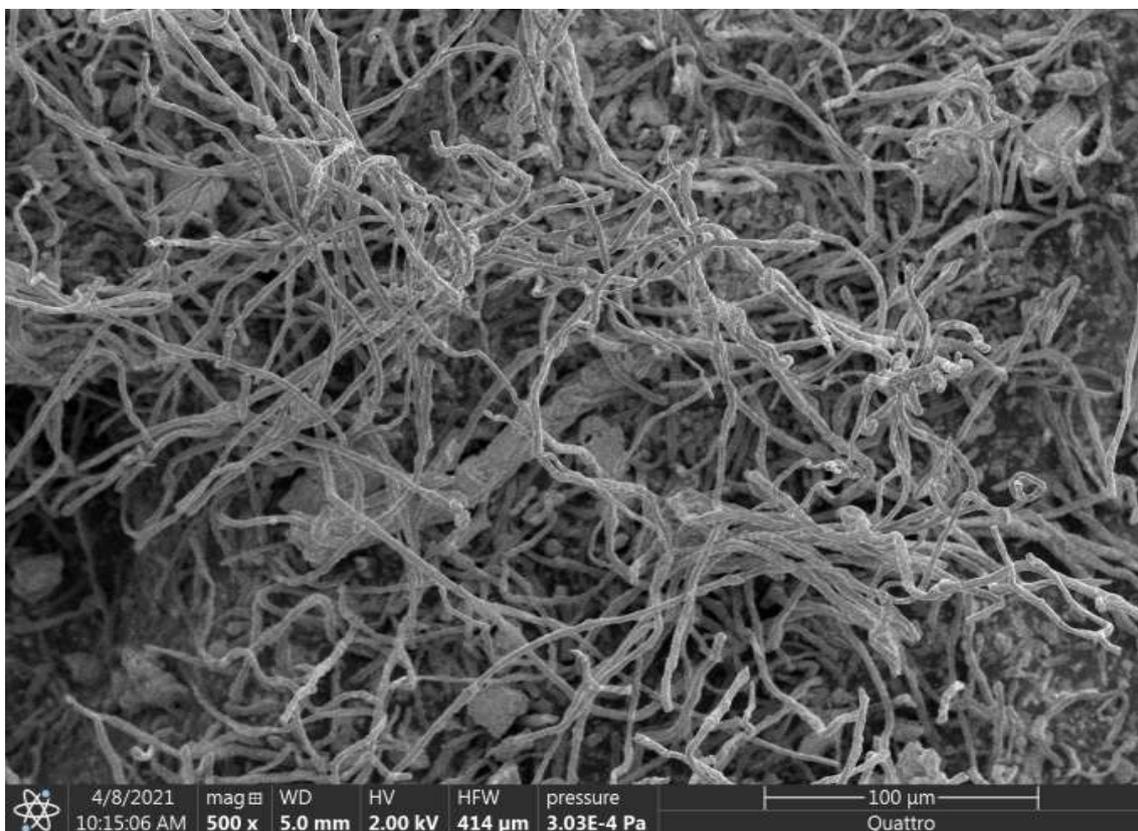


Figure 2.3 : Images des matériaux modifiés au MEB

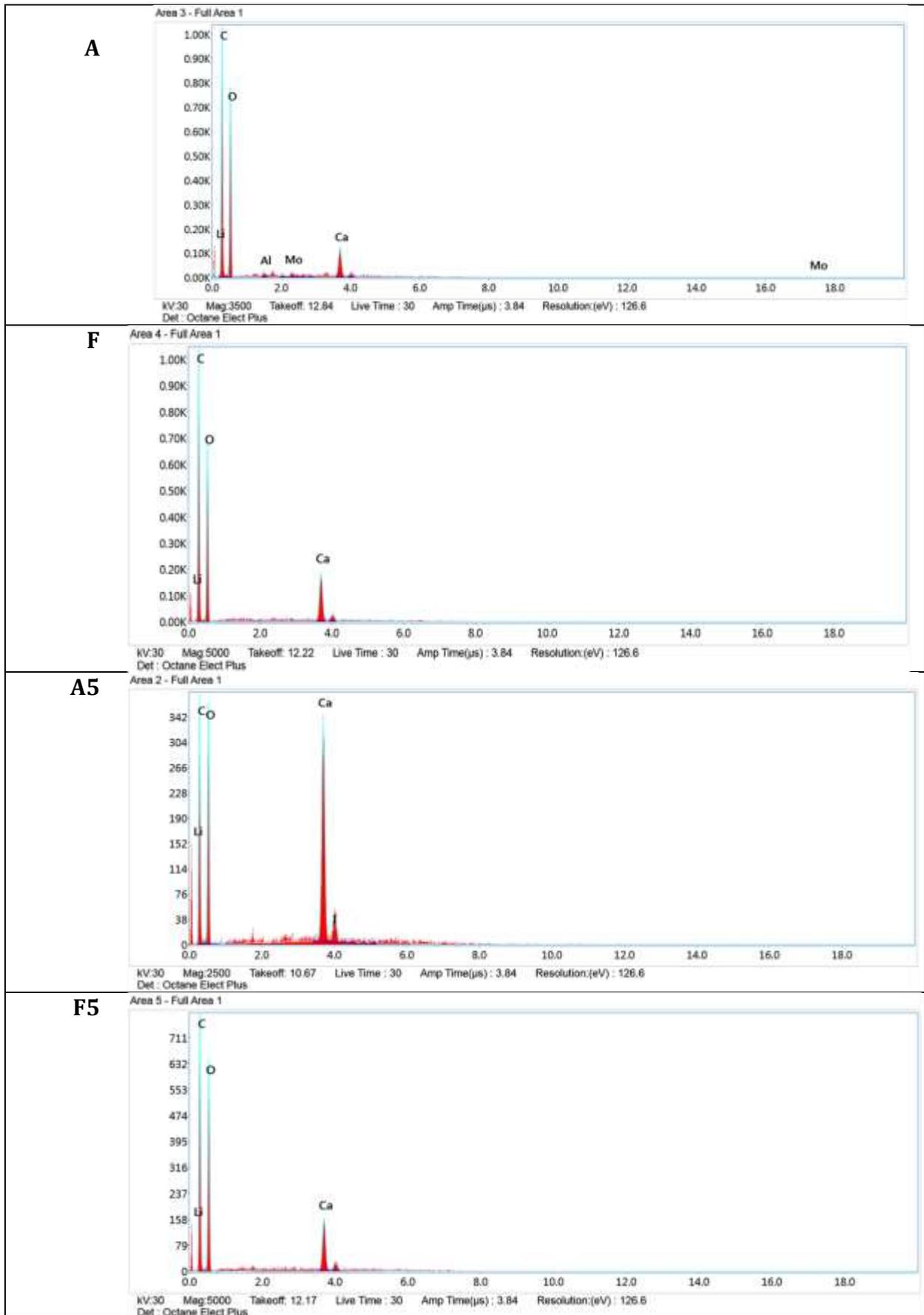


Figure 2.4 : Diffractogramme des matériaux natifs et modifiés

La figure (2.4) montre les résultats des analyses par diffraction par EDX sur nos échantillons. Il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des quatre matériaux. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux **(KANG *et al.*, 2007)**. On remarque aussi la présence d'un métal léger (le calcium) dans l'ensemble des biosorbants. La littérature rapporte que les lichens ont la caractéristique d'accumulation du calcium **(LAWREY, 1980)** et peut être considéré comme une source de calcium. La modification a causé une élévation de la teneur en oxygène. Comme rapporté dans la littérature **(KANG *et al.*, 2007)**, l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Le diffractogramme montre aussi la présence de quelques métaux en traces (Aluminium, Molybdène) dans la fraction brute inférieure à 250 μm .

2.4.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'origine de la spectroscopie infrarouge (IR) remonte à 1800, lorsque l'astronome William Herschel découvrit la région infrarouge du spectre électromagnétique située au-delà de la limite rouge de la bande visible. La spectroscopie vibrationnelle fournit des informations structurelles dans les analyses qualitatives et quantitatives de pratiquement tous les composés. Le principe de la spectroscopie IR est établi sur l'interaction des liaisons chimiques d'un échantillon avec le rayonnement d'une source lumineuse pour générer une empreinte digitale sous la forme d'un spectre. **(BALAN *et al.*, 2019)**.

Au cours de la dernière décennie, le développement accru de l'instrumentation et des méthodes chimométriques a permis à la technique d'analyse qualitative et quantitative par infrarouge d'être considérée comme la méthode la plus répandue pour déterminer les structures chimiques des molécules. Dans le domaine de la spectroscopie IR, le chemin qui mène à la mesure peut être un voyage avec des étapes interdépendantes, à commencer par un instrument de haute qualité avec la configuration correcte, un échantillonnage adéquat, des étalonnages prédéfinis, des procédures opérationnelles standards, des méthodes analytiques, des mesures, une plateforme logicielle, traitement des données et validation **(BALAN *et al.*, 2019)**.

La zone MIR (infrarouge moyen) de 4000-400 cm^{-1} est la région infrarouge la plus couramment utilisée pour les applications d'étude des structures des molécules organiques car elle comprend les bandes représentatives des principaux groupements fonctionnels (figure 2.5).

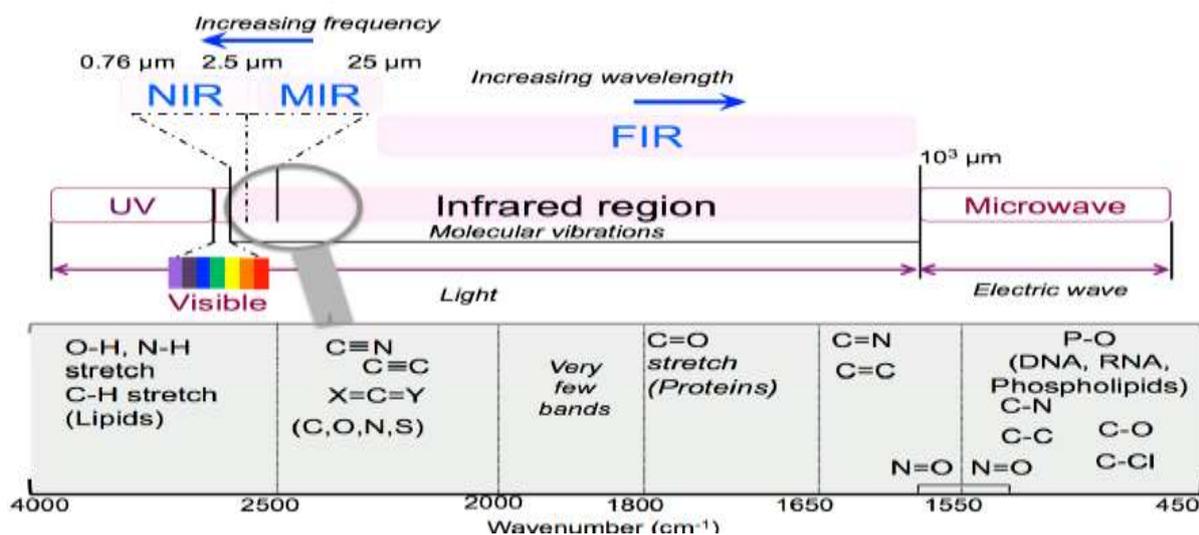


Figure 2.5 : Principales bandes de « IRTF » et leurs correspondances (BALAN *et al.*, 2019)

Une bonne analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTf) nous permet d'avoir une bonne idée sur les facteurs qui contrôlent l'adsorption. Les spectres IRTf de nos matériaux ont été obtenus avec un spectromètre AGILENT Cary 640 par la technique de KBr disque pressé (1 mg de l'échantillon et de 200 mg de KBr). La figure (2.6) illustre les résultats obtenus. Elle montre que les biosorbants présentent une structure chimique presque similaire. Les pics à 3855 cm^{-1} , 3800 cm^{-1} , 3750 cm^{-1} et 3384 cm^{-1} ont été attribués à la vibration d'élongation d'hydroxyle (COATES, 2007 ; SHENG *et al.*, 2004). La large bande entre 3600 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} peut être expliquée par les vibrations des groupements (OH) et les groupes amides (-NH) (SHENG *et al.*, 2004). La bande d'absorption à 2933 cm^{-1} représente les groupements (-CH) (SHENG *et al.*, 2004). Les pics à 1612 cm^{-1} représentent l'étirement C=O des groupes carboxyliques présents dans la paroi cellulaire de la biomasse (MURPHY *et al.*, 2007). Le spectre montre également un pic à 1315 cm^{-1} qui est dû à la déformation plane du C-H aromatique. Une bande à 1040 cm^{-1} a été attribuée à l'étirement -C-O des groupes alcooliques. Les autres pics observés à environ 780 cm^{-1} , 667 cm^{-1} et 522 cm^{-1} pourraient être attribués, respectivement, au C-H aromatique et à la flexion du méthylène (CH_2) (COATES, 2007). La particularité des matériaux bruts une vibration

plus ou moins importante dans la bande 3380 cm⁻¹ à 3850 cm⁻¹, tandis que les biosorbants modifiés s'individualisent par un raccourcissement de la large bande entre 3600 cm⁻¹ et 3100 cm⁻¹ (groupements -OH et amides).

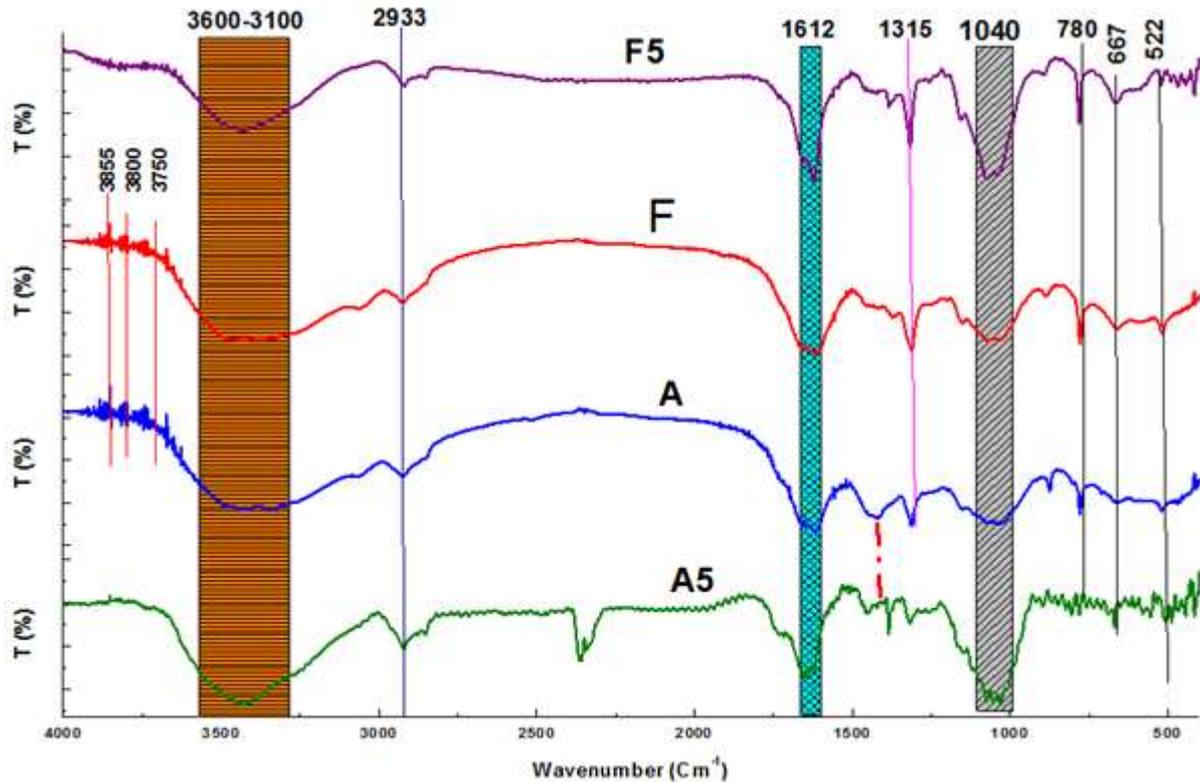


Figure 2.6 : Le spectre IR des différents matériaux

2.4.3. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et inorganiques par rétention, d'où la nécessité de connaître la porosité. Pour déterminer la surface spécifique, il est utile de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète (SOUSTELLE, 1975). L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$S = 0.268. V_m . a \quad (2.1)$$

Avec :

S : aire spécifique (m²/g)

V_m : volume de la monocouche (cm³ TPN/g)

a : la surface occupée par une molécule (Å²)

La molécule d'azote occupe, à 77°k, une surface de 16.2 Å²

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer la surface spécifique, dont celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) (**Brunauer et al., 1938**). L'appareil Micromeritics ASAP 2020 plus, nous permis d'accéder directement à cette mesure. Brunauer Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1).P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (2.2)$$

Avec :

P : la pression à l'équilibre

P_s : la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

$$C = \exp \frac{E_I - E_L}{RT} \quad (2.3)$$

Où :

E_I et E_L : sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

L'aire spécifique des différents biosorbants est calculée à l'aide de l'équation proposée par BET. On applique cette formule en traçant $P/V^*(P_s-P)$ en fonction de P/P_s .

On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B (**OUADJENIA, 2015**).

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous :

$$S = \frac{0.2687 \cdot a}{(A + B)} \quad (2.4)$$

Les résultats obtenus par la méthode de BET sont représentés dans le tableau (2.1).

Tableau 2.1. La surface spécifique des matériaux utilisés dans notre travail.

Biosorbant	Surface spécifique (BET) (m ² /g)
A	1,7564
F	5,0239
A5	1,4680
F5	3,4419

Le tableau (2.1.) montre que la surface déterminée par adsorption d'azote pour l'ensemble des biosorbants varie de 1,7564 m²/g (pour A) à 5,0239 m²/g (pour F), elle est très faible par rapport au charbon actif et quelques argiles 48,8 m²/g (OUADJENIA, 2015) mais elle peut gagner une place parmi d'autres adsorbants (boue 1,22m²/g (SASSI, 2010). On remarque que la modification a causé la diminution de la surface spécifique pour les deux fractions (1,4680 m²/g pour A5 et 3,4419 m²/g pour F5).

2.4.4. Point de charge nulle

La charge de surface d'un sorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle pH_{ZPC} (*point of zero net proton charge*). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{ZPC} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{ZPC} , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{ZPC} , elle est négative (alcalinité) et, tend à se diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (PIGNON, 2001). Selon SASTRI (1942), l'alcalinité favoriserait l'adsorption des substances électropositives.

Pour déterminer le point de charge nulle pour nos matériaux, nous avons utilisé la méthode décrite par FERRO-GARCIA *et al.* (1998) et SONTHEIMER *et al.* (1988). Cette méthode consiste à préparer une série de solutions de KNO₃ (0,01 M) à différentes valeurs de pH (1-12) en l'ajustant avec l'acide chlorhydrique (0,5 N et 1 N) ou la soude (0,5 N et 1 N) et à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO₃ est fixe, on additionne à un volume de 20 ml de notre solution 0,1 g de notre biosorbant. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté. On trace l'évolution de la différence entre pH initial et pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe de l'abscisse correspond au pH_{ZPC} de notre matériau.

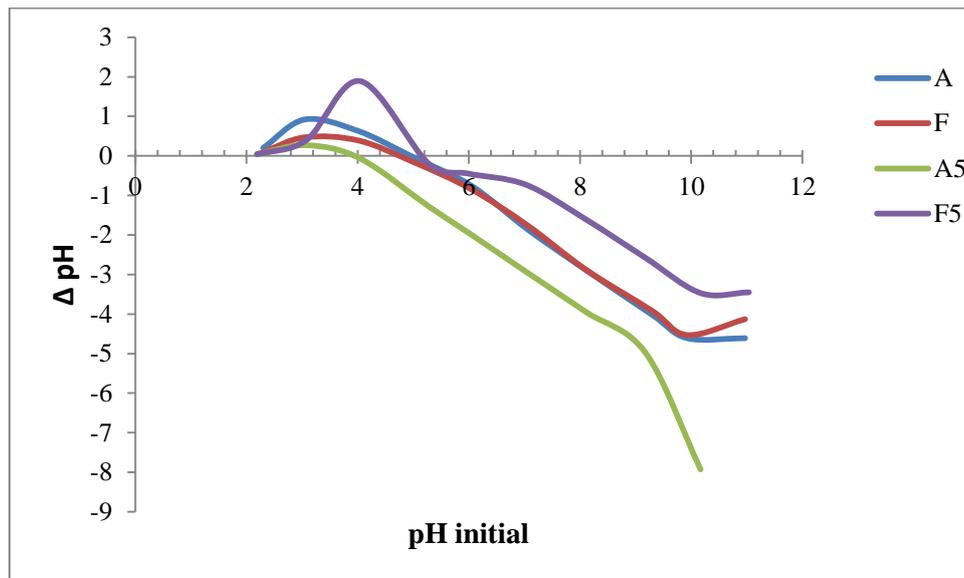


Figure 2.7 : le point de charge nulle pour nos matériaux

La figure (2.7) représente les résultats obtenus. De cette figure on peut déduire les pH_{ZPC} de nos matériaux. D'après la figure les points de charge nulle pour les quatre fractions sont :

- Pour la fraction brute inférieure à 250 μm « A » $pH_{ZPC} = 4,8$
- Pour la fraction brute supérieure à 250 μm « F » $pH_{ZPC} = 4,6$
- Pour la fraction modifiée inférieure à 250 μm « A5 » $pH_{ZPC} = 4$
- Pour la fraction modifiée supérieure à 250 μm « F5 » $pH_{ZPC} = 5,2$

Références bibliographiques

B

Balan, V., Mihai, C. T., Cojocaru, F. D., Uritu, C. M., Dodi, G., Botezat, D., & Gardikiotis, I. (2019). Vibrational spectroscopy fingerprinting in medicine: from molecular to clinical practice. *Materials*, 12(18), 2884.

Bingol, A., Aslan, A., & Cakici, A. (2009). Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* (L.)). *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 747-752.

Brunauer, S., Emmet PH., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 1938; 60: 309-319.

C

Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp. 10815-10837.

D

Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37(18), 4311-4330.

Dittert, I. M., Vilar, V. J., da Silva, E. A., de Souza, S. M. G. U., de Souza, A. A. U., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2012). Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 193, 348-357.

F

Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., & Moreno-Castilla, C. (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 14(7), 1880-1886.

H

Hawari, A. H., & Mulligan, C. N. (2006). Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource technology*, 97(4), 692-700.

I

Iddou, A., Youcef, M. H., Aziz, A., & Ouali, M. S. (2011). Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15(1), 83-88.

K

Kang, K. C., Kim, S. S., Choi, J. W., & Kwon, S. H. (2008). Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid-and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(1), 131-135.

L

Lawrey, J. D. (1980). Calcium accumulation by lichens and transfer to lichen herbivores. *Mycologia*, 72(3), 586-594.

M

Montazer-Rahmati, M. M., Rabbani, P., Abdolali, A., & Keshtkar, A. R. (2011). Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 401-407.

Murano, E., Toffanin, R., Cecere, E., Rizzo, R., & Knutsen, S. H. (1997). Investigation of the carrageenans extracted from *Solieria filiformis* and *Agardhiella subulata* from Mar Piccolo, Taranto. *Marine Chemistry*, 58(3-4), 319-325.

Murphy, V., Hughes, H., & McLoughlin, P. (2007). Cu (II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. *Water research*, 41(4), 731-740.

O

Ouadjenia, F. (2015). *Cinetique Et Modelisation De La Capture Du Dioxyde De Carbone Et Adsorption De Metaux Lourds Et De Colorants Par La Vase De Chorfa* (thèse de doctorat). Université Sidi Bel Abbes. Algérie.

P

Pignon Metivier, H. (2001). *Procedes de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active couplage ultrafiltration-adsorption* (Doctoral dissertation, Nantes).

R

Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M. L., & Munoz, J. A. (2006). Biosorption with algae: a statistical review. *Critical reviews in biotechnology*, 26(4), 223-235.

S

Sassi, M. (2010). *Mise en œuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants* (Thèse de Doctorat) Université de Mostaganem (Algérie).

SASTRI, M. (1942). STUDIES ON ACTIVE CARBON Part IV. Adsorption of Methylene Blue by Activated Charcoal: Effect of Anions and Cations. *Journal of the Indian Institute of Science*, 24, 145.

Sheng, P. X., Ting, Y. P., Chen, J. P., & Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of colloid and interface science*, 275(1), 131-141.

Sontheimer, H., Crittenden, J. C., & Summers, R. S. (1988). *Activated carbon for water treatment* (Vol. 90). Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH).

Soustelle, M., *Cours de cinétique hétérogène fascicule (1)* Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France, 1975

U

Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., & Botelho, C. (2015). Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*, 151, 326-342.

Chapitre 03

**Elimination du BEZACRYL Rouge
GRL 180 par les matériaux étudiés**

3.1. Introduction

Depuis l'antiquité, les humains ont découvert que certaines racines, feuilles, ou écorces pouvaient être manipulées, généralement sous forme liquide pour teindre les textiles. Ils ont utilisé ces techniques pour décorer les vêtements, les ustensiles et même le corps comme une pratique religieuse et fonctionnelle. Ces derniers temps et à cause de leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont devenus les plus répandus. Ils sont largement utilisés dans la majorité des domaines technologiques actuels, notamment dans l'industrie textile, le tannage du cuir, la fabrication du papier, l'industrie alimentaire, la recherche agricole et les cosmétiques **(RAMACHANDRA, 2005)**. Ces molécules sont également utilisés dans des applications de haute technologie, comme le médical, l'électronique et surtout les technologies d'impression sans impact **(HUNGER, 2007 ; GREGORY, 1991)**. En outre la majorité de ces colorants sont nocifs et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement, la biodiversité et la santé humaine, d'où l'intérêt de traiter les eaux usées issues de ces industries.

Un nombre considérable de recherches sur le traitement des eaux usées a mis l'accent sur l'élimination des colorants. Cette piste d'investigation a été essentiellement pour deux raisons : premièrement, de grandes fractions de colorants (10 à 50%) sont gaspillées au cours du processus de teinture (jusqu'à 0,6 à 0,8 g de colorant/dm³ peuvent être détectés dans les effluents de teinturerie) **(Al-Duri *et al.*, 1992)**; deuxièmement, les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées sont révélées inefficaces pour l'élimination complète de nombreux colorants **(Robinson *et al.*, 2001)**.

3.2. Colorants

Un colorant ou une matière colorante est généralement un composé ou un mélange organique coloré qui peut être utilisé pour conférer une couleur à un substrat tel que le tissu, le papier, le plastique ou le cuir de façon raisonnablement permanente. Le colorant qui est généralement décrit comme une substance colorée doit avoir une affinité avec le substrat ou doit se fixer sur le substrat pour lui donner un aspect coloré permanent, mais toutes les substances colorées ne sont pas des colorants **(PEREIRA *et ALVES*, 2012 ; CHATWAL, 2009)**. Contrairement à de nombreux composés organiques, les colorants contiennent au moins un groupe chromophore et aussi un système

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

conjugué. Ils absorbent la lumière dans le spectre visible (400-700 nm) et présentent la résonance des électrons (ABRAHART, 1977). Les relations entre la longueur d'onde du visible et la couleur absorbée/ observée (IARC, 2010) sont indiquées dans le tableau (3.1)

Tableau 3.1 : Longueurs d'onde d'absorption de la lumière en fonction de la couleur des colorants (IARC, 2010)

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée	Couleur observée
400 -435	violet	Jaune-vert
435 - 480	bleu	Jaune
480 -490	Vert-bleu	Orange
490 – 500	Bleu Vert	Rouge
500 – 560	Vert	Pourpre
560 – 580	Jaune-vert	Violet
580 – 595	Jaune	Bleu
595 – 605	Orange	Vert-Bleu
605 – 700	Rouge	Bleu-vert

En général, une petite quantité de colorants en solution aqueuse peut produire une couleur vive car ils ont des coefficients d'extinction molaire élevés. La couleur peut être quantifiée par spectrophotométrie (spectres visibles), chromatographie (généralement la chromatographie liquide à haute performance, HPLC) et l'électrophorèse capillaire à haute performance (CHATWAL, 2009).

En ce qui concerne leur solubilité, les colorants organiques se répartissent en deux classes, les colorants et les pigments. La distinction essentielle est que les colorants sont solubles dans l'eau et/ou un solvant organique, tandis que les pigments sont insolubles dans les deux types de milieux liquides. Les colorants sont utilisés pour colorer des substrats pour lesquels ils ont une affinité spécifique, alors que les pigments peuvent être utilisés pour colorer n'importe quel substrat polymère par un mécanisme très différent de celui des colorants (ALLEN, 1971).

3.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en fonction de (CHATWAL, 2009) :

- leur structure chimique ;
- leurs méthodes d'utilisation ou d'application.

Le système le plus approprié pour la classification des colorants est celui de la structure chimique, qui présente de nombreux avantages :

- Premièrement, il permet d'identifier facilement les colorants comme appartenant à un groupe qui possède des propriétés caractéristiques, par exemple, les colorants azoïques (forts, bonnes propriétés générales, peu coûteux) et les colorants anthraquinoniques (faibles, coûteux).
- Deuxièmement, il existe un certain nombre de groupes chimiques gérables.
- Plus important encore, il s'agit de la classification la plus largement utilisée par les chimistes et les technologues des colorants synthétiques. Ainsi, les chimistes et les technologues peuvent facilement s'identifier à des expressions telles qu'un jaune azoïque, une rouge anthraquinone et un bleu phtalocyanine.

En revanche, le deuxième type de classification est basé sur les applications des colorants selon l'indice de couleur (C.I.) (HUNGER, 2007).

3.3.1. Colorants acides

Ce sont des colorants anioniques solubles dans l'eau, appliqués au nylon, la laine, la soie et les acryliques modifiés. Ils sont également utilisés dans une certaine mesure pour le papier, le cuir, l'impression à jet d'encre, l'alimentation et les cosmétiques.

3.3.2. Colorants directs

Sont des colorants anioniques solubles dans l'eau. Leur principale utilisation est la teinture du coton et de la cellulose régénérée, du papier, du cuir et, dans une moindre mesure, le nylon. La plupart des colorants de cette classe sont des composés polyazoïques, certains stilbènes, phtalocyanines et oxazines.

3.3.3. Colorants azoïques

Sont appliqués en combinant deux composants solubles imprégnés dans la fibre pour former une molécule colorée insoluble. Ces composants de colorants, qui sont vendus sous forme de dispersions et de poudres de type pâteux, sont principalement utilisés pour les fibres cellulosiques, notamment le coton. La température des bains de teinture est de 16-27°C. Ils sont généralement utilisées pour réaliser la teinte (KULKARANI *et al.*, 1985).

3.3.4. Colorants dispersés

Qui sont des colorants non ioniques essentiellement insolubles dans l'eau. Ils sont appliqués sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse, sur le polyester et dans une moindre mesure, sur le nylon, la cellulose, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques. Le transfert thermique pour la photographie électronique représentent de riches marchés pour certains membres de cette classe.

3.3.5. Colorants au soufre

Ils sont principalement utilisés pour le coton et la rayonne. L'application des colorants au soufre exige des transformations soigneusement planifiées entre l'état réduit hydrosoluble du colorant et la forme oxydée insoluble. Les colorants au soufre, qui présentent généralement une faible résistance au chlore et ne sont pas applicables à la teinture de la laine ou de la soie, peuvent être appliqués dans des procédés discontinus ou continus. Les applications en continu sont préférables en raison du volume plus faible de colorant requis. En général, les noirs de soufre sont les couleurs les plus importantes sur le plan commercial et sont utilisés lorsqu'il est plus important d'obtenir une bonne solidité des couleurs. Ils ont été utilisés lorsque la solidité de la couleur est plus importante que l'éclat de la teinte **(KULKARANI *et al.*, 1985)**.

3.3.6. Colorants de cuve

Insolubles dans l'eau, les colorants de cuve sont principalement appliqués sur les fibres cellulosiques sous forme de sels leuco solubles après réduction dans un bain alcalin, généralement avec du hydrogénosulfite de sodium. Après épuisement sur la fibre, les formes leuco sont réoxydées en formes cétoniques insolubles et traitées, généralement par savonnage, pour redévelopper la structure cristalline. Les principales classes chimiques de colorants de cuve sont les anthraquinones et les indigoïdes **(SHARMA, 2015)**.

3.3.7. Colorants cationiques (basiques)

Ils sont solubles dans l'eau et se présentent sous forme de cations colorés en solution. Ils sont appliqués au papier, polyacrylonitrile (par exemple, le Dralon), aux nylons modifiés et aux polyesters modifiés. À l'origine, ils étaient utilisés pour la soie, la laine et le coton mordancé au tanin. Les principales classes chimiques sont la diazahémicyanine, triarylméthane, cyanine, hémicyanine, thiazine, oxazine et acridine. Certains colorants basiques présentent une activité biologique et sont utilisés en médecine comme antiseptiques **(SHARMA, 2015)**.

3.3.8. Colorants solubles

Ils sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants. Ce type est dépourvu de groupes solubles polaires comme l'acide sulfonique, l'acide carboxylique ou l'ammonium quaternaire. Ces colorants, qui sont utilisés pour les plastiques colorés, l'essence, les huiles et les cires, sont principalement des azoïques et des anthraquinones, ainsi que des phtalocyanines et des triarylméthanés (**SHARMA, 2015**).

3.3.9. Colorants réactifs

Ils forment une liaison covalente avec la fibre, généralement le coton, bien qu'ils soient utilisés dans une faible mesure sur la laine et le nylon. Cette catégorie de colorants, commercialisée pour la première fois en 1956 par Imperial Chemical Industries (ICI), a permis d'atteindre des propriétés de résistance au lavage extrêmement élevées par des méthodes de teinture relativement simples. Un avantage marqué des colorants réactifs par rapport aux colorants directs est que leurs structures chimiques sont beaucoup plus simples, que leurs spectres d'absorption présentent des bandes d'absorption plus étroites et que les colorants réactifs sont plus résistants à la lumière. Les principales classes chimiques de colorants réactifs sont les azoïques (y compris les azoïques métallisés), la triphendioxazine la phtalocyanine, le formazan et l'anthraquinone. Les colorants réactifs de haute pureté sont utilisés dans l'impression à jet d'encre des textiles, en particulier du coton (**SHARMA, 2015**).

3.4. Toxicité des colorants

Le déversement d'eaux usées contaminées par des colorants dans l'environnement aquatique sans traitement adéquat peut avoir des effets néfastes sur la qualité esthétique de l'eau et un impact sur l'écosystème. La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études ont été effectuées sur des poissons par un test de mortalité réalisés sur 3000 colorants commerciaux ; le résultat a démontré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane, sont les plus toxiques sur ces espèces (**BROWN *et al.*, 1993**). Des travaux de recherches faites sur plusieurs colorants commerciaux ont affirmé aussi que les colorants cationiques sont les plus toxiques pour les algues (**CLARKE *et al.*, 1980**).

En plus de ces propriétés nocives, la plupart des colorants sont inactifs et non biodégradables (ARORA *et al.*, 2019). En ce sens, il convient de mentionner que les colorants textiles de type azoïque, qui dans une proportion d'environ 15 à 50 % ne se fixent pas au tissu pendant le processus de teinture, sont rejetés dans les eaux usées. Ces eaux sont couramment utilisées, dans les pays en développement, à des fins d'irrigation en agriculture (REHMENE *et al.*, 2018). Des études ont montré que la présence de ces composés azoïques dans ces eaux est très négative pour les communautés microbiennes du sol (RANE *et al.*, 2015) et pour la germination et la croissance des plantes (REHMENE *et al.*, 2018). Par ailleurs, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple : 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme otoluidine (CHUNG *et al.*, 1992 ; CARTWRIGHT *et al.*, 1983).

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine (une amine aromatique utilisée pour fabriquer des colorants azoïques comme le rouge lithol) est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique (JUNG *et al.*, 1992). La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonâtes diminue la toxicité (JUNG *et al.*, 2003).

3.5. Technologie de récupération des colorants

L'accumulation progressive de nombreux polluants dans les eaux naturelles a entraîné le développement et la croissance des technologies chimiques de synthèse et de traitement de ces eaux. L'industrie des colorants ne représente qu'une part relativement faible de l'ensemble de l'industrie chimique. Les teintures et les pigments sont des matériaux très visibles et, par conséquent, même la plus petite quantité rejetée dans l'environnement peut provoquer l'apparition de couleur dans les eaux libres et causer des dommages à l'environnement (HASSAN, 2014 ; SEGNEANU, 2013). Les eaux usées

des teintures colorées sont créées en tant que résultat direct de la production de la teinture et également en tant que résultat de l'utilisation de la teinture. Il existe plus de 100 000 colorants disponibles dans le commerce, avec une production annuelle de plus de 700 000 tonnes produites chaque année. On estime que 2 % des colorants sont rejetés en tant qu'effluents des opérations de fabrication, tandis que 10 % sont rejetés par les industries textiles et associées. Parmi les industries, les usines textiles consomment de grands volumes d'eau et de produits chimiques pour le traitement des textiles. Le flux d'eaux usées provenant de l'opération de teinture des textiles contient des colorants inutilisés (environ 8 à 20 % de la charge polluante totale due à l'épuisement incomplet du colorant) et des produits auxiliaires **(SHARMA, 2015)**.

Les procédés de traitement des effluents industriels ne sont actuellement capables d'éliminer que la moitié des colorants perdus dans les flux d'eaux usées. Par conséquent, des centaines de tonnes se retrouvent quotidiennement dans l'environnement, principalement dissoutes ou en suspension dans les eaux usées **(ALLEN *et al.*, 2004 ; MUKHERJEE *et al.*, 1999)**. Certains colorants sont réputés provoquer des allergies, des dermatites, des irritations cutanées, des cancers et des mutations chez l'homme **(BHATNAGAR et JAIN, 2005)**. Au-delà des considérations esthétiques, le problème environnemental le plus important lié aux colorants est leur absorption et leur réflexion de la lumière solaire qui pénètre dans l'eau, qui interfère avec la croissance des bactéries, la limitant à des niveaux insuffisants pour dégrader biologiquement les impuretés dans l'eau. Il est évident que la décoloration des effluents aqueux est d'une importance environnementale, technique et commerciale dans le monde entier en termes de respect des exigences environnementales et la réutilisation de l'eau **(MCKAY et AL DURI, 1987)**. Les eaux usées textiles présentent une résistance considérable à la biodégradation, en raison de la présence des colorants, qui ont une structure chimique complexe et résistent à la lumière, à la chaleur et aux agents d'oxydation. Par conséquent, l'élimination des colorants d'une manière économique et efficace par l'industrie textile semble être un problème très impératif **(NOROOZI et SORIAL, 2013 ; RAVIKUMAR *et al.*, 2006)**. Les colorants dans les eaux usées ne peuvent pas être efficacement décolorés par les méthodes conventionnelles. Il y a également des problèmes de coût et d'élimination pour le traitement des eaux usées de teinture à grande échelle dans les industries du textile et du papier **(GHOREISHI et HAGHIGHI, 2003)**.

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

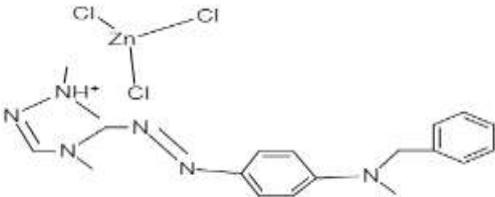
Les technologies pour l'élimination de ces polluants « émergents » peuvent être divisées en trois catégories (**ROBINSON, 2001**) : physique, chimique et biologique.

L'utilisation de la méthode d'adsorption pour le traitement des eaux usées est devenue de plus en plus populaire ces dernières années en raison de son efficacité pour l'élimination des polluants. L'adsorption est un procédé économiquement réalisable qui peut produire une eau de haute qualité (**ALLEN et KOUMANOVA, 2005**). Comme les colorants synthétiques ne peuvent pas être efficacement éliminés des eaux usées par des méthodes conventionnelles, l'adsorption des colorants synthétiques sur des supports solides peu coûteux et efficaces est considérée comme une méthode simple et économique pour les éliminer des eaux usées (**FORGACS, 2004**).

3.6. BEZACRYL rouge GRL 180

Le colorant considéré dans cette étude est le colorant cationique « BEZACRYL Rouge GRL 180 (RED180) ». Une solution de ce colorant de 1 g/L a été préparée à partir d'une poudre au laboratoire par dissolution dans de l'eau distillée. Cette poudre nous a été fournie gracieusement par la société de fabrication de couvertures textiles «SOFACT» de Tissemsilt. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau (3.2).

Tableau 3.2 : Propriétés et caractéristiques du rouge GRL 180 (CHT, 2017)

Colorant	BEZACRYL Rouge GRL 180
Formule moléculaire	$C_{18}H_{23}Cl_3 N_6 Zn$
Nom chimique	5-[[4-[benzylmethylamino]phenyl]azo]-1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium trichlorozincate(1-)
Structure	
CAS	38845-47-5
EC	254-149-3
C.I	110825
Poids moléculaire (g/mol)	495,16442
Etat physique	Solide
Teneur En Zinc	3,7%
Txicité	pour les poissons et les microorganismes (de 10 à 100mg/L)
Solubilité	Soluble dans l'eau
Biodégradabilité	très difficile
risques	Risque de lésions oculaires graves
Longueur d'onde spécifique (nm)	525

CAS : Numéro du Chemical Abstracts Service ; EC : numéro de la Communauté européenne

C.I : Colour index

3.7. Procédure expérimentale

Des expériences de biosorption ont été réalisées en mélangeant 20 ml de notre colorant RED 180 à une concentration de 25 mg. L⁻¹ et 10 mg de biomasse des quatre biosorbants. Une agitation des mélanges a été effectuée dans un bain marie secoueur pendant 1h30 min jusqu'à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Les deux phases sont séparées par filtration sur une passoire suivie d'une centrifugation (centrifugeuse 3K10) à une vitesse de 6000 trs/min pendant 5 minutes. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée par un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-1202), à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du RED180 ($\lambda_{max} = 525$ nm) qui a été déterminée expérimentalement, La concentration en colorant résiduelle est donnée par la loi de Beer-Lambert à partir d'une courbe d'étalonnage. La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre est calculée par de l'équation (3.1) :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

Avec :

Q_e (mg.g⁻¹) est la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre,

C_i et C_e (mg.L⁻¹) sont la concentration initiale et la concentration à l'équilibre en colorant,

V (L) est le volume de la solution de colorant RED 180

m (g) est la masse d'adsorbant. .

3.7.1. Rapport solide/liquide

Le rapport solide-liquide est la concentration du solide (en mg) dans un volume donné. A partir de la formule suivante, on peut déterminer la masse de biosorbant adéquate pour un volume donné.

$$R_{S/L} = \frac{m \text{ (mg)}}{V \text{ (ml)}} \quad (3.2)$$

Les conditions opératoires de l'adsorption du RED 180 pour l'étude du rapport ($R_{S/L}$) sont : Un volume du colorant de 20 ml à une concentration de 25 mg. L⁻¹ est mélangé avec une masse de biosorbant (10 mg, 20 mg, 30 mg et 40 mg). Le mélange a été laissé agiter dans un bain marie secoueur pendant 90 min à une température ambiante. On procède à une filtration suivie par une centrifugation (6000 tours/pendant 5 min) pour séparer les deux phases et les quantités adsorbées à l'équilibre sont

calculées en utilisant l'équation (3.1). La figure (3.1) illustre les résultats obtenus pour ce paramètre.

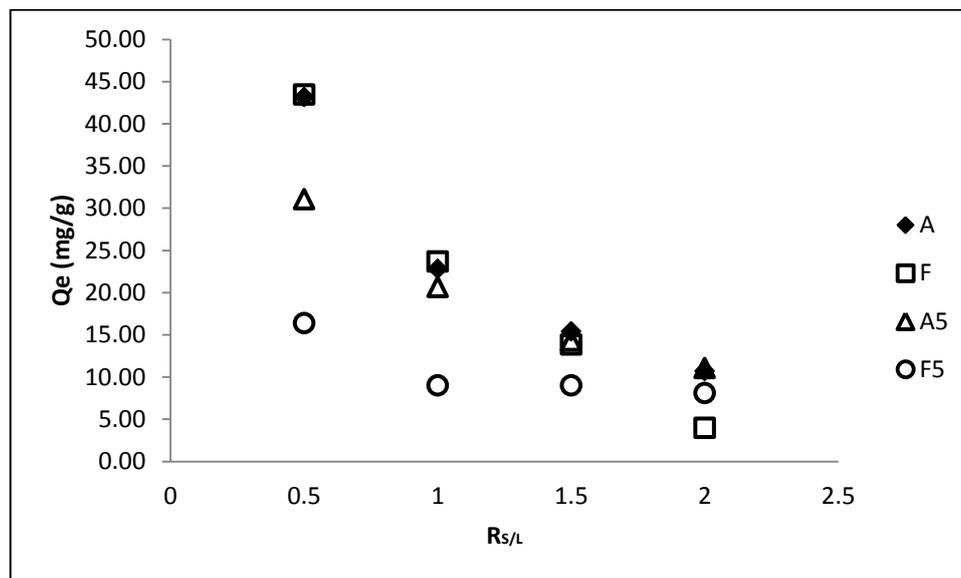


Figure 3.1 : effet du Rapport S/L sur l'adsorption du RED 180 sur les quatre matériaux.

A : fraction brute inférieure à 250 μm , F : fraction brute supérieure à 250 μm , A5 : fraction modifiée inférieure à 250 μm , F5 : fraction modifiée supérieure à 250 μm .

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 10 – 40 mg. ($R_{S/L} = 0.5$ à $R_{S/L} = 2$). La courbe de la figure (3.1) montre qu'une masse de 10 mg de farine de notre lichen est capable de fixer un maximum de colorant (45 mg. g⁻¹ pour A et F, 30 mg. g⁻¹ pour A5 et 18 mg. g⁻¹ pour F5). Les quantités de colorant fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà d'une certaine masse (20 mg, $R_{S/L} = 1$), le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre le colorant et nos biosorbants. Il s'agirait peut-être d'une compétition entre les particules retenant des fractions de colorant et les particules libres de l'adsorbant qui attirent celui-ci, le faisant revenir en solution (**BELAID et KACHA, 2011**). Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant ≤ 10 mg et d'éviter un surdosage inefficace. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 10 mg c'est-à-dire un rapport $R_{S/L} = 0.5$.

3.7.2. Effet du pH

La biosorption est soumise à l'interférence de plusieurs facteurs qui peuvent affecter l'équilibre et la cinétique : concentration initiale de l'adsorbant, dosage de l'adsorbant, pH, température,...etc. Le pH de la solution est généralement un facteur important, car il influence la charge superficielle de l'adsorbant et la forme sous laquelle les espèces adsorbées se présentent en solution (SILVIA *et al.*, 2018). L'effet du pH a été étudié dans l'intervalle 3 - 9, avec une concentration initiale fixée à 25 mg. L⁻¹ de RED180 et à une température ambiante. Il n'était pas possible d'étendre cette échelle aux valeurs de pH supérieures car, et après des tests, nous avons remarqué que la couleur vire au clair. La valeur de pH trouvé sera maintenue constante tout au long de notre travail. La figure (4.2) représente l'effet de pH sur la quantité adsorbée de RED180 par nos matériaux.

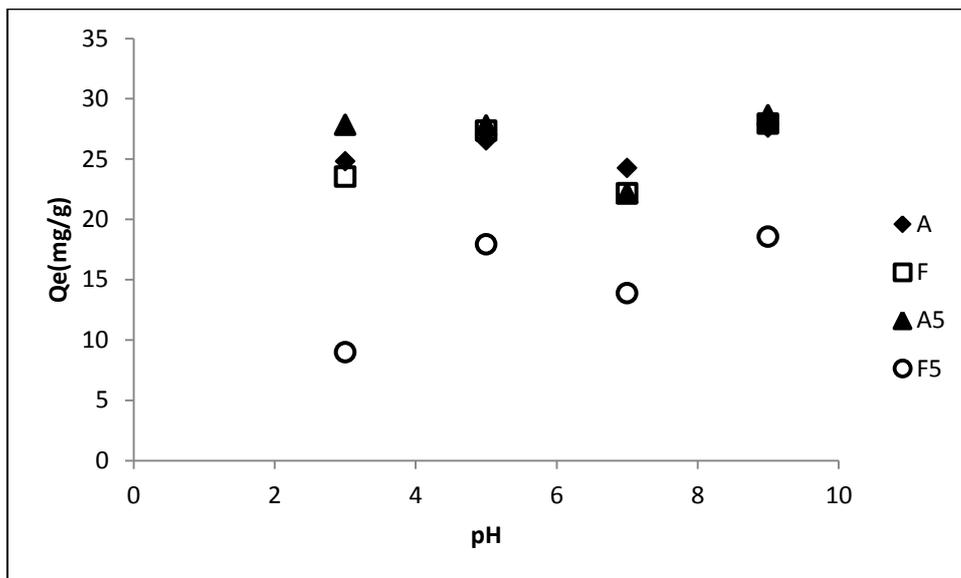


Figure 3.2 : Effet de pH sur la quantité adsorbée de RED180 par les quatre matériaux
A : fraction brute inférieure à 250 µm, F : fraction brute supérieure à 250 µm, A5 :
fraction modifiée inférieure à 250 µm, F5 : fraction modifiée supérieure à 250 µm.

La figure (3.2) illustre que l'adsorption du RED 180 varie en fonction du pH de la solution. Elle montre que ce processus prend son maximum à un pH basique de l'ordre de 9 pour l'ensemble des matériaux. MORADI (2012) a étudié l'adsorption du Basic Red 46 sur les surfaces des nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNTs). Il a pu montrer que l'adsorption du colorant cationique Red 46 dépendait fortement du pH de la

solution initiale. L'absorption maximale se produisant à environ pH 9. Ainsi, pour notre travail, le pH 9,0 a été choisi pour toutes les études ultérieures.

La détermination du pH du point de charge zéro (pH_{ZPC}) permet d'élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant lors de la fixation des ions du colorant RED 180. Les résultats sont présentés dans la figure (2.2), comme on peut le voir, les pH_{ZPC} pour les biosorbants utilisés sont (pour A $pH_{ZPC} = 4,8$, pour F et F5 $pH_{ZPC} = 4,9$, pour A5 $pH_{ZPC} = 4$). Ce qui signifie que la surface de l'adsorbant est chargée positivement à un pH inférieur à ces valeurs, et au-dessus du pH_{ZPC} , la surface des biosorbants est négative en raison de la déprotonation successive des groupes chargés positivement et de la densité de charge négative sous-jacente. Les colorants cationiques, comme le RED 180, sont connus comme des colorants basiques et portent une charge positive dans leur molécule. Alors ils sont attirés par les surfaces négatives des biosorbants (forces d'attraction électrostatiques) (Vimonses *et al.*, 2009). OFOMAJA (2007) a observé un résultat similaire ($ph = 9.0$) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur des fibres des noyaux de palmier.

La figure (3.2) montre aussi que l'accroissement de la quantité adsorbée ne suit pas parfaitement l'augmentation du pH. On suggérerait que l'adsorption de ce colorant est contrôlée par d'autres mécanismes. Turabik, (2008) a rapporté que l'adsorption des colorants « le jaune cationique 28 et le rouge cationique 46 » sur la bentonite est contrôlée par un mécanisme d'adsorption indépendant du pH. Dans cette situation, le mécanisme d'adsorption se produit par exemple par l'échange d'ions libérant des cations échangeables dans l'intercalaire et les surfaces du plan basal.

3.7.3. Isothermes d'adsorption

Dans les études d'isotherme d'équilibre, la solution du colorant RED180 de concentrations (10 à 200 mg. L^{-1}) à pH initial de l'ordre de 9 (optimal) a été agitée avec nos matériaux (en respectant le rapport solide/liquide de 0,5) dans un bain marie secoueur à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une période de contact de 90 min. A l'équilibre, les concentrations « C_e » ont été déterminées par l'absorbance des solutions en utilisant un spectrophotomètre (UV-visible) après séparation de l'adsorbant et l'adsorbat. Le calcul des quantités adsorbées à l'équilibre nous a permis de tracer les isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (3.3).

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

Selon la classification de Giles *et al.*, (1960), nos isothermes sont de type « L » (avec ou sans plateau). C'est un type très observé dans l'adsorption des composés organiques. Il suggère une saturation progressive du solide.

Dans la gamme de température considérée, les isothermes des trois matériaux (A, F et A5) montrent une augmentation de la quantité adsorbée lorsque la température augmente. Plusieurs études ont attribué ce phénomène au fait que l'augmentation de la température entre 25 °C et 60 °C produit un effet de gonflement dans la structure interne du biosorbant, ce qui facilite la biosorption. De plus, Cela peut être expliqué par l'augmentation de la mobilité des colorants en raison du taux plus rapide de diffusion des molécules adsorbées de la solution au biosorbant. Cette dépendance par rapport à la température a été observée par REDDY *et al.* (2012) dans la biosorption du Rouge Congo sur des graines de Jujuba indien et par Mahmoud *et al.* (2012) dans la biosorption du bleu de méthylène sur *Hibiscus cannabinus*.

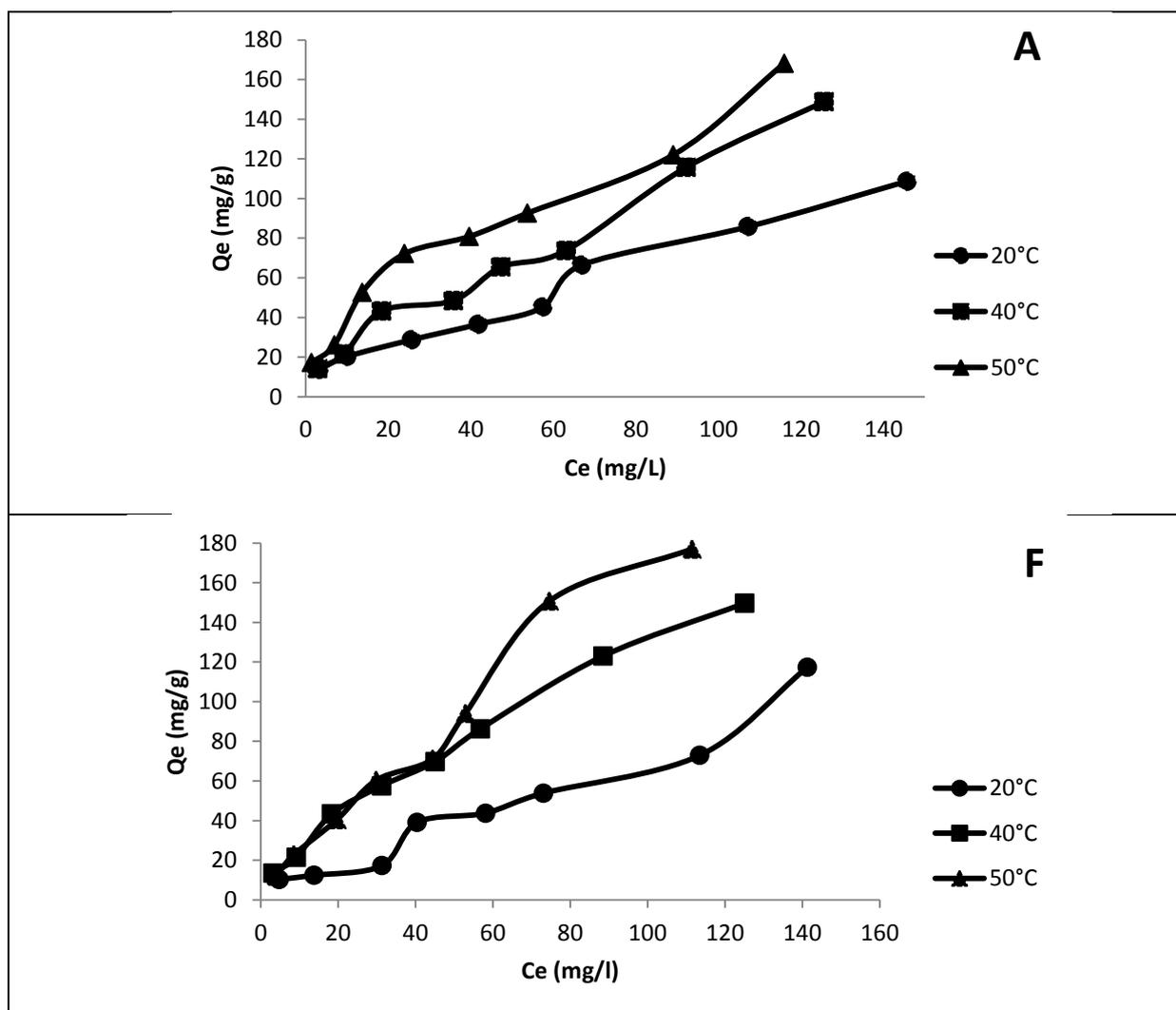


Figure 3.3. Isothermes d'adsorption du RED 180 sur les matériaux bruts

A : fraction brute inférieure à 250 μm , F : fraction brute supérieure à 250 μm

En contrepartie, les résultats révèlent que le quatrième matériau (F5 = des mycéliums traités par HCl) a un comportement inverse où on a constaté une diminution de la quantité adsorbée en fonction de la température. On suggérerait qu'à des températures élevées, la détérioration des sites pourrait se produire à la surface du biosorbant et, par conséquent, une diminution de l'activité de surface. Ce comportement a également été observé par PICCIN *et al.* (2009) dans la biosorption de l'azobenzène rouge N° 40 sur le chitosane.

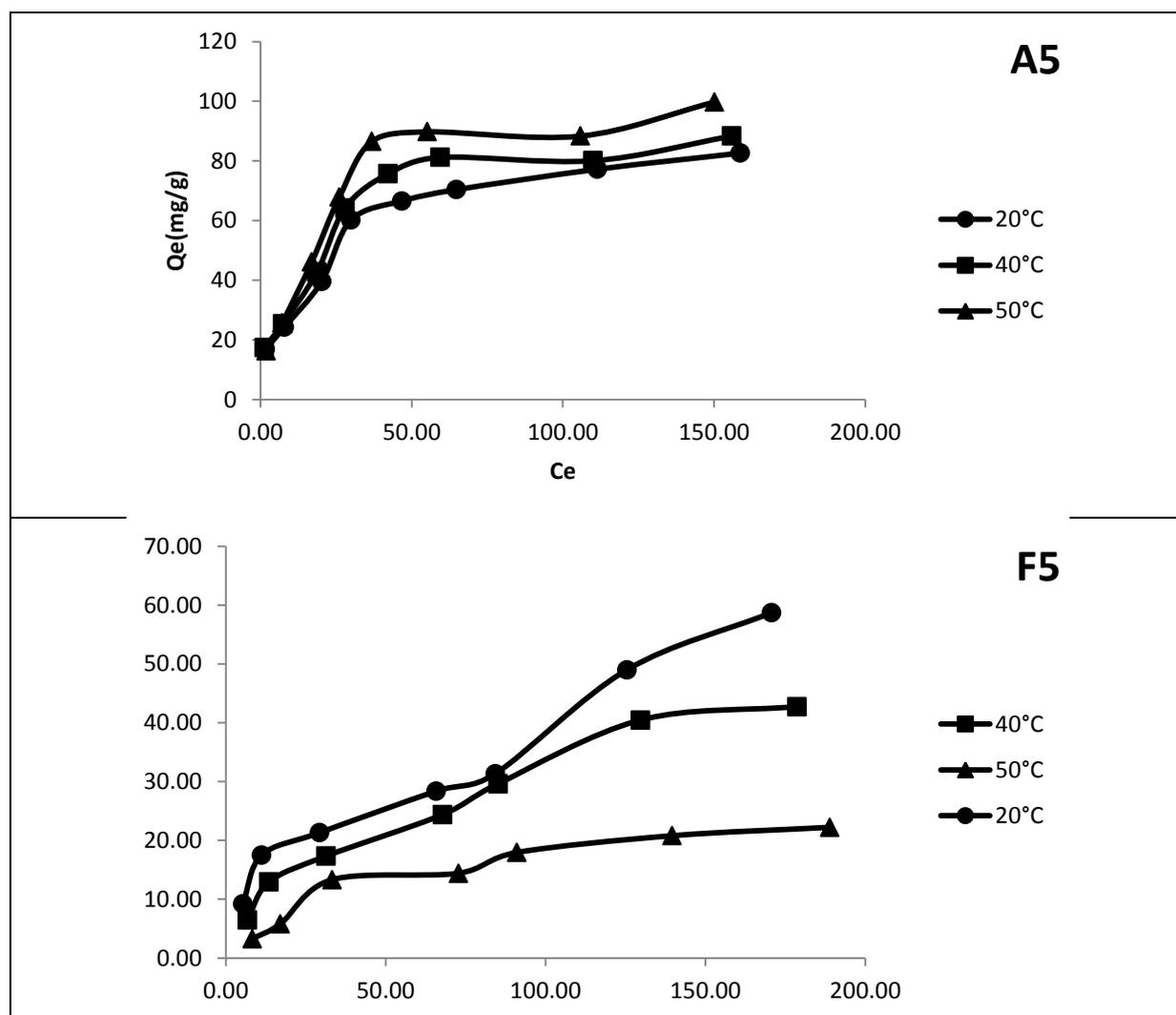


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption du RED 180 sur les matériaux modifiés A5 : fraction modifiée inférieure à 250 μm , F5 : fraction modifiée supérieure à 250 μm .

Les résultats de la biosorption du RED 180 sur les biomasses brutes et modifiées chimiquement sont présentés dans la figure (3.5). Aucun des biosorbants modifiés n'a montré une augmentation de la capacité de biosorption du RED 180 et des réductions

allant de 23% à 87% ont été observées. F5 a enregistré la plus forte réduction (87%) de la biosorption. Ces résultats indiquent que les groupes amines et hydroxyles dont leurs taux ont été abaissés par la modification chimique (spectre IRTF) ont joué un rôle important dans la biosorption du RED 180 par les matériaux bruts. Des résultats similaires ont été trouvés par YUZHU et VIRARAGHAVAN (2002) sur l'adsorption du bleu basique 9 sur une biomasse fongique. La BET affirme aussi ce constat où on remarqué que la modification a réduit la surface spécifique des deux fractions ((1,7564 m²/g, 1,4680 m²/g pour respectivement A et A5 ; 5,0239 m²/g, 3,4419 m²/g pour respectivement F et F5).

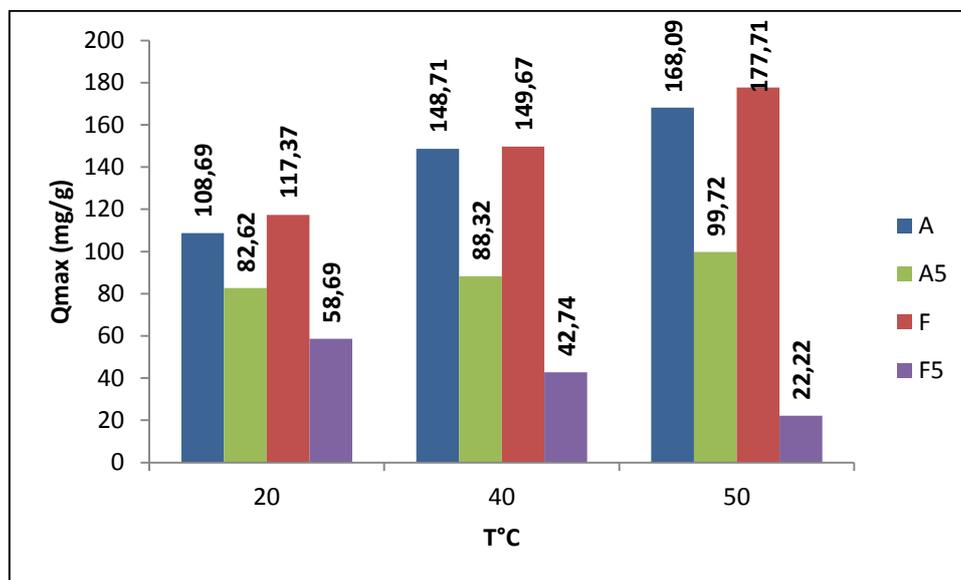


Figure 3.5 : la quantité maximale adsorbée par les différents biosorbants.
A : fraction brute inférieure à 250 µm, F : fraction brute supérieure à 250 µm, A5 :
fraction modifiée inférieure à 250 µm, F5 : fraction modifiée supérieure à 250 µm.

3.7.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. Selon SENTURK (2010), cet ajustement fournit beaucoup de paramètres fondamentaux pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface de l'adsorbant et peuvent également être utilisées pour évaluer la capacité maximale d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner

ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich-Peterson, un modèle mathématique à trois paramètres qui prend en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

Les paramètres obtenus par la modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du RED 180 par les différents biosorbants sont résumés dans le tableau (3.3)

Sur la base des coefficients de détermination R^2 ($>0,91$), ainsi que les erreurs relatives moyennes ($ERM \% < 22.02\%$) présentées dans le tableau (3.3), nous pouvons dire que, pour la catégorie des isothermes à deux paramètres, le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes d'adsorption du RED 180 sur l'ensemble des matériaux. Cependant, le modèle de Freundlich suppose une hétérogénéité de la surface d'adsorption avec des sites d'énergies d'adsorption différentes, ainsi que la possibilité d'une formation de multicouche des molécules adsorbées avec des interactions entre elles (**WEBER et MORRIS, 1963**). DANESHVAR *et al.* (2012) ont testé les algues brunes pour l'élimination de plusieurs colorants dont l'*Acid Blue 25*, *Acid Orange 7* et l'*Acid Black 1* d'une solution aqueuse. Ils ont trouvé que le modèle de Freundlich a bien décrit ce processus d'adsorption.

Pour la fraction modifiée supérieure à 250 μm et à 50 °C, les résultats montrent que la cinétique suit parfaitement le modèle de Langmuir. Le modèle de Langmuir s'est avéré être adéquat aussi pour les systèmes de biosorption suivants : colorant basique et chitosane (**Cheung *et al.*, 2009**), colorants basiques et la coque de la pomme de bois (**JAIN et JAYARAM, 2010**), écorce de pamplemousse - Cristal Violet (**SAEED *et al.*, 2010**) et feuille du Paulownia - Rouge basique 46 (**DENIS et SAYGIDEGER, 2011**).

Les capacités d'adsorption maximales obtenues en (mg. g^{-1}) confirment l'effet négatif de la modification où on a enregistré les capacités suivantes : 121,95 mg. g^{-1} à 50°C ; 188,68 mg. g^{-1} à 50°C pour les biosorbants bruts (A et F) contre 80,65 mg. g^{-1} à 50°C et 45,05 mg. g^{-1} à 40°C pour les biosorbants modifiés (A5 et F5).

Les données de sorption ont été appliquées au modèle D-R pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique. La grandeur de tous les paramètres (q_{max} , K_D , E) est utile pour obtenir des informations sur le type de processus

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

d'adsorption. Toutes les valeurs des paramètres sont données dans les tableaux (3.3) et (3.4). On peut voir que les valeurs de E varient de 0,16 à 1,02 kJ/mol (<8 kJ/mol) à toutes les températures pour l'ensemble des biosorbants, ce qui indique que l'adsorption du GRL 180 rouge peut être interprétée comme une adsorption physique.

Tableau 3.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur les matériaux bruts

Modèle	paramètres	adsorbants					
		A			F		
		20 °C	40 °C	50 °C	20 °C	40 °C	50 °C
Freundlich	K_F	6,00	6,38	9,00	3,41	5,64	3,11
	n	1,79	1,62	1,54	1,57	1,48	1,23
	R^2	0,93	0,96	0,96	0,91	0,99	0,99
	ERM %	15,48	13,10	14,26	22,02	5,79	17,68
Langmuir	$Q_{exp}(mg\ g^{-1})$	108,69	148,72	168,09	117,37	149,67	177,01
	$Q_m(mg\ g^{-1})$	60,61	81,97	121,95	59,52	104,17	188,68
	$K_L(mg^{-1})$	0,08	0,067	0,065	0,05	0,04	0,02
	R^2	0,85	0,89	0,95	0,76	0,93	0,99
	ERM %	31,10	22,72	25,49	26,68	18,06	13,19
D-R	$q_m(mg\ g^{-1})$	53,19	66,22	72,40	54	72,16	88,76
	K_D	3,3	2,78	2,64	0,48	3,66	6,2
	$E(KJ\ mol^{-1})$	0,39	0,42	0,43	1,02	0,37	0,28
	R^2	0,48	0,53	0,52	0,27	0,58	0,58
	ERM %	47,77	44,34	52	54,54	45,14	52,99
Redlich-Peterson	$M(mg/g)$	0,49	0,65	0,93	120,71	30,87	185,1
	β	0,278	0,253	0,443	3,19 E ⁻¹¹	0,380	0,289
	K_{RP}	14,152	13,507	86,26	0,013	0,155	0,018
	R^2	0,97	0,98	0,98	0,96	0,99	0,97
	ERM %	19,18	17,60	14,92	22,22	11,50	16,10

Les modèles à trois paramètres ont également été appliqués pour évaluer l'ajustement des isothermes pour l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Les paramètres des isothermes calculés pour le modèle de Redlich-Peterson (R-P) et leurs coefficients de détermination R^2 , sont présentés dans les tableaux (3.3) et (3.4). Le modèle de Redlich-Peterson décrit très bien nos isothermes d'adsorption ($R^2 > 0,93$ et ERM% <22%). Les valeurs de K_{RP} ont montré que la capacité d'adsorption augmente avec la température pour les matériaux bruts. Un comportement similaire a également été observé avec les isothermes expérimentales. Pour les biosorbants modifiés les résultats indiquent un comportement opposé où on a enregistré généralement une diminution des valeurs de la constante K_{RP} avec la température de l'adsorption. Il a été rapporté que le facteur d'hétérogénéité de surface, β , qui dépend des propriétés de la surface, est considéré comme une mesure de l'affinité d'adsorption (BALHACHEMI et ADDOUN, 2011).

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de l'hétérogénéité énergétique de la surface des adsorbants, telles que la présence des ions calcium (résultats de l'EDX), l'influence des sites voisins, les impuretés, etc. dans notre cas, la valeur de ce paramètre est < 1 pour toutes les fractions (à l'exception des températures 40 °C et 50 °C pour A). Ce résultat est un signe d'une adsorption favorable. Wu *et al.*, (2010) ont rapporté qu'une trentaine de systèmes d'adsorption de colorants adaptés avec l'équation de l'isotherme R-P ont une valeur inférieure à 1 pour ce paramètre.

Tableau 3.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur les matériaux modifiés

Modèle	paramètres	adsorbants					
		A5			F5		
		20 °C	40 °C	50 °C	20 °C	40 °C	50 °C
Freundlich	K_F	13,59	15,12	12,95	3,61	2,56	1,09
	n	2,65	2,65	2,23	1,92	1,81	1,65
	R^2	0,95	0,93	0,92	0,98	0,98	0,93
	$ERM\%$	11,13	14,1	15,48	17,7	16,29	21,52
Langmuir	$Q_{exp}(mg\ g^{-1})$	82,62	88,32	99,72	58,69	42,74	22,22
	$Q_m(mg\ g^{-1})$	60,61	64,52	80,65	40,98	45,05	33,9
	$K_L(mg\ g^{-1})$	0,232	0,267	0,127	0,05	0,025	0,013
	R^2	0,83	0,82	0,9	0,93	0,98	0,98
	$ERM\%$	24,25	26,03	20,70	26,62	20,25	18,15
D-R	$q_m(mg\ g^{-1})$	57,12	61,75	68,68	32,41	28,59	16,5
	K_D	0,86	0,591	1,14	8,026	12,46	19,24
	$E(KJ\ mol^{-1})$	0,76	0,92	0,66	0,25	0,2	0,16
	R^2	0,57	0,57	0,62	0,59	0,77	0,82
	$ERM\%$	32,81	34,44	35,44	29,66	23,70	21,70
Redlich-Peterson	$M(mg/g)$	88,48	133,78	161,87	$8,72E^{-4}$	0,92	26,65
	β	0,98	1,19	1,27	0,37	0,49	0,96
	K_{RP}	0,054	0,03	0,026	319,249	11	0,02
	R^2	0,94	0,93	0,95	0,95	0,97	0,94
	$ERM\%$	14,89	13,27	13,94	4,87	4,01	13,25

3.7.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique de biosorption joue un rôle important dans la sélection, la conception et le fonctionnement des systèmes d'adsorption. La biosorption est un processus passif et indépendant du métabolisme. Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch, en agitant la solution synthétique colorée de RED 180 en présence d'adsorbant « les quatre matériaux » à température ambiante. L'homogénéisation des mélanges a été assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante pendant 2 h. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers et après séparation adsorbant adsorbat, à l'aide d'une passoire puis par centrifugation, l'absorbance du surnageant a été mesurée par un spectrophotomètre UV

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

à la longueur d'onde spécifique du RED180, ensuite la concentration en colorant résiduelle est donnée par la loi de Beer-Lambert à partir d'une courbe d'étalonnage. La quantité du colorant adsorbée à l'instant t est calculée par l'équation (3.1). Les résultats obtenus sont mentionnés sur la figure (3.6).

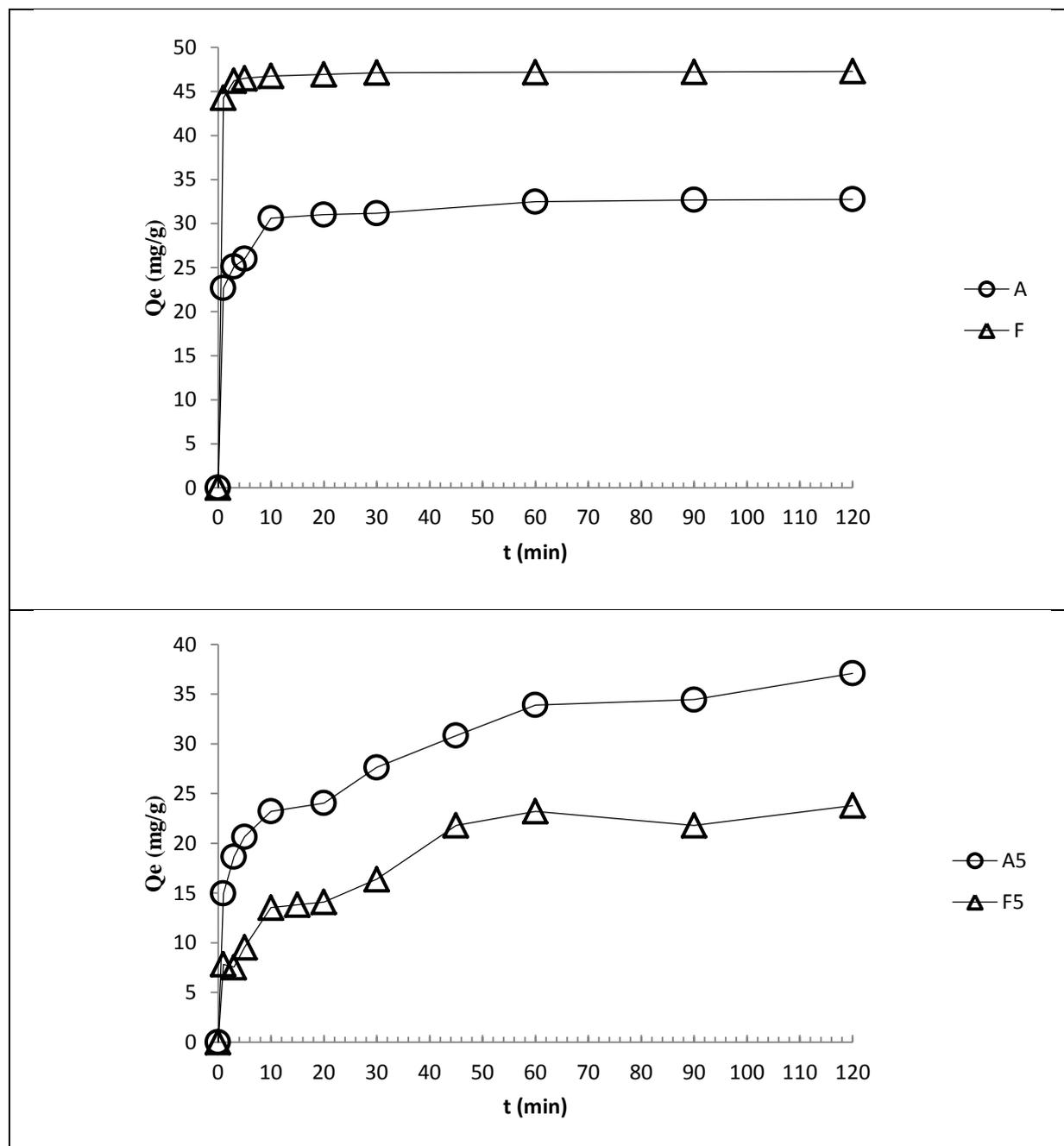


Figure 3.6 : La cinétique d'adsorption du RED 180 sur les quatre matériaux
A : fraction brute inférieure à 250 μm , F : fraction brute supérieure à 250 μm , A5 :
fraction modifiée inférieure à 250 μm , F5 : fraction modifiée supérieure à 250 μm .

La cinétique d'adsorption du colorant RED 180 sur les matériaux bruts utilisés présente presque le même aspect, caractérisé par une forte adsorption du colorant dès

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

les premières minutes de contact (10 mn), suivie d'une lente augmentation jusqu'à un état d'équilibre. La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles sur la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus grand que les sites restants après un certain temps (GILES *et al.*, 1960). Ainsi, on peut noter que la quantité adsorbée par la fraction supérieure à 250 µm est plus importante que celle adsorbée par la fraction inférieure à 250 µm cela peut être dû à la nature du matériau (la fraction inférieure à 250 µm qui est principalement constituée d'algues alors que la seconde fraction est principalement constituée de mycélium de champignons). Les données de la surface spécifique des matériaux bruts viennent en accord avec ce résultat où la surface spécifique évaluée de la fraction inférieure à 250 µm (5,0239 m²/g) est inférieure à la surface spécifique de la fraction supérieure à 250 µm (1,7564 m²/g).

La modification a changé les choses où on a remarqué que pour les matériaux modifiés l'état d'équilibre a été atteint après 60 min. les résultats de la BET confirment ce constat où les données illustrent une diminution de la surface spécifique des biosorbants A5 et F5 (1,468 m²/g pour A5 et 3,4419 m²/g pour F5). Néanmoins, cette perte d'efficacité, entre les deux fractions modifiées (la fraction A5 qui a la petite surface spécifique adsorbe plus que l'autre fraction F5), montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être un simple processus de surface.

Tableau 3.5 : les paramètres de la cinétique d'adsorption du RED 180 sur les matériaux étudiés

Modèle cinétique	Paramètres	Adsorbants			
		A	F	A5	F5
Pseudo-first-ordre	$Q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	32,74	47,29	37,09	23,79
	$Q_e \text{ cal (mg g}^{-1}\text{)}$	7,24	1,03	19,47	15,22
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,055	0,033	0,0246	0,333
	R^2	0,96	0,76	0,95	0,73
	$ERM \%$	86,34	98,91	70,51	26,51
Pseudo-second-ordre	$Q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	32,74	47,29	37,09	23,79
	$Q_e \text{ cal (mg g}^{-1}\text{)}$	33,00	47,39	37,59	25
	$K_2 \text{ g(mg min)}^{-1}$	0,028	0,19	0,0041	0,0044
	R^2	0,99	1	0,99	0,99
	$ERM \%$	4,78	0,7	16,57	15,03
Diffusion intraparticulaire	$k_p \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}\text{)}$	0,41	0,22	2,24	2,37
	C	29,17	45,94	15,31	4,69
	R^2	0,95	0,94	0,93	0,93
	$ERM\%$	7,88	1,12	4,97	10,09

L'application de modèles mathématiques de cinétique (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire) sur nos résultats a permis de prédire le mécanisme d'adsorption du RED 180 sur les différents matériaux utilisés. Les paramètres de linéarisation déterminés à partir des courbes des trois modèles sont résumés dans le tableau (3.5).

Des coefficients de détermination R^2 forts ($\geq 0,99$) et des erreurs relatives moyennes ($ERM \%$) faibles ($< 17\%$) dévoilent une adsorption du RED 180 qui suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre pour l'ensemble des biosorbants. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Plusieurs études dont Belaid et Kacha (2001) ont montré que l'adsorption des colorants est bien décrite par le modèle pseudo-second-ordre.

Il a été rapporté dans la littérature que la chimisorption est un processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants (**OFOMAJA, 2007 ; HO et al., 2005; HO et MCKAY, 1998**). La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du matériau et les ions du colorant basique portant une charge positive (cations) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant à un pH 9. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire (**HO et MCKAY, 1998**).

Les valeurs de la constante de diffusion externe k_p , ainsi que celles de R^2 résultante de l'ajustement des données au modèle de diffusion intraparticulaire sont données sur le tableau (3.5). Elles indiquent que la diffusion intraparticulaire n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse (les tracés ne passaient pas par l'origine $C > 0$) et on peut donc suggérer que le transfert de masse externe et la diffusion intraparticulaire contrôlaient collectivement le processus d'adsorption. Ces valeurs montrent aussi que la modification a diminué l'épaisseur de la couche limite (15,31 contre 29,17 pour A5 et A ; 4,69 contre 45,94 pour F5 et F) ce qui a influencé la vitesse d'adsorption K_p (2,24 mg/g/m^{1/2} contre 0,41 mg/g/m^{1/2} entre A5 et A ; 2,37 mg/g/m^{1/2} contre 0,22

mg/g/m^{1/2} entre F5 et F). La littérature a rapporté que le processus de biosorption des colorants pourrait être un mécanisme complexe comprenant à la fois la biosorption de surface et la diffusion intraparticulaire (NASKAR et MAJUMDER, 2017).

3.7.5. Grandeurs thermodynamiques

Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité adsorbée du RED 180 peuvent être calculés à partir du tracé de la droite de linéarisation de la constante de distribution K_d en fonction de la température de nos biosorbants. Les chaleurs d'adsorption seront calculées en utilisant la relation (1.14) et (1.15). Les résultats sont présentés dans le tableau (3.6).

Tableau 3.6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RED 180

Biosorbants	$\Delta H^{\circ} (kJ/K.mol)$	$\Delta S^{\circ} (kJ/K.mol)$	$\Delta G^{\circ} (kJ/mol)$			R^2
			293 °k	313 °k	323 °k	
A « Brut fraction < 250µm »	14,58	0,048	0,5	-0,46	-0,94	0,97
F « Brut fraction > 250µm »	29,947	0,098	1,085	-0,884	-1,869	0,99
A5 « Modifié fraction < 250µm »	4,37	0,01	0,93	0,69	0,57	0,79
F5 « Modifié fraction > 250µm »	-22,52	0,083	-47,12	-48,8	-49,64	0,75

Les adsorptions physique et chimique peuvent être classées, dans une certaine mesure, par la grandeur de la variation d'enthalpie libre (ΔG). Il est accepté que les forces de liaison < 84 kJ / mol sont typiquement ceux des liaisons de type adsorption physique. Les forces de liaison de chimisorption peuvent varier de 84 à 420 kJ / mol (ERRAIS, 2011). Sur cette base, l'adsorption du colorant RED 180 semble être un procédé d'adsorption physique (toutes les valeurs de (ΔG) sont inférieures ou égale à 1,085 kJ/mol). Ce résultat confirme celui de l'ajustement linéaire par le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Les valeurs positives de ΔH suggèrent que le processus d'adsorption du RED 180 sur les trois supports (A, F et A5) est endothermique. De ce fait le processus est favorisé par une augmentation de température. L'amélioration de la capacité d'adsorption à des

températures plus élevées peut être attribuée à l'activation de la surface adsorbante et à l'amélioration de la fluidité de la solution du colorant. Alors que sa valeur positive pour F5 renseigne sur un processus « opposé » exothermique favorisé par une diminution de température.

Les valeurs de ΔS obtenues sont positives, indiquant une augmentation de désordre en raison de l'adsorption. Ce phénomène se produirait en raison de la redistribution de l'énergie entre l'adsorbat et l'adsorbant. Avant l'adsorption, les ions de notre colorant près de la surface de l'adsorbant sont plus ordonnés qu'à l'état adsorbé ultérieur et le rapport entre les ions du RED 180 libres par rapport aux ions interagissant avec l'adsorbant sera plus élevé qu'à l'état adsorbé. En conséquence, la distribution de l'énergie de rotation et de translation entre un petit nombre de molécules augmentera avec l'augmentation de l'adsorption en donnant une valeur positive de S et le caractère aléatoire augmentera à l'interface solide-solution pendant le processus d'adsorption (ARGUN, 2007).

3.8. Conclusion

La biosorption des colorants organiques est un domaine de recherche en plein essor et de nombreux efforts ont été faits pour que cette technologie devienne une alternative aux méthodes conventionnelles. Plusieurs biomasses ont été utilisées avec succès et les facteurs affectant la biosorption sont connus. L'objectif de notre travail était l'évaluation de l'efficacité de la biomasse morte du lichen *Pseuverernia furfuracea* L brute et modifiée par attaque acide pour la récupération d'un colorant cationique le BEZACRYL rouge GRL 180. Les résultats obtenus relatifs aux isothermes d'adsorption, la cinétique et la thermodynamique ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant.

Le modèle de Freundlich exprime mieux le type d'adsorption pour les quatre biosorbants (sauf la fraction F5 à 50 °C) ; les molécules du colorant sont alors adsorbées en multicouches, avec des interactions colorant-colorant. En revanche l'analyse des équilibres a montré que l'isotherme de Langmuir décrivait bien l'adsorption de ce colorant sur le biosorbant (F5) à la température 50 °C.

L'étude de la cinétique a montré que le processus d'adsorption de notre colorant suit le modèle de pseudo-second ordre. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption.

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

La modification de notre lichen par attaque acide n'était pas favorable pour l'amélioration de la capacité d'adsorption de tous les biosorbants vis-à-vis du RED 180.

Les valeurs des trois paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction de l'adsorption du RED 180 est une physisorption, endothermique pour (A, F et A5) et exothermique pour (F5). Ce processus augmente aussi l'ordre de distribution des molécules du colorant sur les biosorbants par rapport à celui dans la solution.

Références bibliographiques

A

Abrahart, E. N. (1977). *Dyes and their intermediates*. Edward Arnold.

Al-Duri, B., Khader, Y., & McKay, G. (1992). Prediction of binary component isotherms for adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53(4), 345-352.

Allen, R. L. M., 1971. *Colour Chemistry*. London: Thomas Nelson and Sons Ltd. 11–13.

Allen, S. J., & Koumanova, B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3), 175-192.

Allen, S. J., McKay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 322-333.

Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 141(1), 77-85.

Arora, S. Soni, S. Sahu, J. Mittal, P. Kumar, P.K. Bajpai, Iron based metal organic framework for efficient removal of methylene blue dye from industrial waste, *Journal of Molecular Liquids*, 284 (2019) 343-352.

B

Balhachemi, M., & Addoun, F. (2011). Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Appl. Water Sci*, 1, 111-117.

Belaid, K., & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(2), 131-144.

Bhatnagar, A. K. Jain, 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 281(1), 49–55.

Chapitre 03 : Elimination du BEZACRYL Rouge GRL 180 par les matériaux étudiés

Brown, M.A. and Devito, S.C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23: 249-324.

C

Cartwright, R. A., Adib, R., Appleyard, I., Glashan, R. W., Richards, B., Robinson, M. R. G., ... & BARHAM-HALL, D. E. N. I. S. E. (1983). ABO, MNSs and rhesus blood groups in bladder cancer. *British journal of urology*, 55(4), 377-381.

Chatwal, G. R. (2009). *Synthetic dyes*. Himalaya Publishing House.

Cheung, W. H., Szeto, Y. S., & McKay, G. (2009). Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource technology*, 100(3), 1143-1148.

Cht, 2017. Bezacryl RED GL 180.11.12.2017 document interne de l'entreprise (CHT groupe)

Chung, K.T. & Cerniglia, C.E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutation Research/ Reviews in Genetic Toxicology*, Vol. 277, No. 3, pp. 201-220, ISSN 0165-1111

Clarke, E. and Anliker, R. (1980) *Organic Dyes and Pigments. The Handbook of Environmental Chemistry*, 3, 181-215.

D

Daneshvar, E., Kousha, M., Jokar, M., Koutahzadeh, N., & Guibal, E. (2012). Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 204, 225-234.

Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268(1-3), 6-11.

E

Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Doctoral dissertation, Strasbourg).

F

Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International* 30, 953-971.

Fu, Y., & Viraraghavan, T. (2002). Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource technology*, 82(2), 139-145.

G

Ghoreishi, S. M., & Haghghi, R. (2003). Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical engineering journal*, 95(1-3), 163-169.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc*, 111, 3973-3993.

Gregory, P., *High Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum, New York, 1991.

H

Hasan, M., *Dye: Technologies for Colour Removal*. Home News Articles, 2014 UniMAP School of Environmental Engineering, Universiti Malaysia Perlis, Kompleks Pusat Pengajian Jejawi 3, 02600 Arau, Perlis, Malaysia.

Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183-191.

Ho, Y. S., Chiang, T. H., & Hsueh, Y. M. (2005). Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, 40(1), 119-124.

Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*.

I

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol. 99 *Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures*, Lyon, France 2010.

J

Jain, S., & Jayaram, R. V. (2010). Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination*, 250(3), 921-927.

Jung, R., Steinle, D., & Anliker, R. (1992). A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical toxicology*, 30(7), 635-660.

K

Kulkarni, S. V., Blackwell, C. D., Blackard, A. L., Stackhouse, C. W., & Alexander, M. W. (1985). *Textile dyes and dyeing equipment: classification, properties and environmental aspects*. US Government Printing Office.

M

Mahmoud, D. K., Salleh, M. A. M., Karim, W. A. W. A., Idris, A., & Abidin, Z. Z. (2012). Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 181, 449-457.

McKay, B. Al Duri, 1987. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 22(3), 145-156.

Moradi, O., Adsorption Behavior of Basic Red 46 by Single-Walled Carbon Nanotubes Surfaces, Taylor & Francis VL - 21 IS - 4 pp : 286 - 301 PB - SN - 1536-383X doi: 10.1080/1536383X.2011.572317

Mukherjee, A. K., Gupta, B., & Chowdhury, S. M. S. (1999). Separation of dyes from cotton dyeing effluent using cationic polyelectrolytes. *American dyestuff reporter*, 88(2), 25-28.

N

Naskar, A., Majumder, R. (2017). Understanding the adsorption behaviour of acid yellow 99 on *Aspergillus niger* biomass. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 892-899.

Noroozi, G. A. Sorial, 2013. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences* 25(3), 419-429.

O

Ofomaja, A. E. (2007). Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochemistry*, 42(1), 16-24.

P

Pereira, L., & Alves, M. (2012). Dyes—environmental impact and remediation. In *Environmental protection strategies for sustainable development* (pp. 111-162). Springer, Dordrecht.

Piccin, J. S., Vieira, M. L. G., Gonçalves, J. O., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. D. A. (2009). Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering*, 95(1), 16-20.

R

Ramachandra, T., Ahalya, N., Kanamadi, R. Biosorption: techniques and mechanisms. In *CES Technical Report 110*. Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore, 2005.

Rane, N. R., Chandanshive, V. V., Watharkar, A. D., Khandare, R. V., Patil, T. S., Pawar, P. K., & Govindwar, S. P. (2015). Phytoremediation of sulfonated Remazol Red dye and textile effluents by *Alternanthera philoxeroides*: an anatomical, enzymatic and pilot scale study. *Water Research*, 83, 271-281.

Ravikumar, K., Ramalingam, S., Krishnan, S., & Balu, K. (2006). Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and pigments*, 70(1), 18-26.

Reddy, M. S., Sivaramakrishna, L., & Reddy, A. V. (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of hazardous materials*, 203, 118-127.

Rehman, K., Shahzad, T., Sahar, A., Hussain, S., Mahmood, F., Siddique, M. H., ... & Rashid, M. I. (2018). Effect of Reactive Black 5 azo dye on soil processes related to C and N cycling. *PeerJ*, 6, e4802.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.

S

Saeed, A., Sharif, M., & Iqbal, M. (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 564-572.

Segneanu, A. E., Orbeci, C., Lazau, C., Sfirloaga, P., Vlazan, P., Bandas, C., & Grozescu, I. (2013). Waste water treatment methods. *Water treatment*, 53-80.

Senturk, H. B., Ozdes, D., & Duran, C. (2010). Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, 252(1-3), 81-87.

Sharma, S. K. (Ed.). (2015). *Green chemistry for dyes removal from waste water: Research trends and applications*. John Wiley & Sons.

Sílvia C.R. Santos, Gabriela Ungureanu, Irina Volf, Rui A.R. Boaventura, Cidália M.S. Botelho, 3 - Macroalgae Biomass as Sorbent for Metal Ions, Editor(s): Valentin Popa, Irina Volf, *Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value*, Elsevier, 2018, Pages 69-112, ISBN 9780444637741,

Song, J., Zou, W., Bian, Y., Su, F., & Han, R. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, 265(1-3), 119-125.

T

Turabik, M. (2008). Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by

first order derivative spectrophotometric analysis method. Journal of hazardous materials, 158(1), 52-64.

V

Vimonses, V., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2009). Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. Journal of Hazardous Materials, 171(1-3), 941-947.

W

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the sanitary engineering division, 89(2), 31-59.

Wu, F. C., Liu, B. L., Wu, K. T., & Tseng, R. L. (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. Chemical Engineering Journal, 162(1), 21-27.

Chapitre 04

**Récupération du Plomb par les
matériaux étudiés**

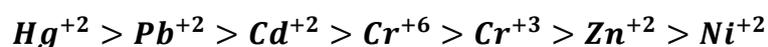
4.1. Introduction

La pollution générée par les métaux lourds est devenue l'un des problèmes préoccupants de la santé humaine et de l'environnement. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et tendent à s'accumuler dans l'organisme causant diverses maladies (**INGLEZAKIS *et al.*, 2003**). Leur existence dans les eaux usées est la conséquence de plusieurs activités comme, l'industrie de textile, de plastiques, la métallurgie et l'industrie nucléaire (**QUINTELAS *et al.*, 2009**). Plusieurs maladies sont associées à la présence de ces éléments toxiques dans le corps humain, il y a la neurotoxicité, l'irritation gastro-intestinale grave et le cancer de poumon (**JIANG *et al.*, 2009** ; **CHAKRAVARTY *et al.*, 2008**). En plus de ces dégâts sur l'homme, plusieurs anomalies, telles que la perturbation de la fonction de reproduction, ont été enregistrées sur les êtres vivants à cause de la présence de ces polluants dans les écosystèmes (échec de la reproduction chez beaucoup d'oiseaux antarctiques).

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb(II)), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes : (le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité (**DIBENEDETTO, 1997**).

4.2. Toxicité du Plomb

Les métaux lourds en général ont un fort impact toxicologique. Ils n'ont pas le même degré de toxicité, on peut les classer par ordre de toxicité comme suit (**SPOSITO, 1981**):



Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'Antiquité et elle est toujours d'actualité. En effet, ce polluant inorganique, qui provient des fumées d'échappement, de fonderies, de l'incinération et produit par les industries de traitement de surface, provoque en plus des perturbations de l'activité enzymatique, des lyses cellulaires (**ŚWIERGOSZ-KOWALEWSKA et al., 2006**). Ses effets se traduisent par des dysfonctionnements du métabolisme liés à une perturbation de l'activité des enzymes organisant les voies métaboliques de la dégradation des nutriments et de la biosynthèse d'autres molécules (**TAMAS et al., 2008**). Parmi ces enzymes citons les peroxydases dont le rôle est de protéger l'organisme contre les dérivés de l'oxygène communément appelés radicaux libres ainsi que les transaminases responsables du métabolisme des acides aminés (**Mania et al., 2007 ; Keyhani et al., 2003**). SASSI (2010) a pu montrer que le plomb en agissant sur ces enzymes provoque la perturbation du métabolisme en général et celui des acides aminés en particulier. Ce micropolluant entraîne des effets divers tels que l'altération au niveau cellulaire (altération des membranes), le blocage de la reproduction, des troubles de l'appareil respiratoire (altération des branchies), des modifications du métabolisme des glucides, des effets sur le système nerveux (saturnisme) et une modification du développement embryonnaire. STRÖMGREN (1980) rapporte que le plomb a des effets négatifs sur la croissance de trois algues à savoir : *Fucus spiralis*, *Fucus serratus* et *Ascophylum nodosum*.

4.3. Adsorption du plomb

4.3.1. Procédure expérimentale

Une solution mère de plomb de 1 g. L⁻¹ est préparée à partir d'une poudre de chlorure de Plomb PbCl₂ en dissolvant 1,343 g dans 1 litre d'eau déminéralisée. Cette solution est acidifiée à pH 5 avec HNO₃ concentré pour éviter la précipitation du plomb sous forme d'hydroxyde (**CHARRIER, 1996**). Cette solution mère a été utilisée pour préparer des solutions diluées.

Pour chaque expérience, 10 mg de nos matériaux sont mélangés avec 20 ml de solution de plomb. L'ensemble est mis sous agitation pendant 1 h 30 min.

Quand le procédé d'adsorption est accompli, les solutions sont filtrées par un filtre à membrane 0,25 µm pour la fraction inférieure et 0,45 µm pour la fraction supérieure. La concentration de plomb dans le filtrat a été mesurée avec le

spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) à flamme air-acétylène type analyst 300, Perkin Elmer. La quantité d'ions métalliques adsorbée a été déterminée par la différence entre les concentrations initiales C_0 et finales C_e par la relation (4.1) :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

Avec :

Q_e (mg. g⁻¹) est la quantité du Pb(II) adsorbée à l'équilibre ;

C_i et C_e (mg. L⁻¹) sont la concentration initiale et la concentration à l'équilibre en Pb(II),

V (L) est le volume de la solution du Pb(II)

m (g) est la masse d'adsorbant.

4.3.2. Effet du pH

Plusieurs études portant sur l'effet du potentiel d'hydrogène « pH » sur la biosorption des métaux ont révélé l'importance de ce paramètre sur la solubilité des ions métalliques, leur spéciation ainsi que l'ionisation de leurs sites de fixation (**WANG *et al.*, 2006 ; ZHOU *et al.*, 2005**). Il est donc nécessaire de déterminer en premier lieu le pH optimum afin de maximiser la biosorption de notre polluant.

L'effet de pH a été étudié dans l'intervalle 2 - 6, avec une concentration initiale de Plomb fixée à 50 mg/L et à une température ambiante. Aux valeurs de pH supérieures à 6, plusieurs études dont celles de PAGRANELLI *et al.*, (2003), KAEWSARN *et al.*, (2002) et IQBAL *et al.*, (2002) ont démontré que les ions des métaux lourds se précipitent et les études de biosorption à ces valeurs de pH n'ont pas pu être réalisées. La valeur de pH optimum trouvée sera maintenue constante tout au long de notre travail. La figure (4.1) représente l'effet de pH sur la quantité adsorbée de plomb par nos matériaux.

La figure (4.1) illustre que la quantité maximale adsorbée pour tous les matériaux a été obtenue au pH 5. Ce résultat vient en accord avec plusieurs études qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption de ce métal est 5 (tableau 3.1). Le maximum d'adsorption a été 91,16 mg. g⁻¹ pour A, 90 mg. g⁻¹ pour F, 85 mg. g⁻¹ pour A5 et 83,54 mg. g⁻¹ pour F5. Dans le domaine où le pH est inférieur à 5, l'adsorption a été différente. Pour les fractions inférieures à 250 µm (A et A5) on a remarqué que la capacité de fixation du sorbant augmente avec l'augmentation du pH de 2 à 5. Pour les fractions supérieures à 250 µm les résultats montrent que la capacité d'adsorption a été maximale à pH 2, puis elle a diminué au pH 3 avant de connaître une nouvelle augmentation au pH

5. Cette différence de comportement peut être due à la différence de composition de chaque fraction (Algue et champignons). Au-delà du pH 5, tous les biosorbants affichent une régression de la quantité adsorbée.

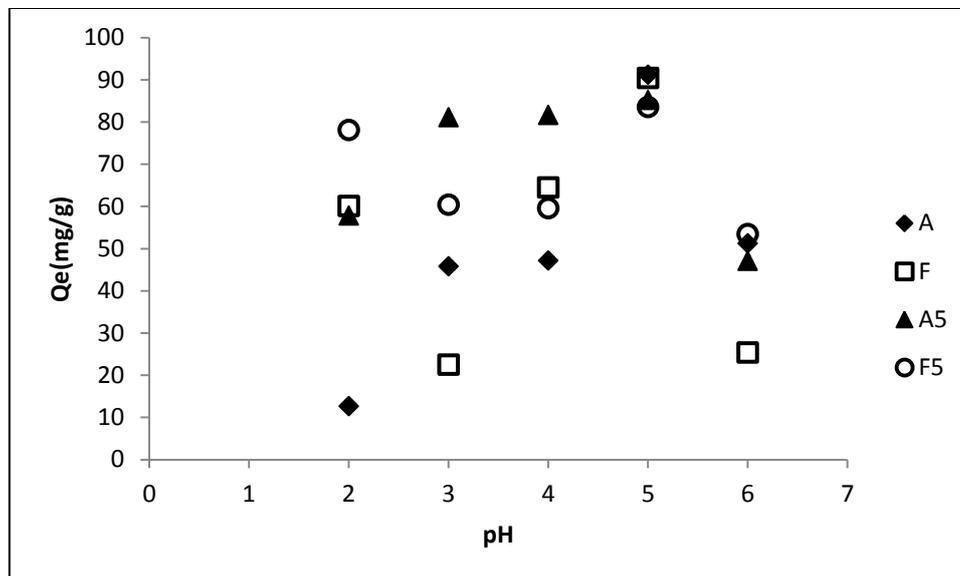


Figure 4.1 : Effet de pH sur la quantité adsorbée de Pb(II) par les quatre matériaux
 A : fraction brute inférieure à 250 μm , F : fraction brute supérieure à 250 μm , A5 :
 fraction modifiée inférieure à 250 μm , F5 : fraction modifiée supérieure à 250 μm .

Tableau 4.1 : Les conditions optimales d'adsorption du plomb par quelques biomatériaux

biomatériau	conditions	référence
<i>A. nodosum</i>	pH=5, T=25°C	FREITAS (2007)
<i>S. wightii</i>	pH = 5	TAMILSELVAN <i>et al</i> (2012)
<i>Padina sp</i>	pH = 5,0, T = 22°C	SHENG <i>et al</i> (2004)
La boue	pH = 5	SASSI (2010)

Le mécanisme d'adsorption des métaux lourds fait intervenir des attractions électrostatiques et une liaison chimique, les deux mécanismes étant expliqués par l'échange d'ions. Par exemple, dans les macroalgues marines brunes, les groupements fonctionnels présents à la surface sont associés aux métaux légers (sodium, potassium, calcium, et magnésium) qui existent en fortes concentrations dans l'eau de mer. La littérature a rapporté que pendant la biosorption des métaux lourds, ces métaux alcalins et alcalino-terreux sont libérés dans la solution et remplacés dans la structure algale par les contaminants. Ce comportement a été clairement illustré dans les études réalisées en utilisant *Pelvetia canaliculata* (algues brunes) comme biosorbant pour Ni(II)

(BHATNAGAR *et al.*, 2012), Cd(II), Pb(II) (HACKBARTH *et al.*, 2014), Cu(II) et Zn(II) (GIRARDI *et al.*, 2014) et *Ulva lactuca* pour Pb(II) (SASSI *et al.*, 2020).

Parmi les principaux groupes fonctionnels présents à la surface des biomatériaux : les carboxyles, les hydroxyles, les groupements sulfoniques et amines. L'adsorption de métaux lourds s'est avérée directement liée à la présence de ces groupements et plus particulièrement aux groupes carboxyliques qui sont les plus abondants, où l'adsorption de métaux provient de la formation de ponts ou de complexes bidentés (DAVIS *et al.*, 2003 ; FOUREST *et* VOLESKY, 1996). D'autres études ont montré qu'à côté des groupements carboxyliques, les groupes sulfoniques sont aussi responsables de la fixation des métaux lourds (GIRARDI *et al.*, 2014 ; HACKBARTH *et al.*, 2014). L'analyse des spectres infrarouges de nos matériaux a confirmé la présence de groupements carboxyliques et de groupes sulfoniques. Alors on suggérerait que ces deux types de groupements fonctionnels jouent un rôle primordial dans le processus d'adsorption du Pb(II) sur nos matériaux.

4.3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes de biosorption représentent la quantité du métal fixé en fonction de la concentration en solution à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$). Elles correspondent au partage à l'équilibre des cations métalliques entre les deux phases liquide et solide (SAKER *et al.*, 2001). Dans les études d'isotherme d'équilibre, des solutions de plomb de 20 mL et de concentrations (allant de 10 à 200 mg. L⁻¹) à pH initial 5 ont été agitées avec nos matériaux (20 mg) dans un bain marie secoueur à 20 °C, 40 °C et 50 °C pour une période de contact de 90 min. Les concentrations à l'équilibre C_e ont été déterminées par l'absorbance des solutions en utilisant un SAA après séparation de l'adsorbant et l'adsorbat par filtration.

Les figures (4.2) et (4.3) montrent les isothermes de biosorption du Pb(II) par nos matériaux à 20 °C, 40 °C et 50 °C. Selon la classification de Giles *et al* (1960), les isothermes d'adsorption du Pb(II) sont de type S pour l'ensemble de nos matériaux et quelle que soit la température. Ce résultat peut être expliqué par l'existence d'une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat.

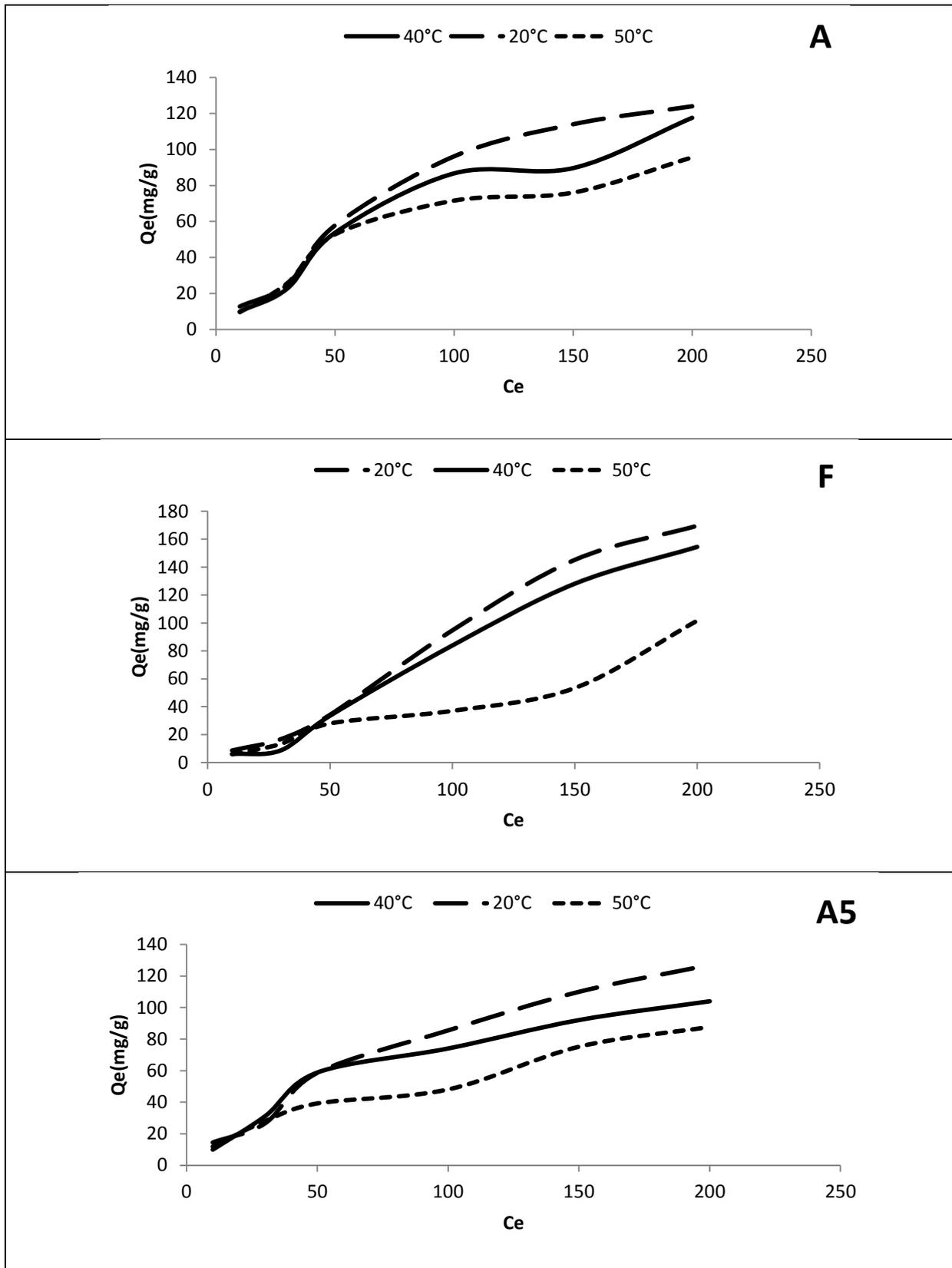


Figure 4.2 : Isothermes d'adsorption du Plomb sur les trois matériaux
 A : fraction brute inférieure à 250 μm , F : fraction brute supérieure à 250 μm , A5 fraction modifiée inférieure à 250 μm

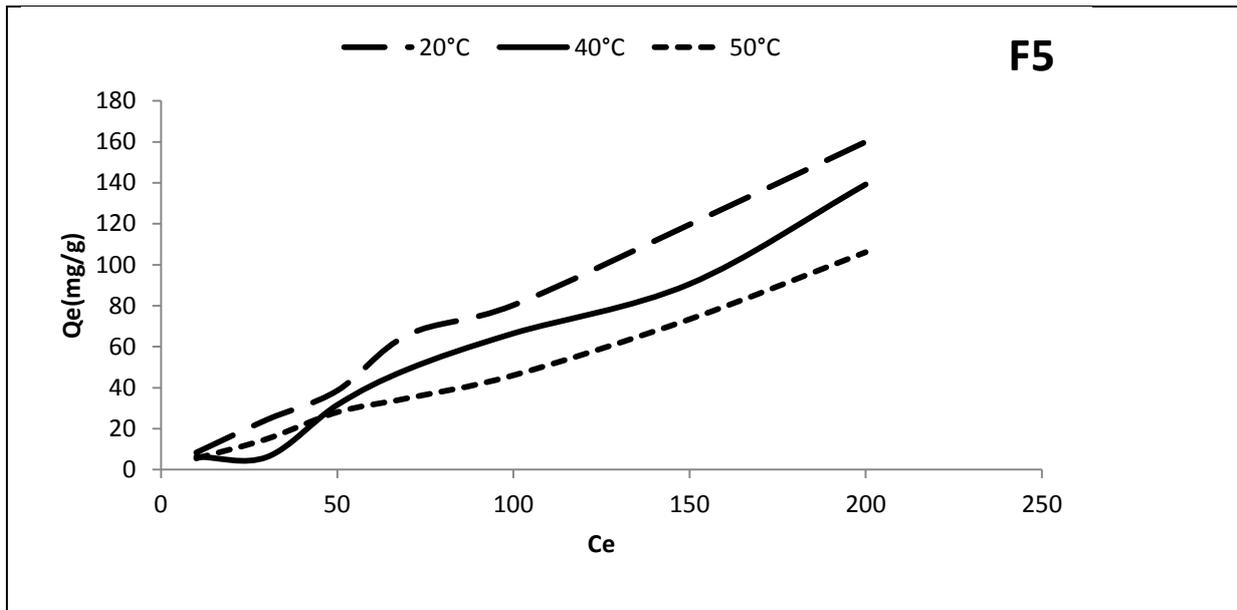


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption du plomb sur la fraction modifiée supérieure à 250µm (F5).

De ces isothermes nous constatons que la capacité de fixation augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre pour atteindre la capacité de fixation maximale (q_{max}) du biosorbant. Les valeurs de q_{max} , sont indiquées dans le tableau (4.2). Dans la gamme de température considérée, les isothermes de toutes les fractions (A, F, A5 et F5) montrent une diminution de la quantité adsorbée lorsque la température augmente. Nous pouvons suggérer qu'à des températures élevées, une détérioration des sites actifs peut se produire à la surface du biosorbant et, par conséquent, une diminution de l'activité de cette surface. Herrero *et al.* (2008), ont rapporté que l'élimination du Cd(II) par l'algue rouge *Mastocarpus stellatus* a été réduite d'environ 50 % lorsque la température augmentait de 15 à 45 °C. Selon cette étude la sensibilité de la biomasse à la température dépend de l'espèce, et dans ce cas, il est possible que 45 °C ait causé des dommages à la biomasse et la perte de sites de sorption. En outre, plusieurs études ont supposé que l'augmentation de la température provoque une augmentation de la solubilité des métaux lourds, ainsi, les forces d'attraction entre la surface de la biomasse et les ions métalliques s'affaiblissent et la sorption diminue (AKSU et KUTSAL, 1991 ; HORSFALL et SPIFF, 2005).

Pour la modification chimique, les résultats montrent en général une diminution des quantités adsorbées à l'équilibre (q_e). La littérature a montré que ce type de traitement ne fournit pas de résultats positifs ou négatifs cohérents. IDDOU *et al.* (2011) ont rapporté une augmentation d'environ 1,5 fois de la capacité de sorption de Pb(II) sur l'algue *Cystoseira stricta* après un traitement acide avec H₂SO₄. D'autre part, GUPTA et

RASTOGI (2008), n'ont rapporté aucune augmentation substantielle de la capacité de biosorption de Cd(II) par la biomasse algale non vivante *Oedogonium sp.* MONTAZER-RAHMATI *et al.* (2011) ont évalué des algues brunes intactes et traitées au HCl (*Cystoseira indica*, *Sargassum glaucescens*, *Nizimuddinina zanardini* et *Padina australis*). En général, ces chercheurs ont démontré que la capacité de sorption de Cd(II), Ni(II) et Pb(II) a augmenté avec le traitement acide, mais dans quelques cas spécifiques, aucune amélioration significative ou même des diminutions ont été enregistrées.

Tableau 4.2 : Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre pour les quatre matériaux

Matériau	Quantité maximale adsorbée à l'équilibre (Q_{max} mg/g)		
	20°C	40°C	50°C
A	124	117,58	95,6
F	169,6	158,48	101,6
A5	127	104	87,76
F5	160	139,2	106,14

Pour la capacité d'adsorption de nos matériaux (tableau 4.2), on constate aussi que les fractions supérieures adsorbent mieux que celles inférieures et les matériaux bruts mieux que les modifiés. Ce résultat peut être confirmé par celui de la surface spécifique où on a trouvé que les fractions supérieures ont des surfaces spécifiques plus grandes que les inférieures et de même pour les matériaux brutes qui dépassent les matériaux modifiés (1,7564 m²/g, 1,4680 m²/g pour A et A5 ; 5,0239 m²/g, 3,4419 m²/g pour respectivement F et F5 respectivement).

En se basant sur les données figurées sur le tableau (4.3), nous pouvons dire que nos matériaux occupent une place acceptable dans ce domaine de biosorption.

Tableau 4.3 : Valeurs de q_{max} (mg/g) de quelques biosorbants

Biosorbant	q_{max} de Pb(II)(mg/g)	Référence
Boue activée	131,6	(WANG <i>et al.</i> , 2006)
Algue : <i>Ulva Lactuca</i>	34,7	(SARI et TUZEN, 2008)
Biomasse Fongique	47,4	(SVECOVA <i>et al.</i> , 2006)
<i>Phamerochae chrysosporium</i>	85,86	(SAY <i>et al.</i> , 2001)
Algue : <i>Oedogonium</i>	144,92	(GUPTA et RASTOGI, 2008)
Rafle de raisin	49,88	(MARTINEZ <i>et al.</i> , 2006)
Boue de laiterie	148,6	(SASSI, 2010)
Fraction inférieure à 250µm	169,7	notre étude
Fraction supérieure à 250µm	127	notre étude

4.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface de l'adsorbant, et peuvent également être utilisées pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse (SENTURK, 2010). La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser les données expérimentales, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption à savoir Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson. Les paramètres obtenus par la modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du Pb(II) par les différents biosorbants sont résumés dans les Tableaux (4.4) et (4.5).

En comparant les résultats présentés dans les deux tableaux ci-dessous, on peut voir que l'isotherme de sorption de Langmuir peut décrire de manière précise l'adsorption du plomb sur la biomasse de la fraction brute inférieure à 250 μ m ($R^2 > 0.92$). Auparavant, une adaptation satisfaisante du modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption du plomb a été obtenue sur l'algue *Spirogyra* (GUPTA et RASTOGI, 2008). En revanche, ces divers résultats indiquent que le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur pour le reste des biosorbants (F, A5 et F5), comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination R^2 est en effet $> 0,87$. Nous pouvons dire que les expériences d'adsorption du Pb(II) sur ces supports obéissent plus au modèle de Freundlich qu'à celui de Langmuir. Ce résultat vient en accord avec les travaux de Ezeonuegbu *et al.*, (2021) qui ont essayé d'éliminer le Pb(II) et le Ni (II) d'une eau usée non traitée en utilisant la bagasse de la canne à sucre. Les valeurs du coefficient n sont empiriques, elles sont considérées comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Pour les isothermes d'adsorption de nos supports, la variabilité des valeurs de n obtenues (de 0.8 à 1.91) peut refléter différentes distributions des sites d'adsorption et ainsi différents processus mis en jeu dans la rétention des cations métalliques (Coquet, 2002 ; Weber, 2001).

Tableau 4.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb (II) sur les matériaux bruts

Modèle	Paramètres	Adsorbants					
		A			F		
		20 °C	40 °C	50 °C	20 °C	40 °C	50 °C
Freundlich	K_F	5,43	3,41	4,26	1,02	0,41	1,49
	n	1,49	1,35	1,55	0,92	0,8	1,26
	R^2	0,92	0,92	0,91	0,93	0,87	0,84
	$ERM\%$	19,04	30,26	29,71	28,92	44,1	30,99
Langmuir	$Q_{exp}(mg\ g^{-1})$	124	117,58	95,60	169,60	154,48	101,6
	$Q_{max}(mg\ g^{-1})$	109,89	175,44	172,41	158,73	103,09	147,06
	$K_L(mg\ g^{-1})$	0,035	0,012	0,011	0,01	0,009	0,006
	R^2	0,92	0,97	0,98	0,92	0,79	0,94
	$ERM\%$	18,06	28,06	25,08	38,24	58,68	28,03
D-R	$q_m(mg\ g^{-1})$	75,71	69,83	63,98	72,65	63,26	45,33
	K_D	5,24	9,18	8,83	14,15	20,12	19,85
	$E(KJ\ mol^{-1})$	0,31	0,23	0,2	0,19	0,16	0,2
	R^2	0,64	0,71	0,81	0,53	0,51	0,66
	$ERM\%$	49,73	44,47	29,91	84,02	96,8	47,42
Redlich-Peterson	$M(mg/g)$	270,48	131,87	16262,19	244,30	4638,73	4072,71
	β	1,00	0,739	0,839	0,328	0,357	0,705
	K_{RP}	0,0061	0,02	3,66E-07	0,017	0,0002	0,0002
	R^2	0,99	0,991	0,998	0,997	0,995	0,98
	$ERM\%$	6,93	20,22	4,63	21,99	16,62	10,80

Tableau 4.5 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb(II) sur les matériaux modifiés

Modèle	Paramètres	Adsorbants					
		A5			F5		
		20 °C	40°C	50 °C	20 °C	40 °C	50 °C
Freundlich	K_{F^*}	7,63	2,10	6,05	1,5	0,47	0,8
	n	1,72	1,2	1,91	1,02	0,88	1,04
	R^2	0,94	0,89	0,98	0,99	0,81	0,99
	$ERM\%$	14,95	20,82	8,49	6,59	47,87	6,65
Langmuir	$Q_{exp}(mg\ g^{-1})$	136,5	104	87,76	160	139,2	106,14
	$Q_{max}(mg\ g^{-1})$	86,96	344,83	71,94	2000	59,17	344,83
	$K_L(mg\ g^{-1})$	0,07	0,006	0,048	0,001	0,016	0,002
	R^2	0,88	0,97	0,98	0,99	0,56	0,99
	$ERM\%$	29,82	30,00	14,28	7,21	66,51	8,19
D-R	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	73,55	76,06	53,28	74,60	48,47	45,73
	K_D	2,91	24,08	5,34	15,52	17,32	18,61
	$E(KJ\ mol^{-1})$	0,41	0,14	0,3	0,18	0,17	0,2
	R^2	0,61	0,93	0,72	0,70	0,42	0,68
	$ERM\%$	45,75	21,28	30,55	46,83	97,22	45,56
Redlich-Peterson	$M(mg/g)$	375,11	135,45	114,19	185,73	174,38	116591
	β	1,00	0,86	1,00	0,463	0,972	0,919
	K_{RP}	0,007	0,02	0,02	0,019	0,016	4,43E-05
	R^2	0,99	0,99	0,996	0,98	0,991	0,991
	$ERM\%$	12,01	7,33	5,82	22,79	30,00	31,37

Les résultats de l'application du modèle D-R sur les données expérimentales de sorption du Pb(II) sur nos biosorbants sont résumés dans les tableaux (4.4) et (4.5). Dans le cas présent, les valeurs de E oscillent entre 0,14 et 0.41 kJ/mol (<8 kJ/mol) à toutes les températures pour l'ensemble des biosorbants, ce qui indique que l'adsorption du Pb(II) sur la farine de notre lichen peut être considérée comme une adsorption physique. La quantité adsorbée de Pb(II) est clairement sous-estimée par l'isotherme D-R.

Le modèle Redlich-Peterson est souvent utilisé pour prédire les données d'équilibre impliquées dans l'adsorption de métaux lourds. A partir des valeurs du coefficient de détermination (>0,98) et les erreurs relatives moyennes (<23%) qui sont présentées sur les tableaux (4.4) et (4.5), nous pouvons affirmer que l'équation de Redlich-Peterson décrit mieux les isothermes d'adsorption de Pb (II) par nos matériaux. Pour exprimer l'effet de la température sur l'évolution de la constante d'équilibre, nous avons examiné le paramètre K_{RP} . Ce dernier, qui traduit en réalité la capacité de fixation, diminue avec l'augmentation de la température d'adsorption. La même évolution a été observée avec les isothermes expérimentales.

4.3.5. Cinétique d'adsorption

L'équilibre entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse de diffusion des constituants dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. La biosorption est un processus passif et indépendant du métabolisme. En général, l'adsorption des métaux lourds à partir d'une solution aqueuse par des biomatériaux est relativement rapide. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de divers facteurs, mais les valeurs typiques rapportées dans les études sur le terrain sont d'environ 2 h (**CECHINEL *et al.*, 2016 ; ARECO *et al.*, 2012 ; MONTAZER-RAHMATI *et al.*, 2011 ; MURPHY *et al.*, 2008**). De nombreuses autres études ont rapporté des temps encore plus faibles (1 h) pour la séquestration de Zn, Cr(III), Cu(II), Cd(II), Co(II) et Pb(II) (**IBRAHIM, 2011 ; VILAR *et al.*, 2008, 2007**).

Dans les tests de cinétique, 600 ml de solution de Pb(II) à 50 mg. L⁻¹ sont mélangés à 300 mg de biomasse de chaque matériau durant 2 h à 20 °C, pH 5 et à 200 tr/min. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers, ils sont filtrés puis analysés. L'évolution de la quantité adsorbée du Pb(II) en fonction du temps est illustrée dans la figure (4.4).

La cinétique d'adsorption du Pb(II) sur les matériaux utilisés présente presque le même aspect, caractérisé par sa forte adsorption dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Ce comportement peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que les sites restants après un certain temps (YANEVA et KOUMANOUA, 2006). Ce résultat vient en accord avec les travaux d'HE et CHEN (2014) qui ont rapporté que l'adsorption du métal a lieu dans les premières minutes, suivie d'un processus d'adsorption relativement lent. Les résultats montrent que les matériaux modifiés atteignent l'état d'équilibre plus rapidement (dans 30 min) que les matériaux bruts.

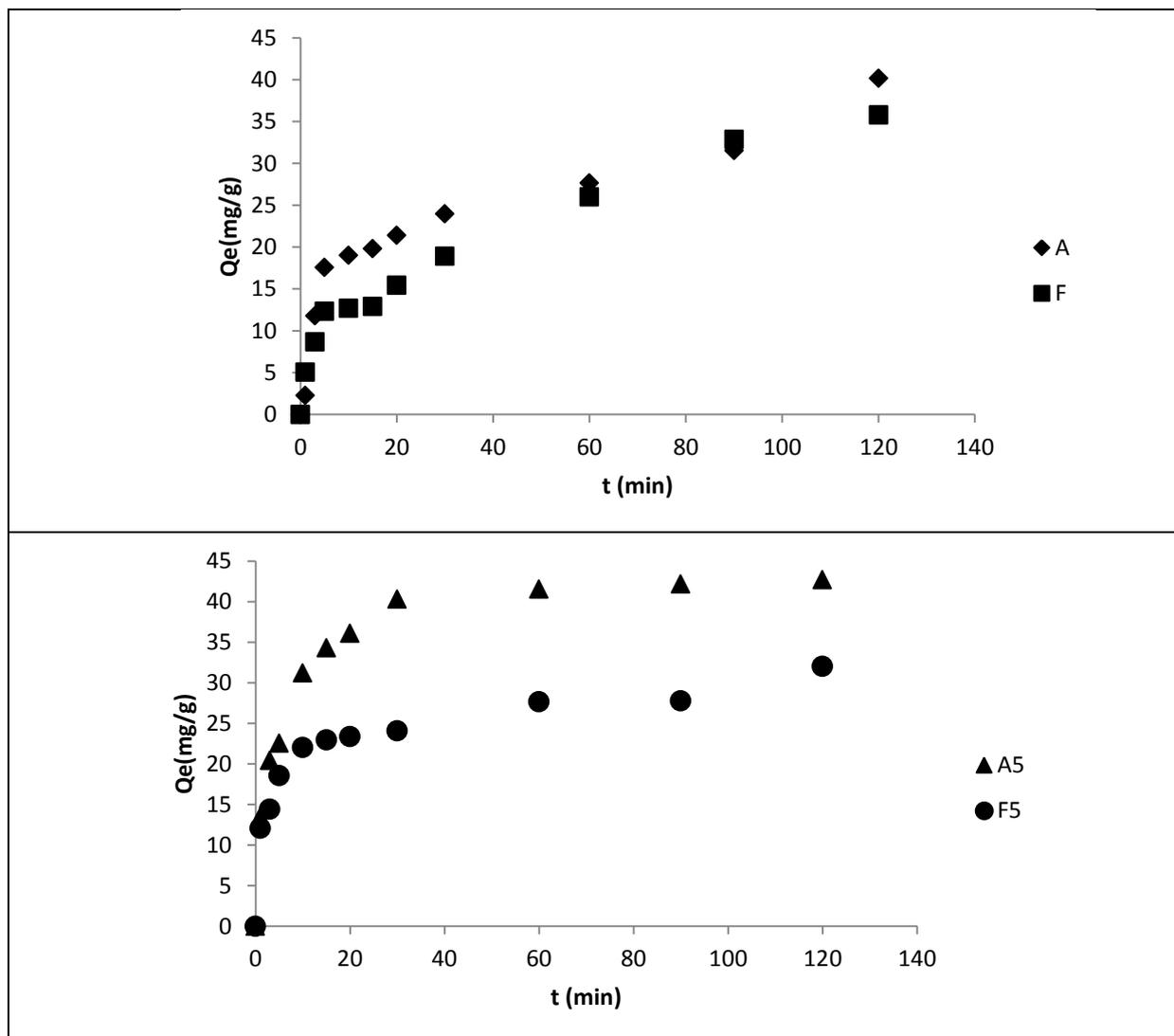


Figure 4.4 : La cinétique d'adsorption des ions de plomb sur les matériaux étudiés

L'application de modèles mathématiques de cinétique (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire) sur nos résultats a permis de prédire le mécanisme d'adsorption du Pb(II) sur les différents matériaux

utilisés. Les paramètres de linéarisation déterminés à partir des courbes des trois modèles sont résumés dans le tableau (4.6).

Des coefficients de détermination R^2 élevés ($\geq 0,95$) et une erreur relative moyenne ($ERM \%$) faible (ne dépasse pas 25%) montrent que l'adsorption du Pb(II) suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre pour l'ensemble des biosorbants. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter (HO & MCKAY, 1999). La littérature rapporte que le modèle pseudo-second ordre fournit des ajustements de très haute qualité pour l'adsorption des métaux lourds sur des algues et des champignons (ARECO *et al.*, 2012 ; HERRERO *et al.*, 2008 ; ROZMAN *et al.*, 2020). En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h (mg/g/min) (2,76, 11,89, 1,93 et 6,04 pour A, A5, F et F5 respectivement), la fraction inférieure à 250 μm adsorbe plus rapidement le plomb que la fraction supérieure à 250 μm et les matériaux bruts plus lentement que les matériaux modifiés. Ce résultat s'expliquerait par la conjugaison d'un certain nombre de paramètres physicochimiques, tels que la dimension des particules, la taille des pores dans la rétention de cet élément sur nos biosorbants.

Tableau 4.6 : les paramètres de la cinétique d'adsorption du Pb (II) sur les différents matériaux

Modèle cinétique	Paramètres	Adsorbants			
		A	F	A5	F5
Pseudo-premier-ordre	$Q_{e\text{exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	40,152	35,78	42,7	32,0302
	$Q_{e\text{cal}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	27,128	30,97	19,53	14,27
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0135	0,0237	0,0445	0,0163
	R^2	0,87	0,95	0,92	0,82
	$ERM \%$	68,48	56,6	77,44	86,42
Pseudo-second-ordre	$Q_{e\text{exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	40,152	35,78	42,7	32,032
	$Q_{e\text{cal}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	40	39,22	44,05	31,45
	$K_2 \text{ g(mg min)}^{-1}$	0,00172	0,00125	0,00612	0,00610
	$h \text{ (mg/g/min)}$	2,76	1,93	11,89	6,04
	R^2	0,96	0,95	0,999	0,99
	$ERM \%$	17,12	24,53	5,82	13,86
diffusion intraparticulaire	$k_p \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}\text{)}$	1,89	2,842	3,86	1,196
	$C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	13,057	2,91	19,07	18,104
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,97
	$ERM \%$	61,96	8,37	21,53	12,55

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou aussi appelé le modèle de Weber et Morris sera maintenant utilisé pour adapter les données. Le tableau (4.6) montre les résultats des paramètres du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire. Un coefficient de détermination $R^2 > 0,97$, confirme la validité de ce modèle. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire, k_p , l'ordonnée à l'origine, C , représente l'épaisseur de la couche limite. Leurs valeurs montrent que la diffusion intraparticulaire n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse ($C > 0$). D'autres mécanismes, à l'instar de la diffusion externe, l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels de la biomasse du lichen et le plomb dans la solution, pourraient intervenir. Ces valeurs indiquent aussi que l'attaque acide a augmenté l'épaisseur de la couche limite ($19,07 \text{ mg.g}^{-1}$ contre $13,057 \text{ mg.g}^{-1}$ pour A5 et A ; $18,104 \text{ mg.g}^{-1}$ contre $2,91 \text{ mg.g}^{-1}$ pour F5 et F).

4.3.6. Grandeurs thermodynamiques

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable pour la détermination de la nature du processus de rétention. Ces paramètres qui sont la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°), et l'entropie (ΔS°) sont obtenus par les équations (1.14) et (1.15). Le traçage des droites $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pentes des droites), et de ΔS° (ordonnées à l'origine). Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différents biosorbants sont présentées dans le tableau (4.7).

Tableau 4.7 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Pb (II).

Biosorbants	$\Delta H^\circ (\text{kJ/K.mol})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ/K.mol})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ/mol})$			R^2
			293°k	313°k	323°k	
Brut fraction < 250µm	- 31,33	- 0,1	- 1,82	0,19	1,19	0,98
Brut fraction > 250µm	- 33,56	- 0,108	- 1,91	0,25	1,33	0,69
Modifié fraction < 250µm	- 13,69	- 0,045	- 0,41	0,49	0,95	0,95
Modifié fraction > 250µm	- 18,38	- 0,06	- 0,72	0,48	1,08	0,99

Les données thermodynamiques obtenues de l'adsorption de Pb(II) sur nos biosorbants sont assez fiables, car les coefficients de détermination sont convenables ($> 0,95$ à l'exception de F). D'après ces résultats, les valeurs négatives de ΔH dévoilent le caractère exothermique de l'adsorption du Pb(II) sur l'ensemble des biosorbants, alors

que les valeurs négatives de ΔS indiquent la diminution du désordre à l'interface solution/solide au cours du processus de biosorption. Les valeurs négatives de ΔG révèlent que le processus de biosorption du Pb(II) est spontané, tandis que les valeurs positives indiquent la non spontanéité du processus de physisorption. La valeur de ΔG augmente avec la température, indiquant que la spontanéité de l'adsorption est inversement proportionnelle à la température.

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés de biosorption de Pb(II) par la farine de *Pseudevernia furfuracea* L brute et modifiée ont été étudiées. Le maximum d'élimination de ce métal est obtenu pour un pH de 5. Les capacités maximales de fixation sont 124 mg/g pour A, 169,6 mg/g pour F, 127 mg/g pour A5 et 160 mg/g pour F5 à 20°C. L'augmentation de la température provoque une diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre.

Le traitement acide a influencé négativement sur l'adsorption du plomb où on a constaté une diminution des quantités adsorbées à l'équilibre par les matériaux modifiés.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire. L'étude cinétique montre que la fixation de ce polluant suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intraparticulaire contribue également, mais elle n'est pas la seule étape qui contrôle la vitesse.

Les isothermes sont de type S selon la classification de Giles *et al.* Leur étude révèle le caractère exothermique de cette biosorption. Les données expérimentales suivent bien les modèles de Freundlich pour la majorité des matériaux à l'exception de la fraction A qui suit le modèle de Langmuir.

Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature exothermique et spontané du processus de fixation de plomb (II). La rétention de ce métal lourd sur nos biosorbants aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

Références bibliographiques**A**

Areco, M. M., Hanela, S., Duran, J., & dos Santos Afonso, M. (2012). Biosorption of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. *Journal of hazardous materials*, 213, 123-132.

Aksu, Z., & Kutsal, T. (1991). A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water by using *C. vulgaris*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 52(1), 109-118.

B

Bhatnagar, A., Vilar, V. J., Ferreira, C., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2012). Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). *Chemical Engineering Journal*, 193, 256-266.

C

Cechinel, M.A.P., Mayer, D.A., Pozdniakova, T.A., Mazur, L.P., Boaventura, R.A.R., de Souza, A.A.U., de Souza, S.M.A.G.U., Vilar, V.J.P., 2016. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macroalgae as natural cation-exchangers. *Chem. Eng. J.* 286, 1-15.

Chakravarty, S., Pimple, S., Chaturvedi, H. T., Singh, S., & Gupta, K. K. (2008). Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 159(2-3), 396-403.

Charrier Jansson, M. (1996). Biosorption d'ions métalliques (uranium et vanadium) sur chitosane (Doctoral dissertation, Montpellier 2).

D

Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37(18), 4311-4330.

Dibenedetto, M. (1997). Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds, 5.

E

Ezeonuegbu, B. A., Machido, D. A., Whong, C. M., Japhet, W. S., Alexiou, A., Elazab, S. T., ... & Batiha, G. E. S. (2021). Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. *Biotechnology Reports*, 30, e00614.

G

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.

Girardi, F., Hackbarth, F. V., De Souza, S. M. G. U., De Souza, A. A. U., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2014). Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 247, 320-329.

Gupta, V. K., & Rastogi, A. (2008). Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—a comparative study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64(2), 170-178.

H

Hackbarth, F. V., Girardi, F., de Souza, S. M. G. U., de Souza, A. A. U., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2014). Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 242, 294-305.

He, J.S., Chen, J.P., 2014. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresour. Technol.* 160, 67-78.

Herrero, R., Lodeiro, P., Rojo, R., Ciorba, A., Rodríguez, P., & de Vicente, M. E. S. (2008). The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource technology*, 99(10), 4138-4146.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

Horsfall Jnr, M., & Spiff, A. I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(2), 43-50.

I

Ibrahim, W.M., 2011. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *J. Hazard. Mater.* 192 (3), 1827-1835.

Iddou, A., Youcef, M. H., Aziz, A., & Ouali, M. S. (2011). Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15(1), 83-88.

Inglezakis VJ, Loizidou MD, Grigoropoulou HP (2003). Ion exchange of Pb(2+), Cu(2+), Fe(3+), and Cr(3+) on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *J Colloid Interface Sci.* 261(1), 49-54.

Iqbal, M., Saeed, A., & Akhtar, N. (2002). Petiolar felt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water. *Bioresource Technology*, 81(2), 151-153.

J

Jiang, Y., Pang, H., & Liao, B. (2009). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 1-9.

K

Kaewsarn, P. (2002). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere*, 47(10), 1081-1085.

Keyhani, J., Keyhani, E., Einollahi, N., Minai-Tehrani, D., & Zarchipour, S. (2003). Heterogeneous inhibition of horseradish peroxidase activity by cadmium. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1621(2), 140-148.

M

- Mani, U., Prasad, A. K., Kumar, V. S., Lal, K., Kanojia, R. K., Chaudhari, B. P., & Murthy, R. C. (2007). Effect of fly ash inhalation on biochemical and histomorphological changes in rat liver. *Ecotoxicology and environmental safety*, 68(1), 126-133.
- Martinez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., & Poch, J. (2006). Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 203-211.
- Montazer-Rahmati, M.M., Rabbani, P., Abdolali, A., Keshtkar, A.R., 2011. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *J. Hazard. Mater.* 185 (1), 401-407.
- Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., 2008. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere* 70 (6), 1128-1134.

P

- Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., & Veglio, F. (2003). Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water research*, 37(3), 627-633.

Q

- Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H., & Tavares, T. (2009). Removal of Cd (II), Cr (VI), Fe (III) and Ni (II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin. *Chemical engineering journal*, 149(1-3), 319-324.

R

- Rozman, U., Kalčíková, G., Marolt, G., Skalar, T., & Gotvajn, A. Ž. (2020). Potential of waste fungal biomass for lead and cadmium removal: Characterization, biosorption kinetic and isotherm studies. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100742.

S

- Sari, A., & Tuzen, M. (2008). Biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 302-308.
- SASSI, S., RAIS, S., & SASSI, M. (2020). Biosorption Of Pb (II) From Aqueous Solution Using Green Alga (*Ulva lactuca*) Biomass. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 6(12), 3642-3648.
- Say, R., Denizli, A., & Arica, M. Y. (2001). Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource technology*, 76(1), 67-70.
- Şeker, A., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Yılmaz, S., Demirel, Z., & Dalay, M. C. (2008). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 973-980.
- Senturk, H. B., Ozdes, D., & Duran, C. (2010). Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, 252(1-3), 81-87.
- Sposito, G. (1981). Trace metals in contaminated waters. *Environmental science & technology*, 15(4), 396-403.
- Strömberg, T. (1980). The effect of dissolved copper on the increase in length of four species of intertidal fucoid algae. *Marine Environmental Research*, 3(1), 5-13.
- Svecova, L., Spanelova, M., Kubal, M., & Guibal, E. (2006). Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. *Separation and purification Technology*, 52(1), 142-153.
- Świergosz-Kowalewska, R., Bednarska, A., & Kafel, A. (2006). Glutathione levels and enzyme activity in the tissues of bank vole *Clethrionomys glareolus* chronically exposed to a mixture of metal contaminants. *Chemosphere*, 65(6), 963-974.

T

Tamás, L., Dudíková, J., Ďurčková, K., Huttová, J., Mistrík, I., & Zelinová, V. (2008). The impact of heavy metals on the activity of some enzymes along the barley root. *Environmental and Experimental Botany*, 62(1), 86-91.

V

Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., 2007. Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: kinetics and equilibrium. *J. Hazard. Mater.* 149 (3), 643-649.

Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., 2008. Kinetics modelling of biosorption by algal biomass from binary metal solutions using batch contactors. *Biochem. Eng. J.* 38 (3), 319-325.

W

Wang, X. J., Xia, S. Q., Ling, C. H. E. N., Zhao, J. F., Chovelon, J. M., & Nicole, J. R. (2006). Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge. *Journal of environmental sciences*, 18(5), 840-844.

Wang, X., Chen, L., Xia, S., Zhao, J., Chovelon, J. M., & Renault, N. J. (2006). Biosorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions by dried activated sludge. *Minerals engineering*, 19(9), 968-971.

Y

Yaneva, Z., & Koumanova, B. (2006). Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 293(2), 303-311.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les dernières décennies ont été marquées par une réévaluation de la question de la pollution environnementale, sous tous ses aspects, tant au niveau régional qu'international. L'accumulation progressive des polluants organiques et inorganiques dans les eaux naturelles - qui est principalement due au développement et à l'extension des technologies chimiques, à l'explosion démographique et l'expansion des zones urbaines - a augmenté les impacts négatifs sur les ressources en eau, en particulier dans les régions où les ressources naturelles sont limitées. Actuellement, l'utilisation et la réutilisation de l'eau sont devenues une préoccupation majeure. Le traitement est devenu donc une priorité. Les procédés chimiques existant ne sont pas économiques pour traiter de grands volumes d'eau contenant des polluants à faibles concentrations. La biosorption constitue un nouveau procédé de traitement biologique efficace et bon marché.

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'adsorption des polluants organiques et inorganiques en phase aqueuse sur un support naturel : la biomasse morte du lichen *Pseudevernia furfuracea* L. Quatre matériaux ont été utilisés dont deux bruts et deux modifiés par une attaque acide (A : fraction brute inférieure à 250 μm , F : fraction brute supérieure à 250 μm , A5 : fraction modifiée inférieure à 250 μm , F5 : fraction modifiée supérieure à 250 μm).

La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les fractions supérieures et inférieures ont des structures différentes grenailleuse pour la fraction inférieure et filamenteuse pour la fraction supérieure. Cette divergence dans la structure est probablement due à la nature de chaque fraction, car le lichen est une forme de symbiose entre algue et champignon.

La caractérisation du biosorbant révèle son origine organique (un taux élevé en carbone et oxygène). Nos biosorbants présentent aussi des surfaces spécifiques acceptables qui varient entre 1,4 m^2/g pour la fraction inférieure à 250 μm et 5 m^2/g pour la fraction supérieure à 250 μm avec un effet négatif de la modification sur ce paramètre. La composition chimique montre une forte teneur en calcium. La spectroscopie infrarouge permet d'identifier des sites responsables de la fixation des polluants étudiés comme les groupements carboxyliques et amines. Le point de charge

nulle a été déterminé et les résultats révèlent qu'il varie entre 4 et 5,2 pour les quatre matériaux.

Notre étude montre que nos matériaux ont la capacité d'éliminer un colorant utilisé en industrie textile, le BEZACRYL rouge GRL 180. En effet, le maximum de décoloration est obtenu à un pH basique « 9 » en utilisant un rapport solide/liquide de 0.5. Les maximums d'adsorption sont obtenus à une température de 50 °C (177,71 mg/g pour F et 168,09 mg/g pour A).

Les propriétés de biosorption du Pb(II) sur l'ensemble des biosorbants ont été étudiées. Le maximum d'élimination de ce métal est obtenu pour un pH 5. Les capacités maximales respectives de fixation à 20 °C sont 124 ; 169,6 ; 127 et 160 mg/g pour A, F, A5 et F5.

La littérature rapporte que la biomasse morte des lichens adsorbe mieux que celle vivante. On peut rajouter et à la lumière de ces résultats que la fraction supérieure à 250 µm (majoritairement champignons) adsorbe mieux que la fraction inférieure à 250 µm (majoritairement algue).

Les isothermes d'adsorption de l'élimination du RED 180 par la farine de notre lichen sont de type L, alors qu'elles sont de type S pour le Pb(II) - d'après la classification de Giles *et al.* Les données expérimentales d'adsorption du colorant RED 180 sont bien interprétées par le modèle de Freundlich ($R^2 > 0,91$), celles du Pb(II) ont été bien décrites le même modèle pour F, A5 et F5 ($R^2 > 0,87$), à l'exception de A pour laquelle Langmuir est le modèle le mieux adapté ($R^2 > 0,91$). Le processus d'adsorption de ces polluants par cette biomasse est de nature physique, selon la valeur d'énergie d'adsorption calculée par l'équation de D-R. Cette valeur a été trouvée inférieure à 1,1 kJ/mol pour la totalité des biosorbants et pour les deux polluants. Une autre piste d'investigation nous a ramené à recourir à l'équation de Redlich-Petersen, un modèle mathématique à trois paramètres qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces derniers décrivent de façon convenable les isothermes d'adsorption de nos polluants ($R^2 > 0,93$).

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption du colorant BEZACRYL rouge GRL 180 et de Pb(II), trois modèles cinétiques ont été mis à contribution : les modèles de pseudo-premier-ordre, pseudo-

second-ordre et de diffusion intra-particulaire. L'étude cinétique montre que la fixation des deux polluants suit parfaitement le modèle de pseudo- second-ordre. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intra-particulaire contribue également dans ce processus, mais elle n'est pas l'étape limitante de la vitesse.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption a montré que le processus de sorption du RED 180 sur les trois supports (A, F et A5) est endothermique, favorisé par l'augmentation de la température, tandis qu'il est exothermique pour A5 et l'adsorption du Pb(II) sur l'ensemble des biosorbants. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs affirment la spontanéité du processus d'adsorption des deux polluants. Pour le Pb (II), cette valeur augmente avec la température, indiquant que la nature spontanée de l'adsorption est inversement proportionnelle à la température.

Au final, Cette étude est une tentative réussie afin de tester un produit de la biodiversité « la farine de *Pseudevernea furfuracea* L » comme solide adsorbant naturel, en vue de sa valorisation dans le domaine de dépollution des eaux. D'autres modifications peuvent apporter des résultats motivants telles que la modification basique ou physique (la température). Cette piste de recherche sera retenue comme perspective. L'élargissement de l'étude à d'autres espèces de lichens sera aussi un axe de recherche promoteur.

Annexes

Annexe A

Application des modèles des isothermes sur l'adsorption du RED180 par les fractions brutes

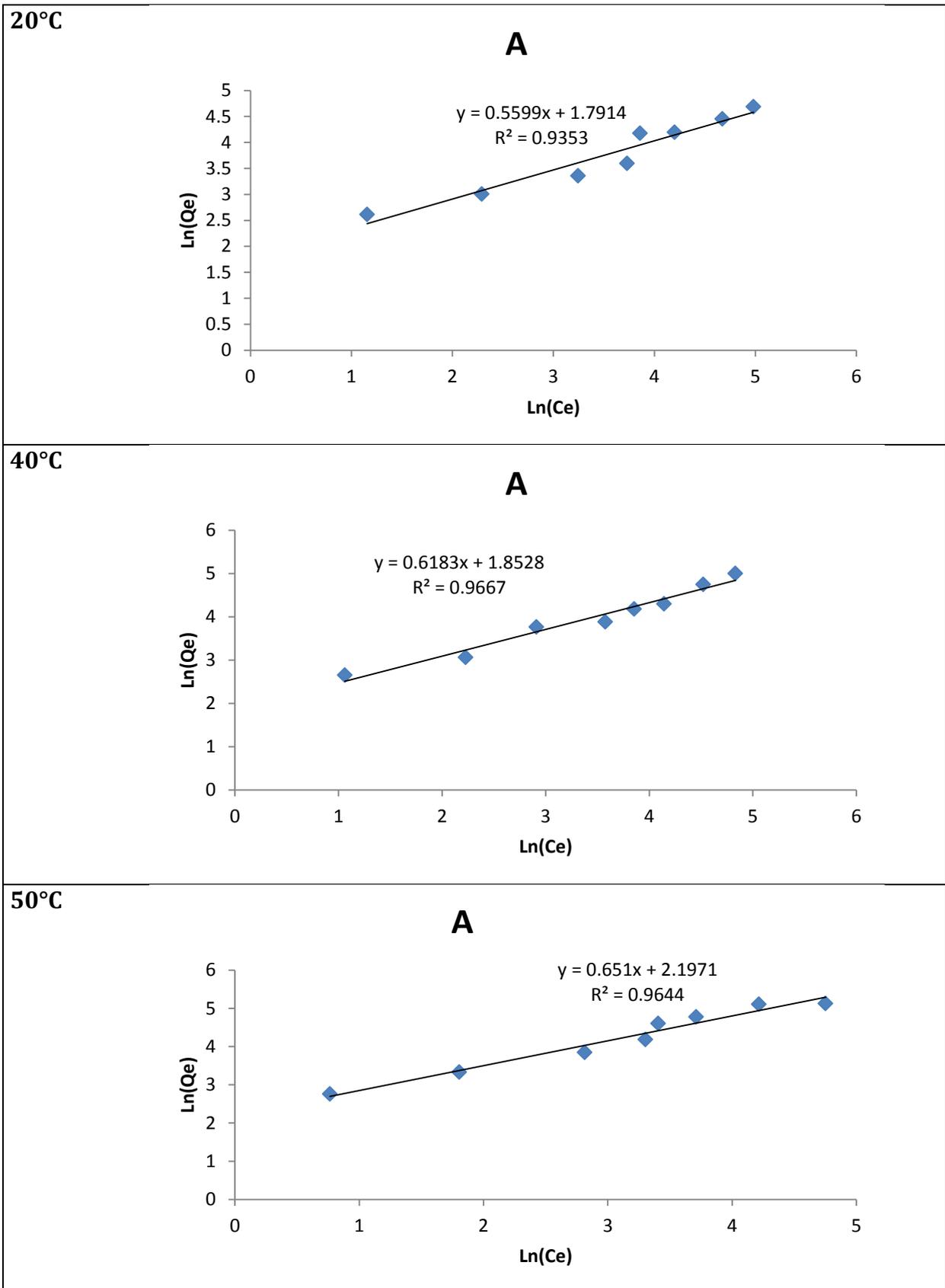


Figure A. 01 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute inférieure à 250 μm .

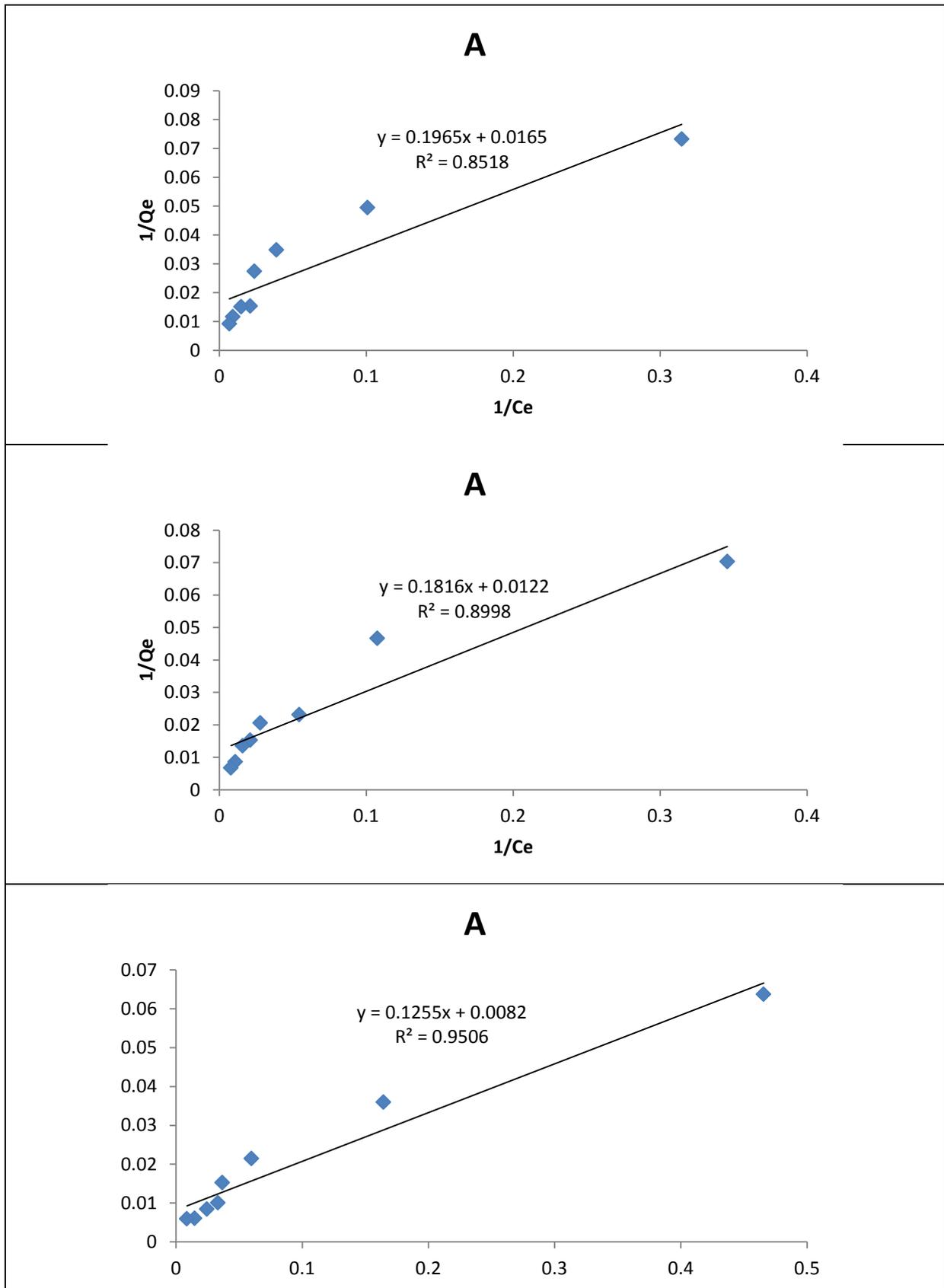


Figure A. 02 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute inférieure à 250 μ m.

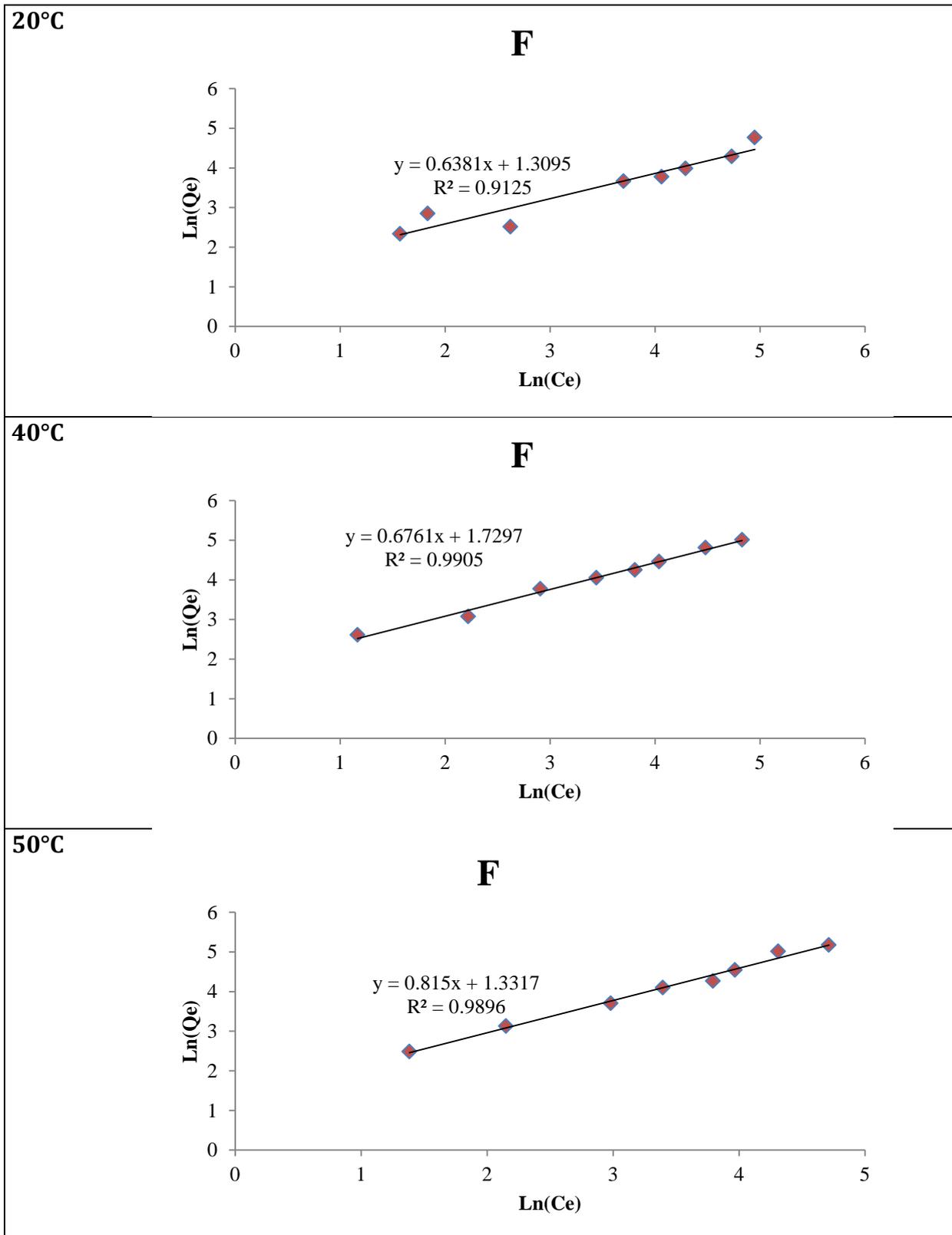


Figure A. 03: Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute supérieure à 250 μ m.

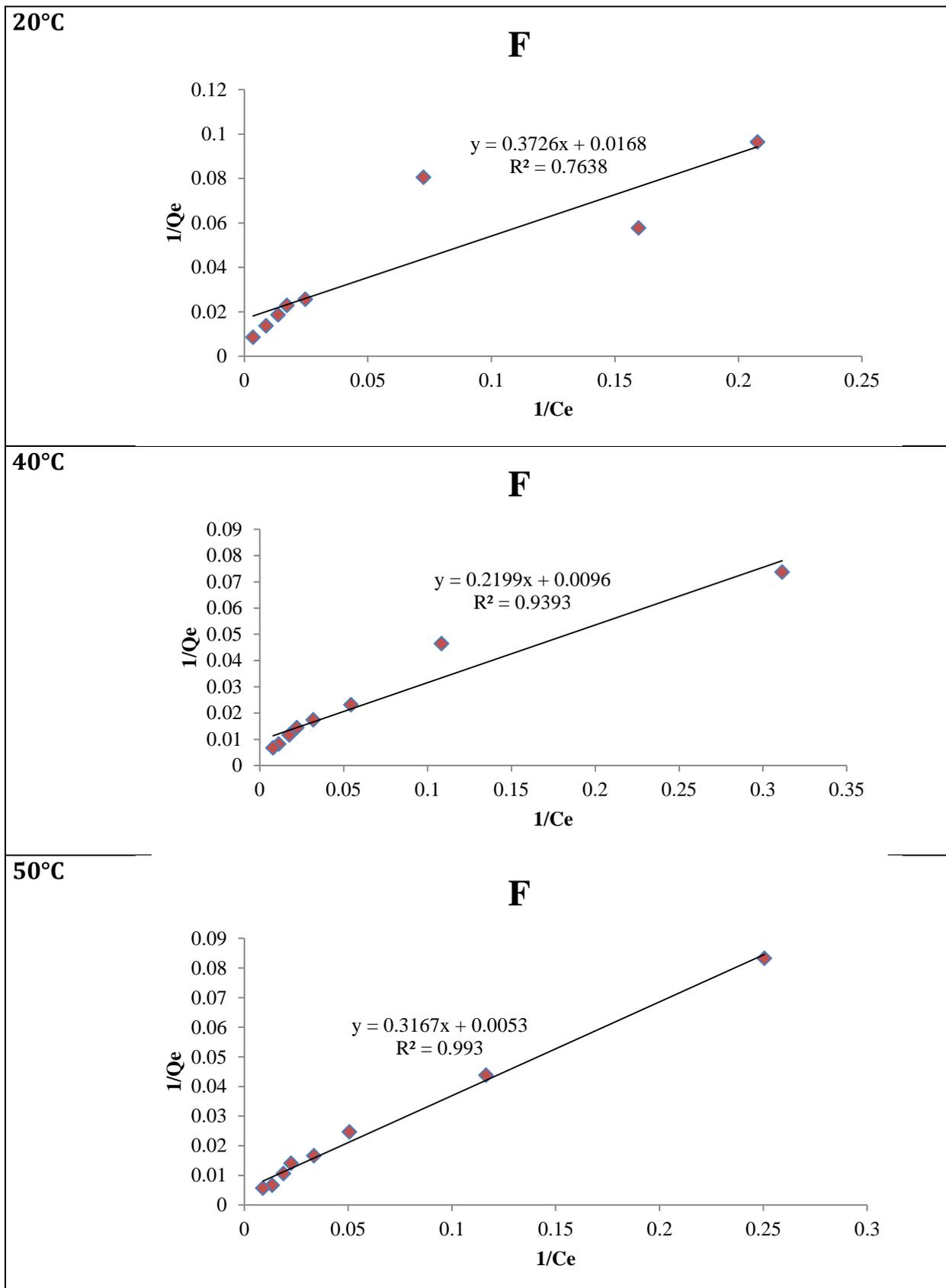


Figure A. 04 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute supérieure à 250 μ m.

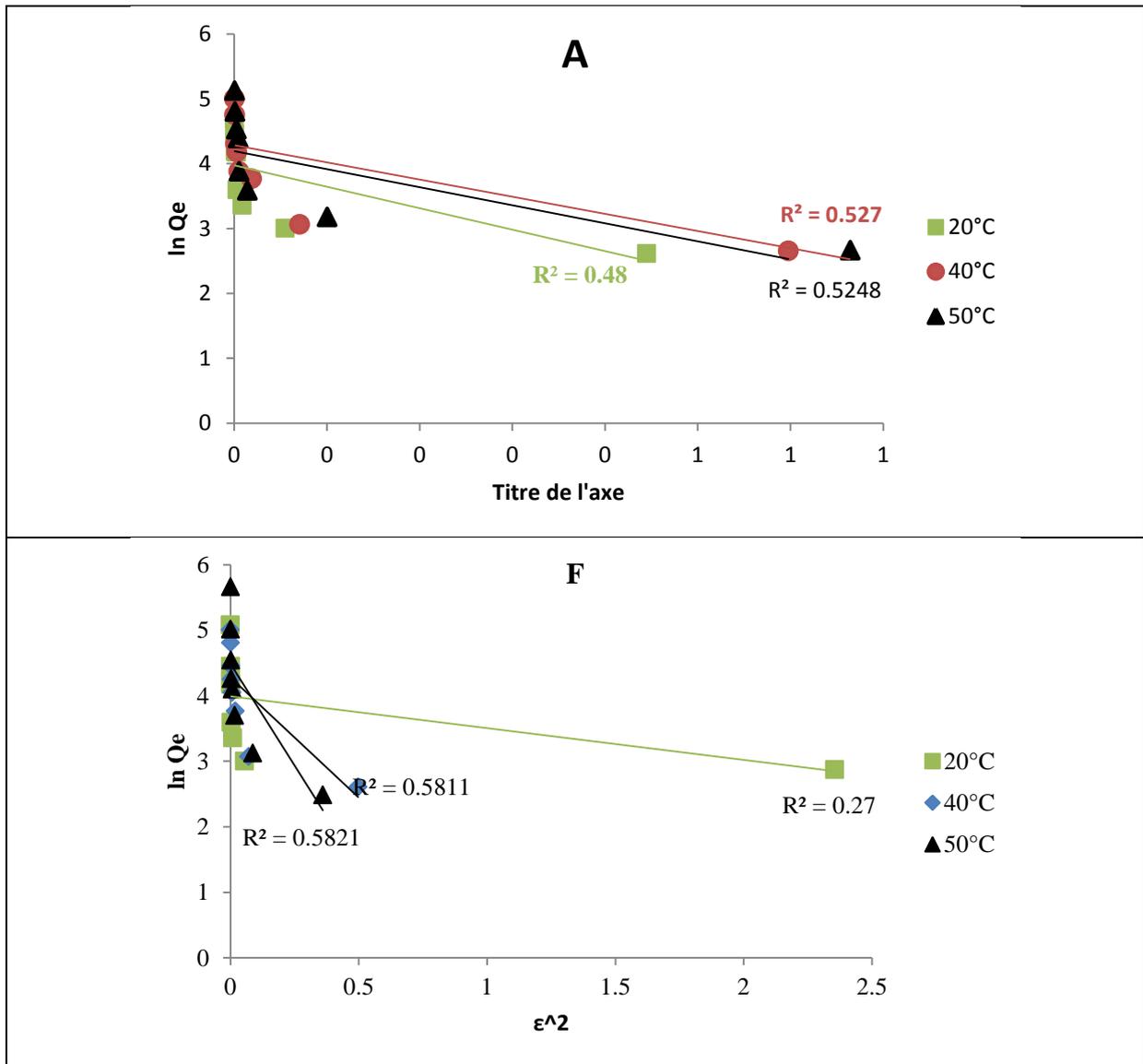


Figure A. 05 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle D-R à 20°C, 40°C et 50°C pour les deux fractions brutes.

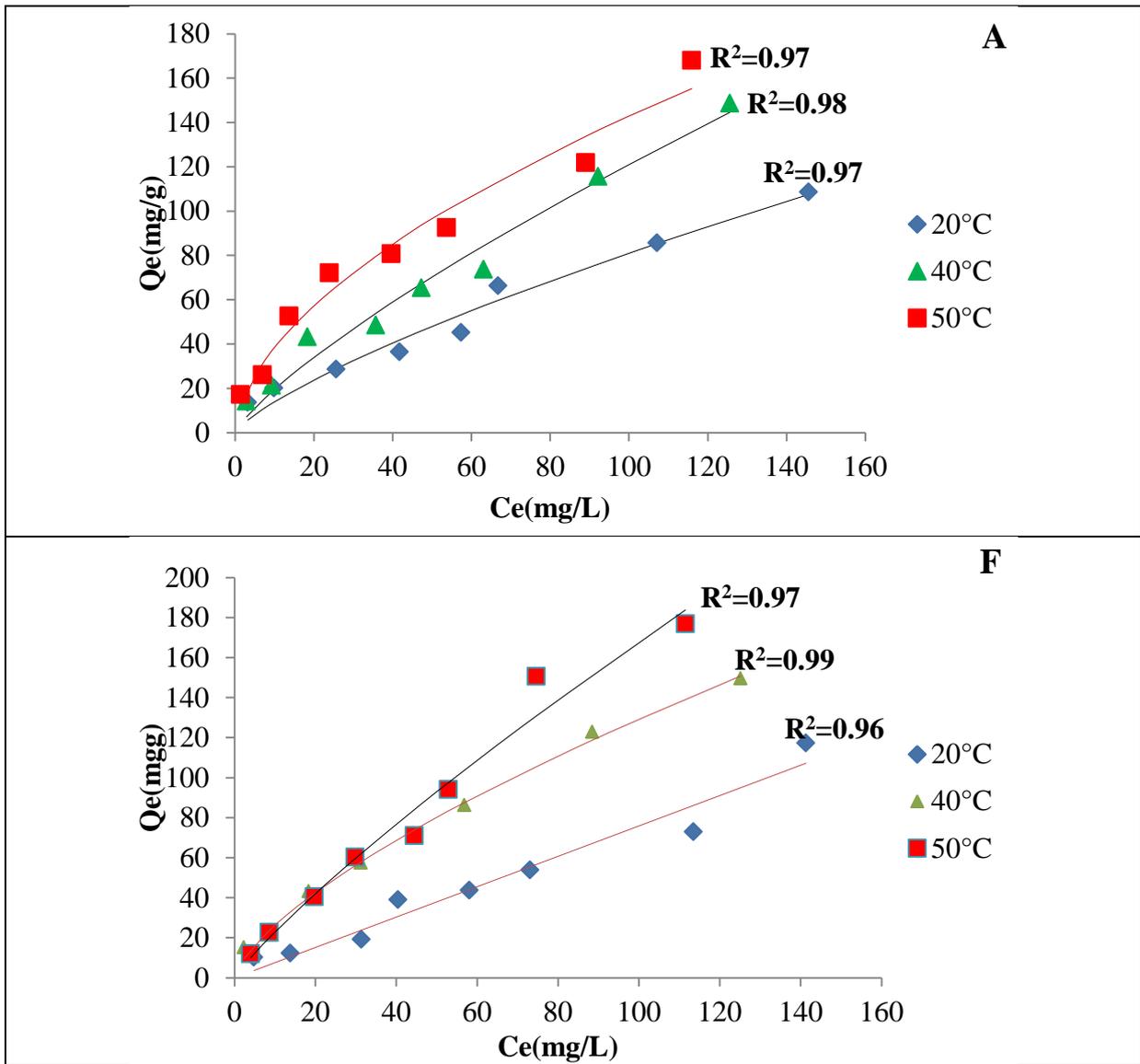


Figure A. 06: Isothermes d'adsorption du RED 180 selon le modèle Readrich peterson à 20°C, 40°C et 50°C pour les deux fractions brutes.

Annexe B

Application des modèles des isothermes sur l'adsorption du RED180 par les fractions modifiées

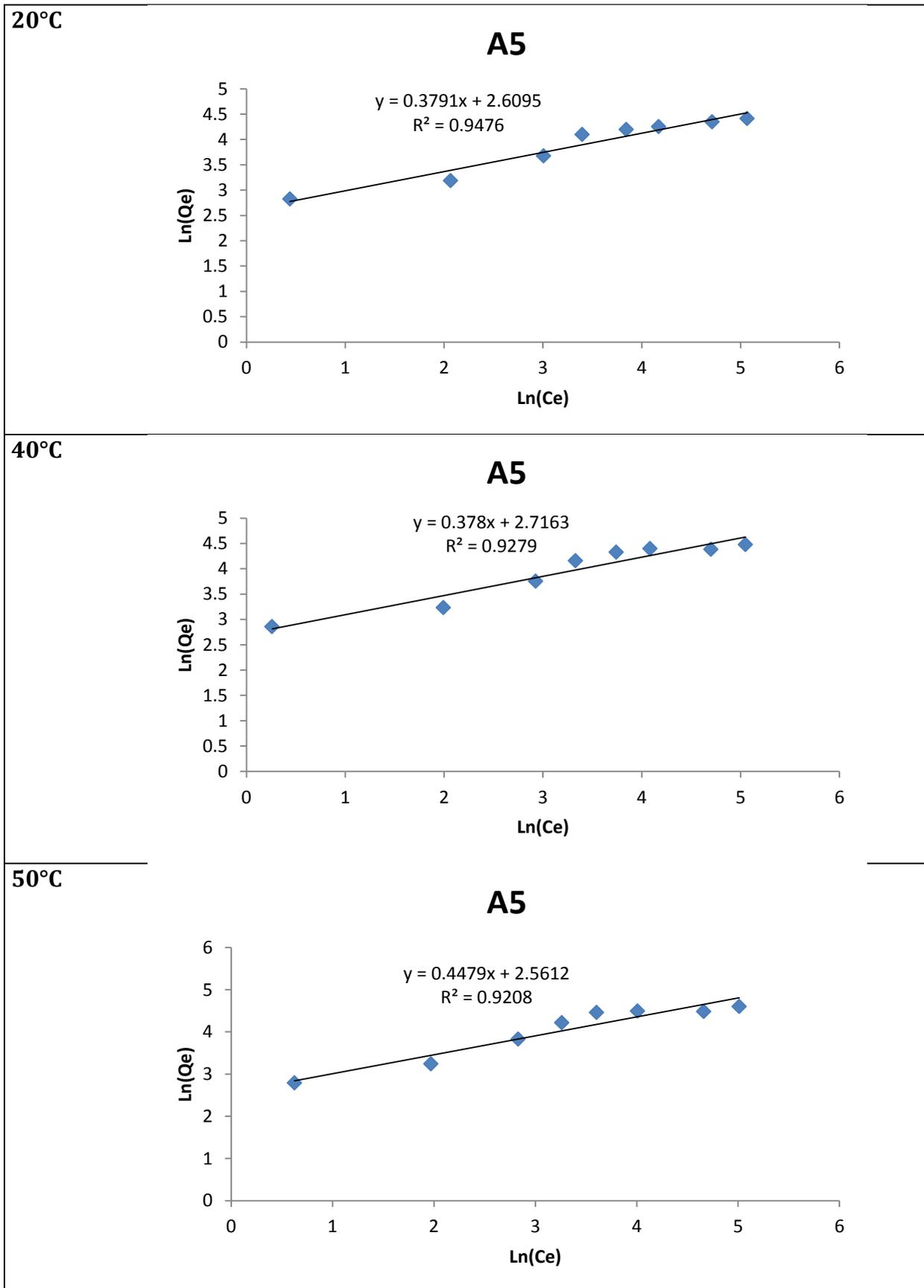


Figure B. 01 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée inférieure à 250µm.

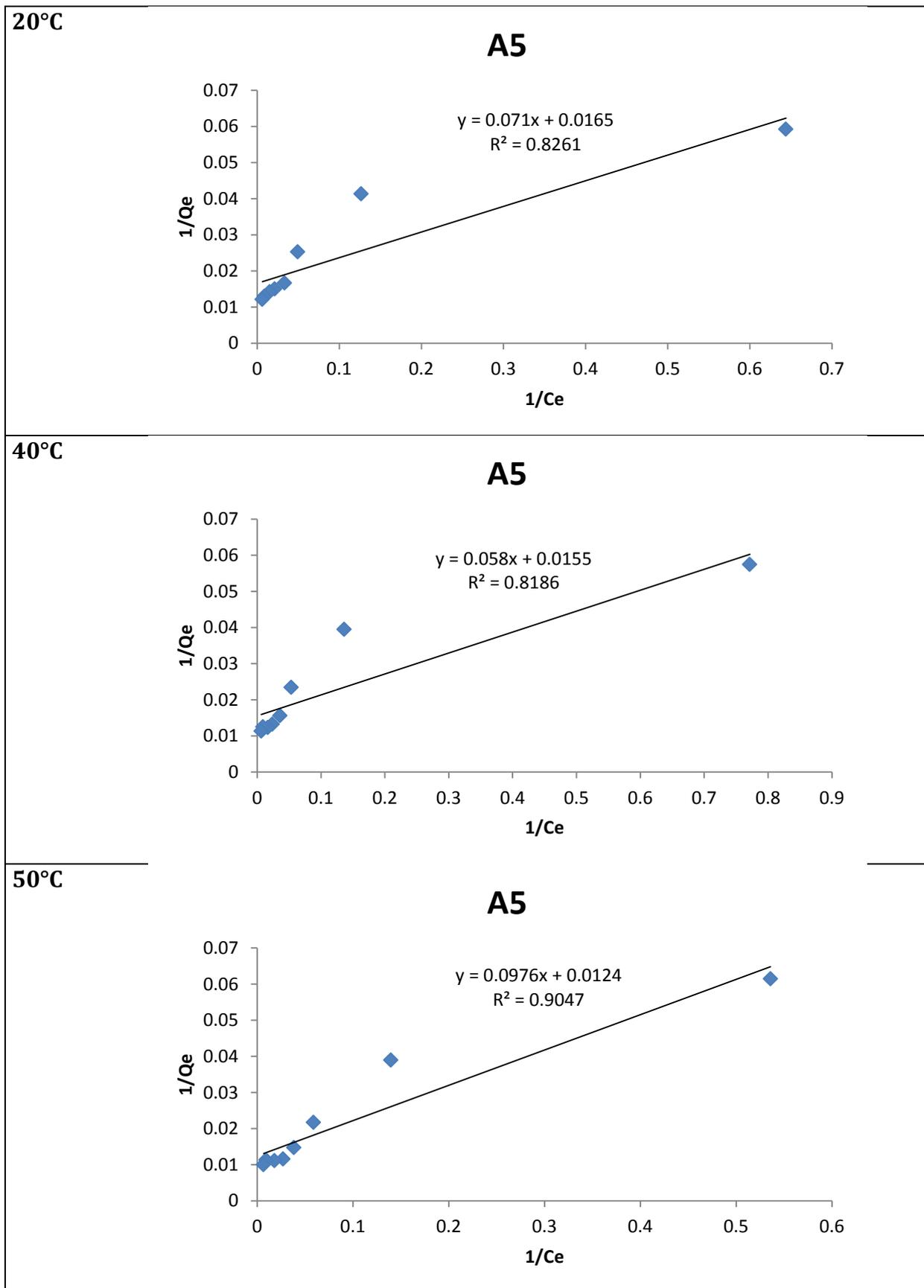


Figure B. 02 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée inférieure à 250 μ m.

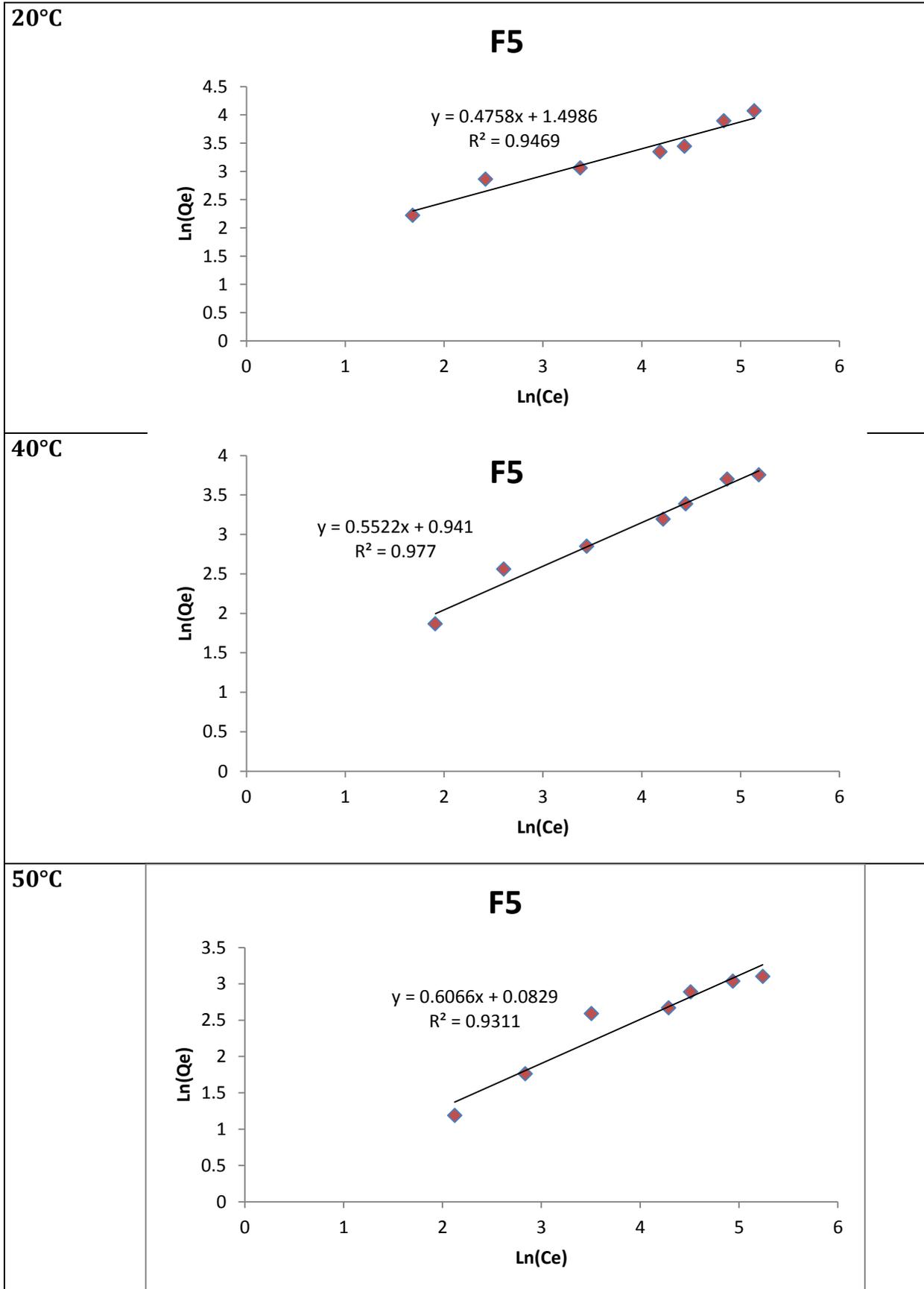


Figure B. 03 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée supérieure à 250 μm .

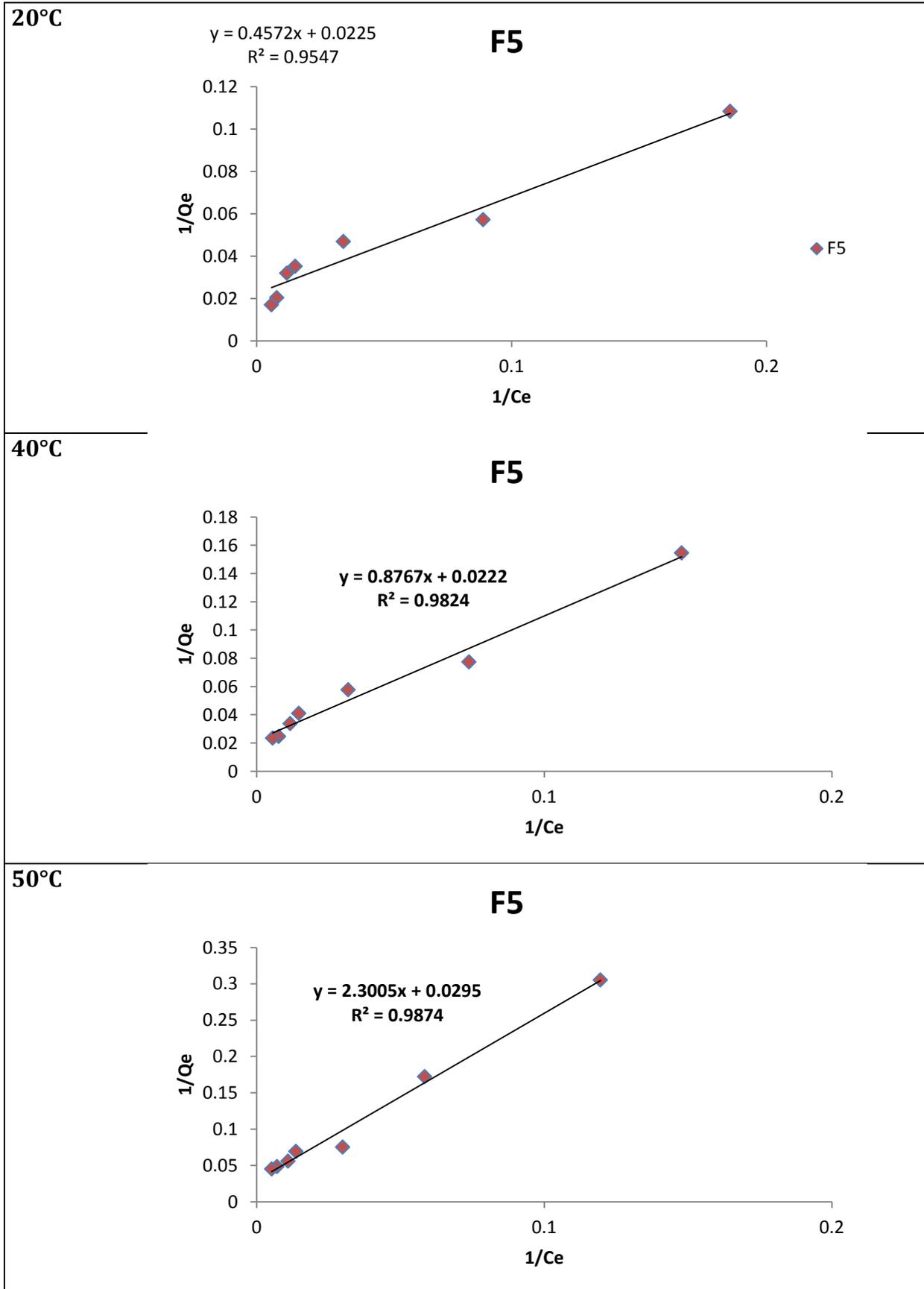


Figure B. 04 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée supérieure à 250µm.

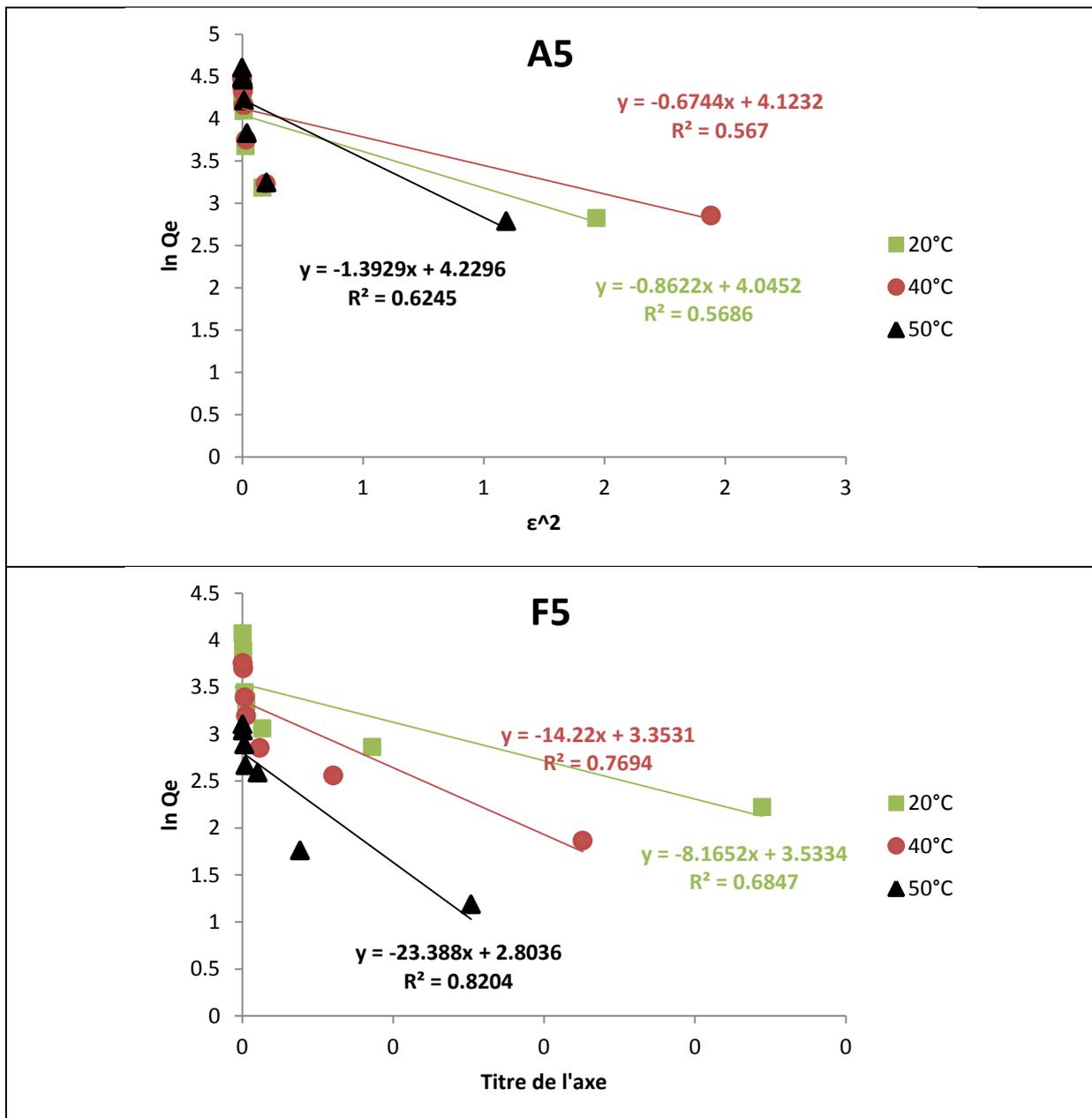


Figure B. 05 : Isothermes d'adsorption du RED180 selon le modèle D-R à 20°C, 40°C et 50°C pour les fractions

Annexe C

Application des modèles cinétiques sur l'adsorption du RED180 par les matériaux étudiés

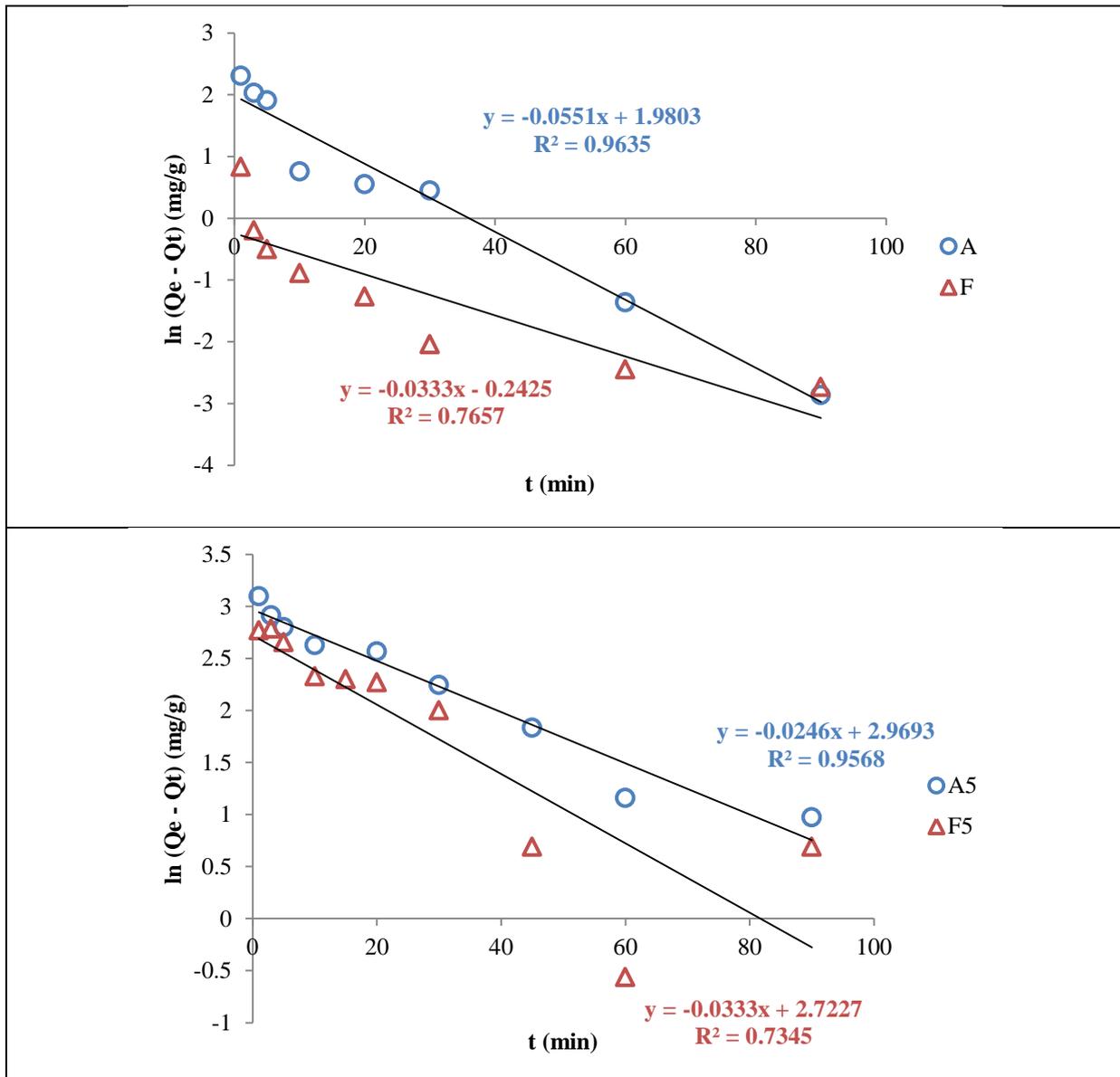


Figure C. 01 : Ajustement linéaire de la cinétique du RED180 par le modèle Pseudo-premier-ordre pour les quatre biosorbants.

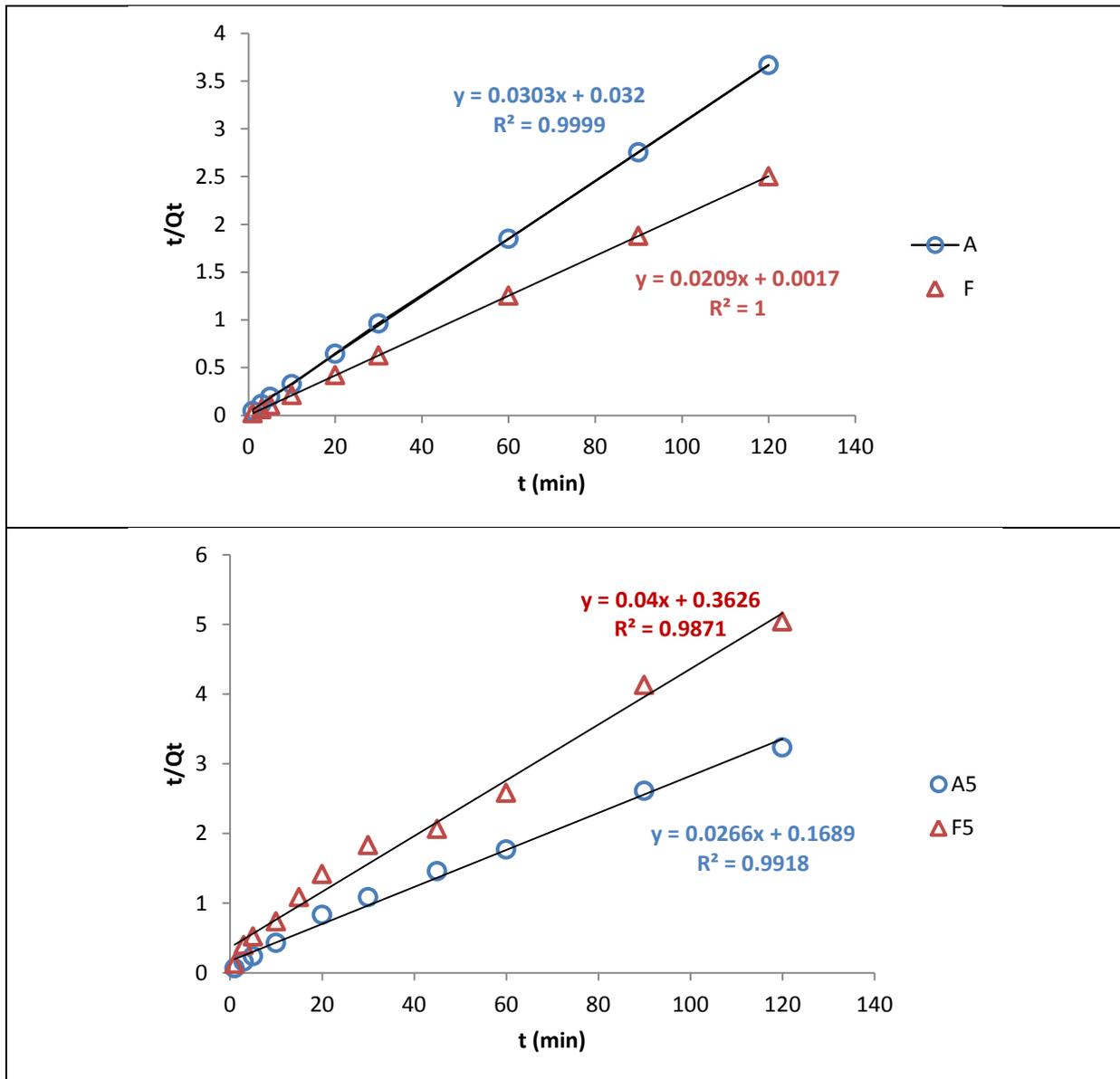


Figure C. 02 : Ajustement linéaire de la cinétique du RED180 par le modèle Pseudo-second-ordre pour les quatre biosorbants.

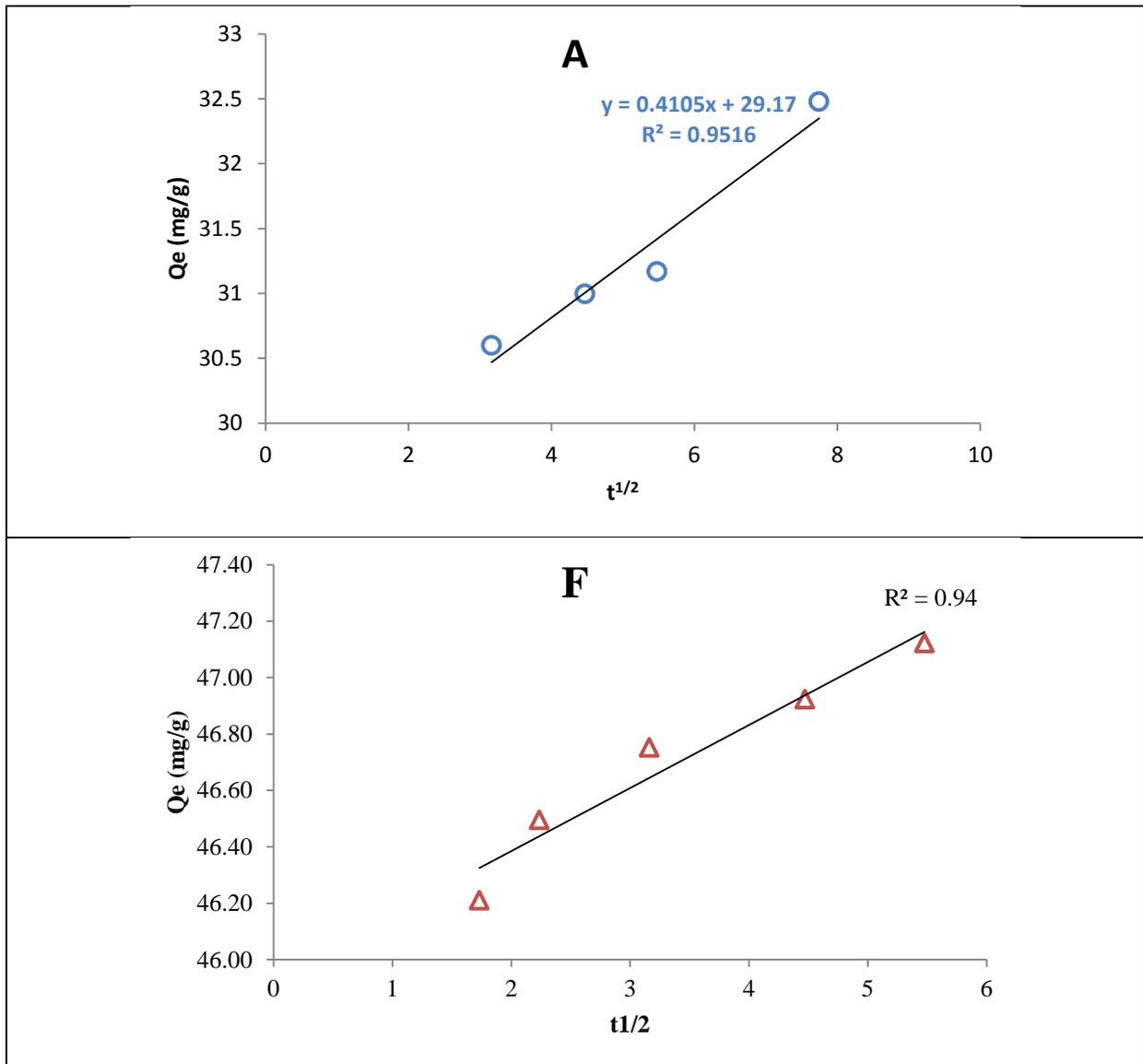


Figure C. 03: Ajustement linéaire de la cinétique du RED180 par le modèle intraparticulaire pour les biosorbants bruts.

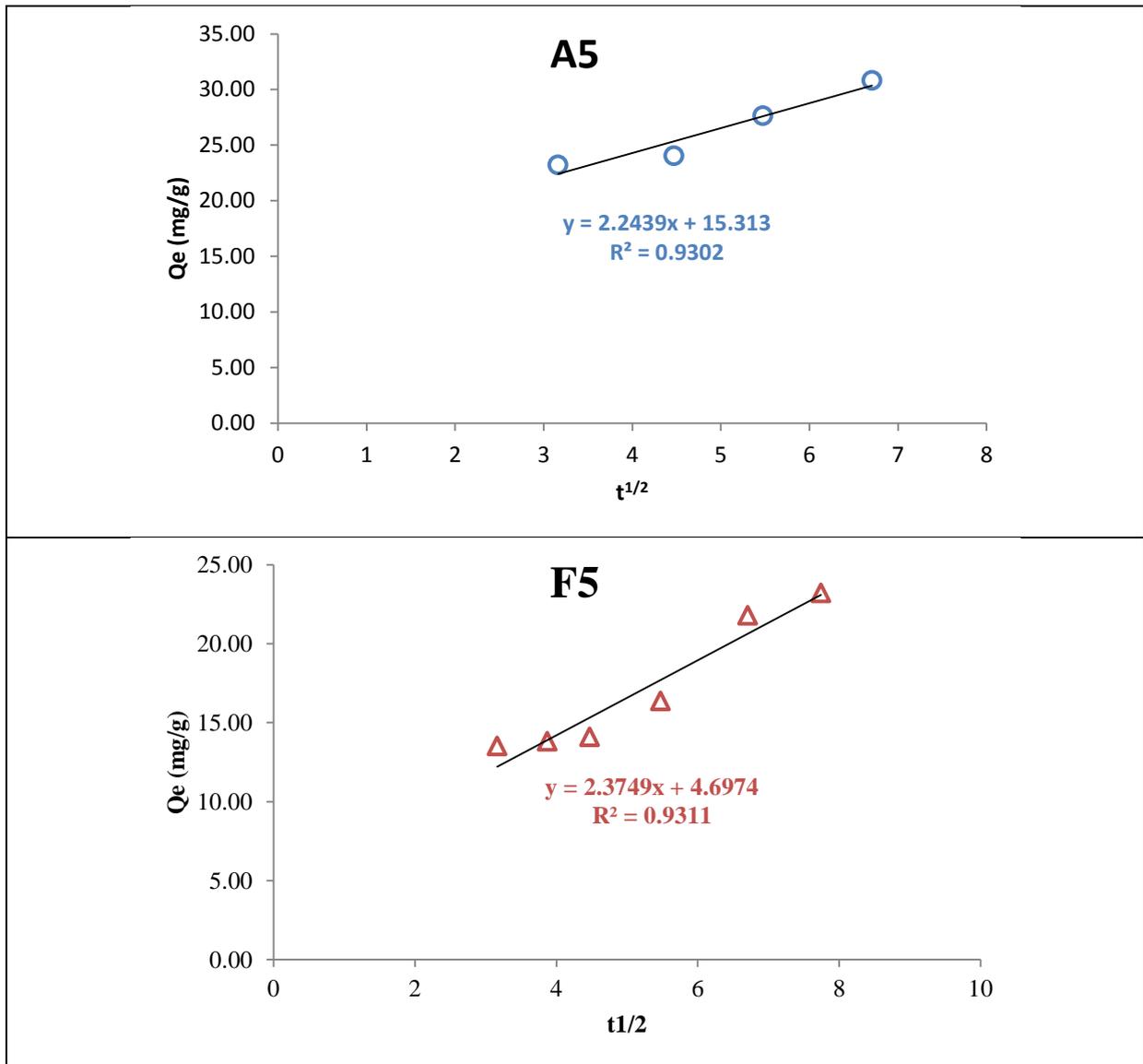


Figure C. 04 : Ajustement linéaire de la cinétique du RED180 par le modèle intraparticulaire pour les biosorbants modifiés.

Annexe D

Les courbes de linéarisation de la constante de distribution de l'adsorption du RED 180 par les matériaux étudiés

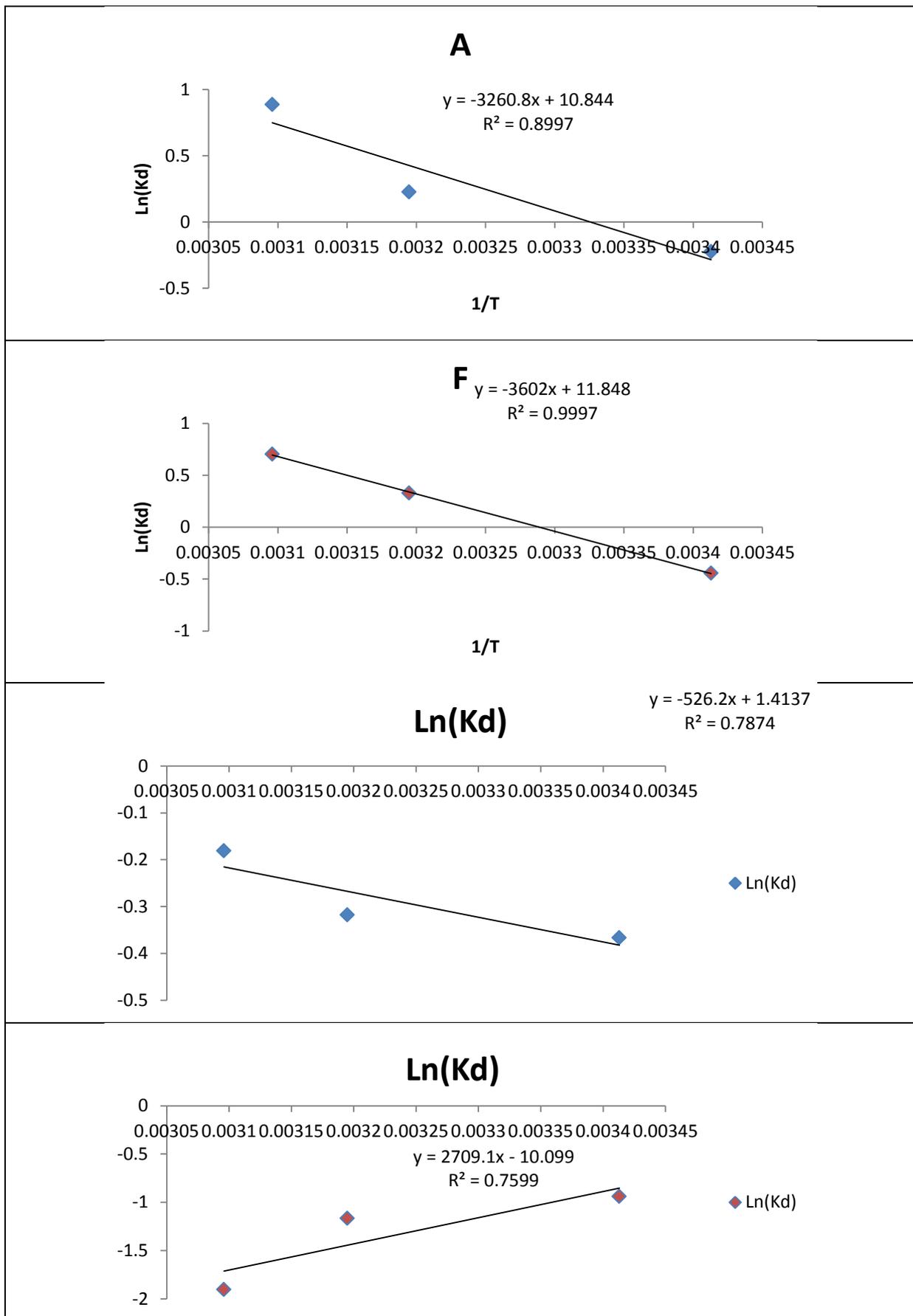


Figure D. 01 : Courbes de linéarisation de la constante de distribution du RED180 en fonction de la température pour les matériaux

Annexe E

Application des modèles des isothermes sur l'adsorption du Pb(II) par les matériaux bruts

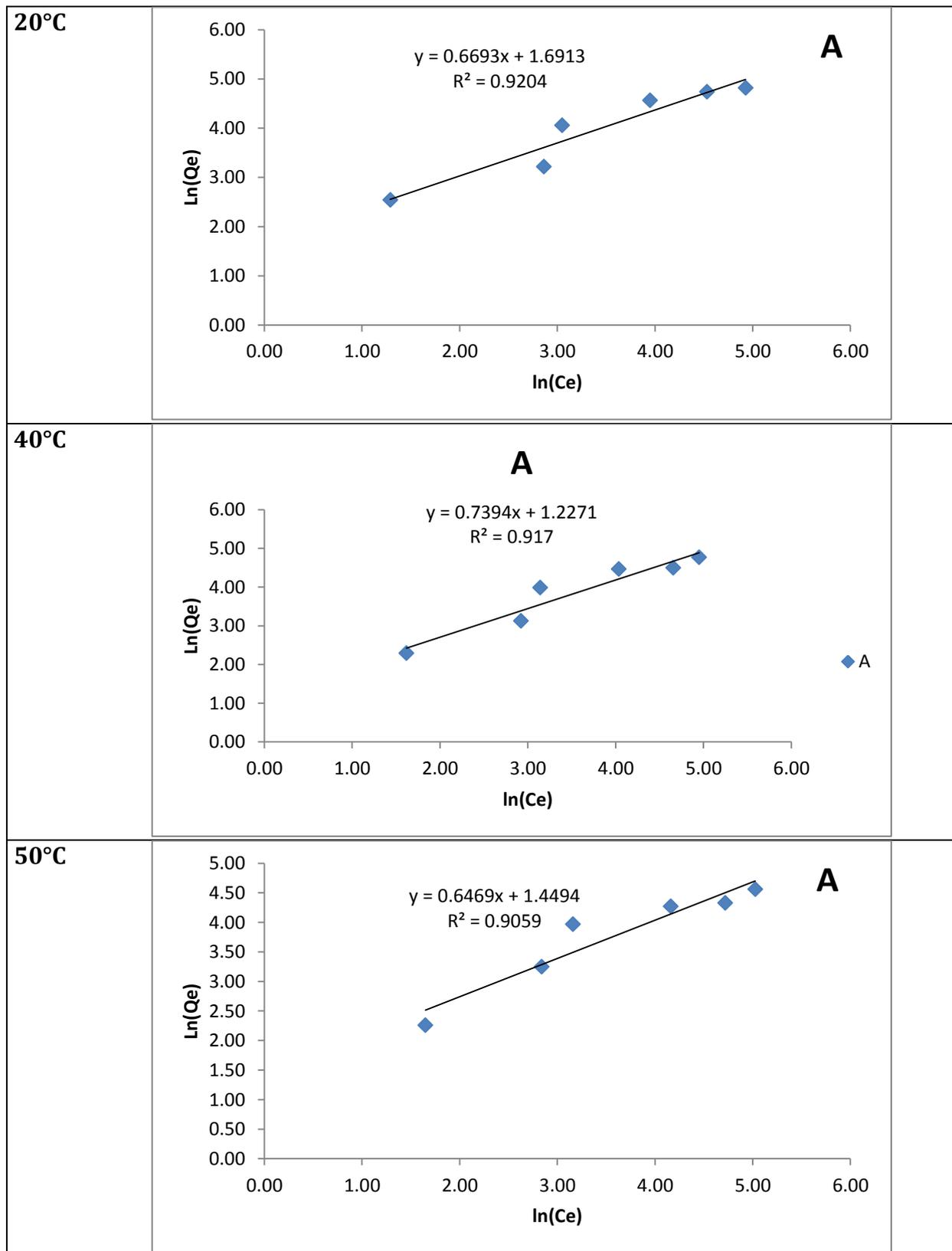


Figure E. 01 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction inférieure à 250 μm .

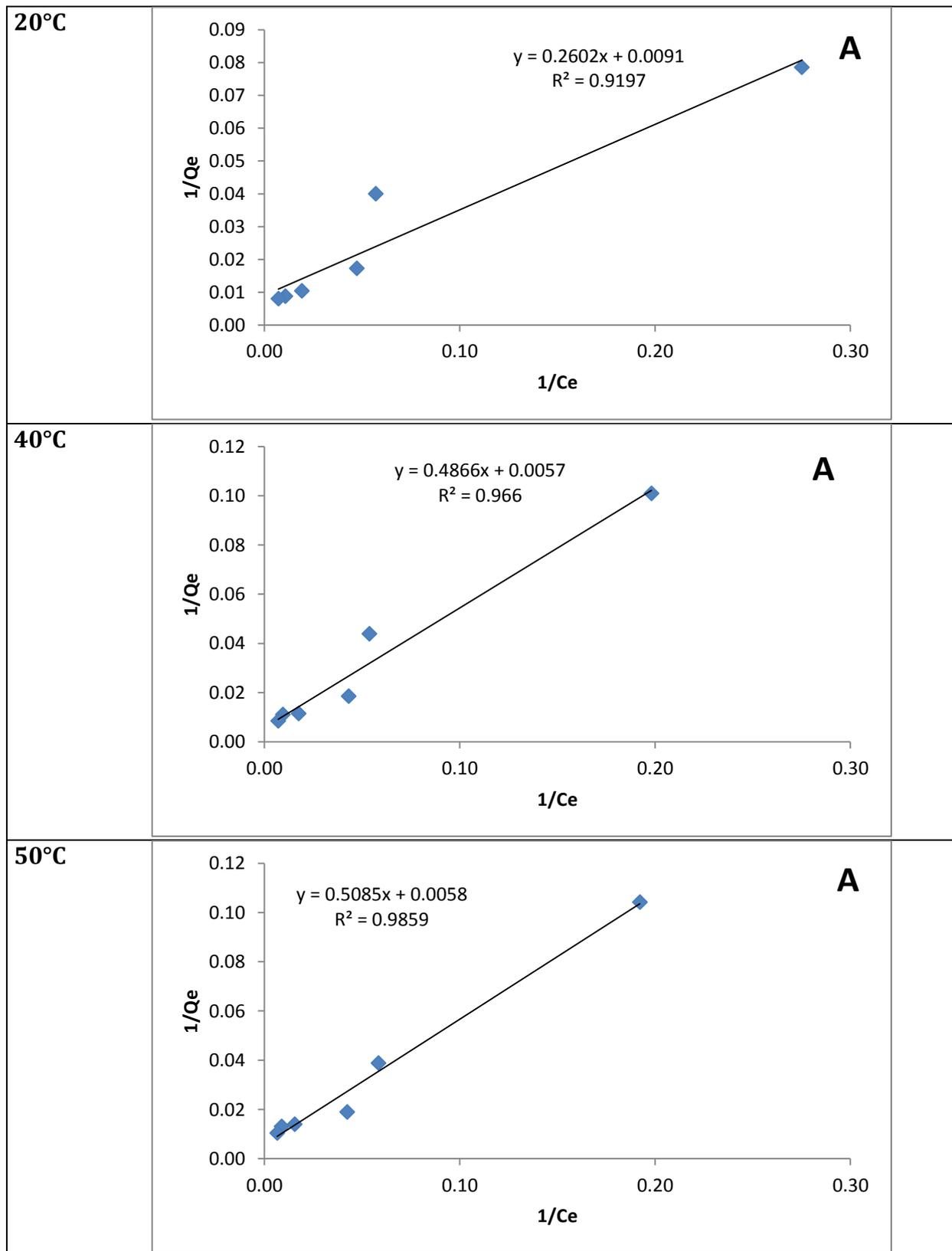


Figure E. 02 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute inférieure à 250 μ m.

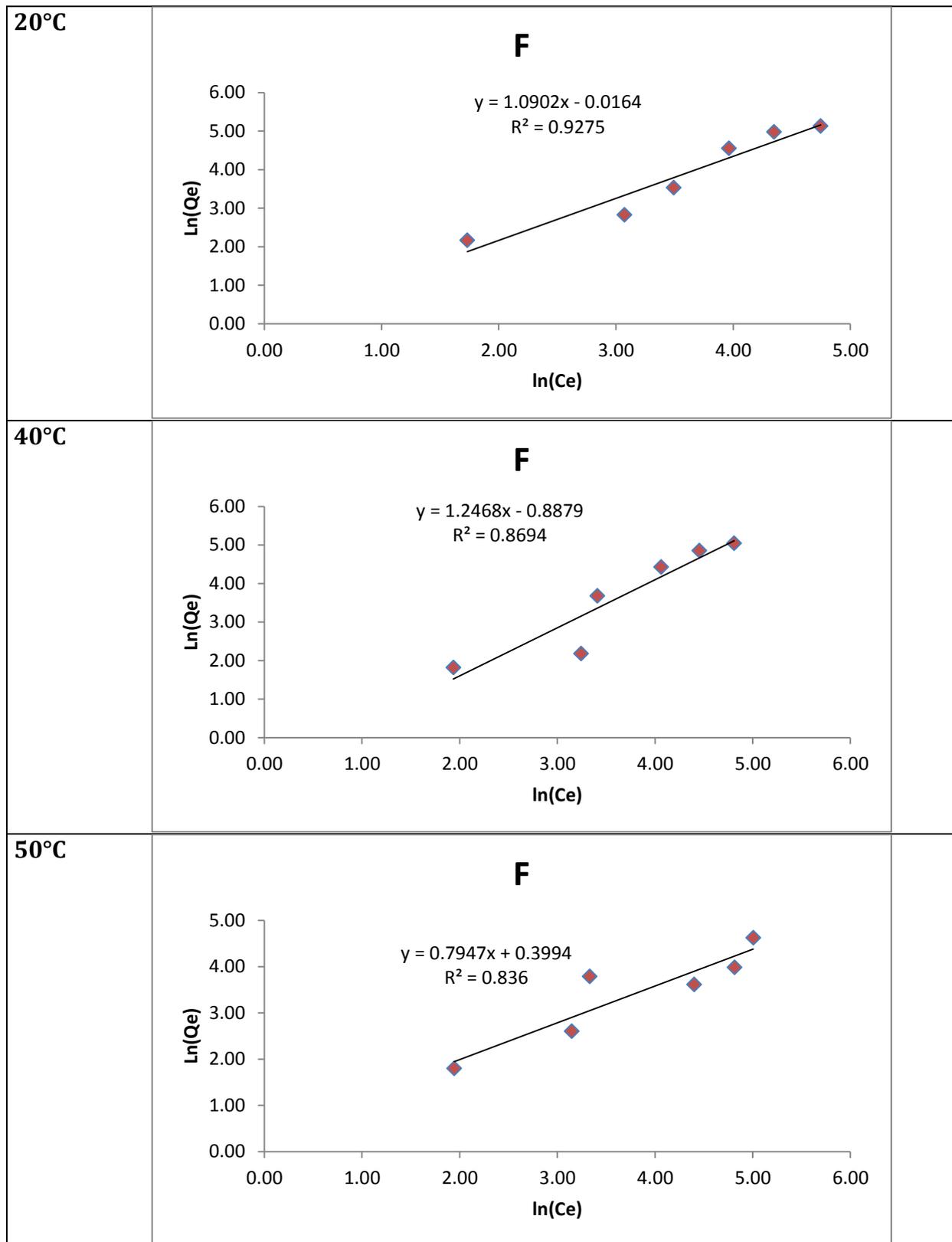


Figure E. 03 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute supérieure à 250µm.

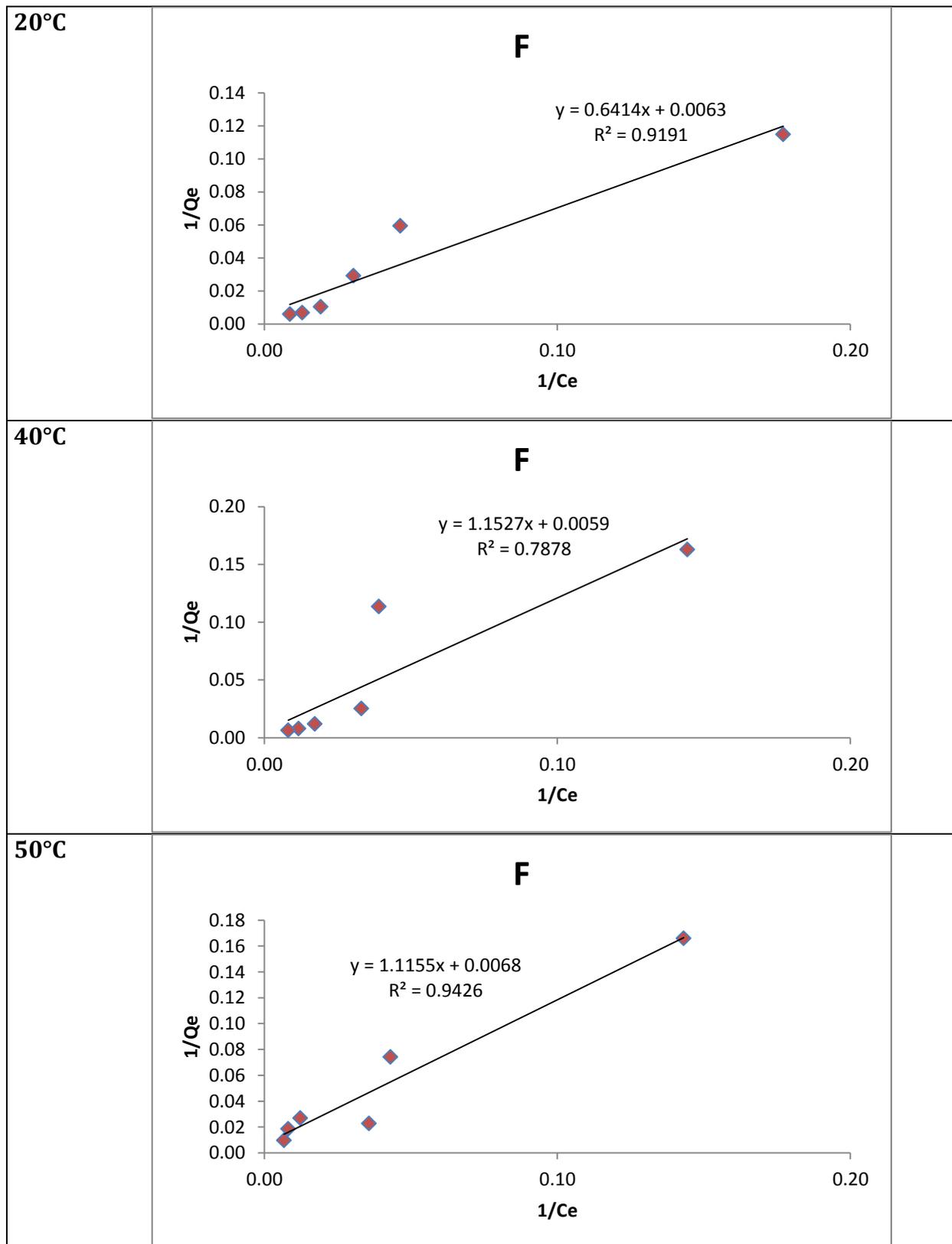


Figure E. 04 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction brute supérieure à 250 μ m.

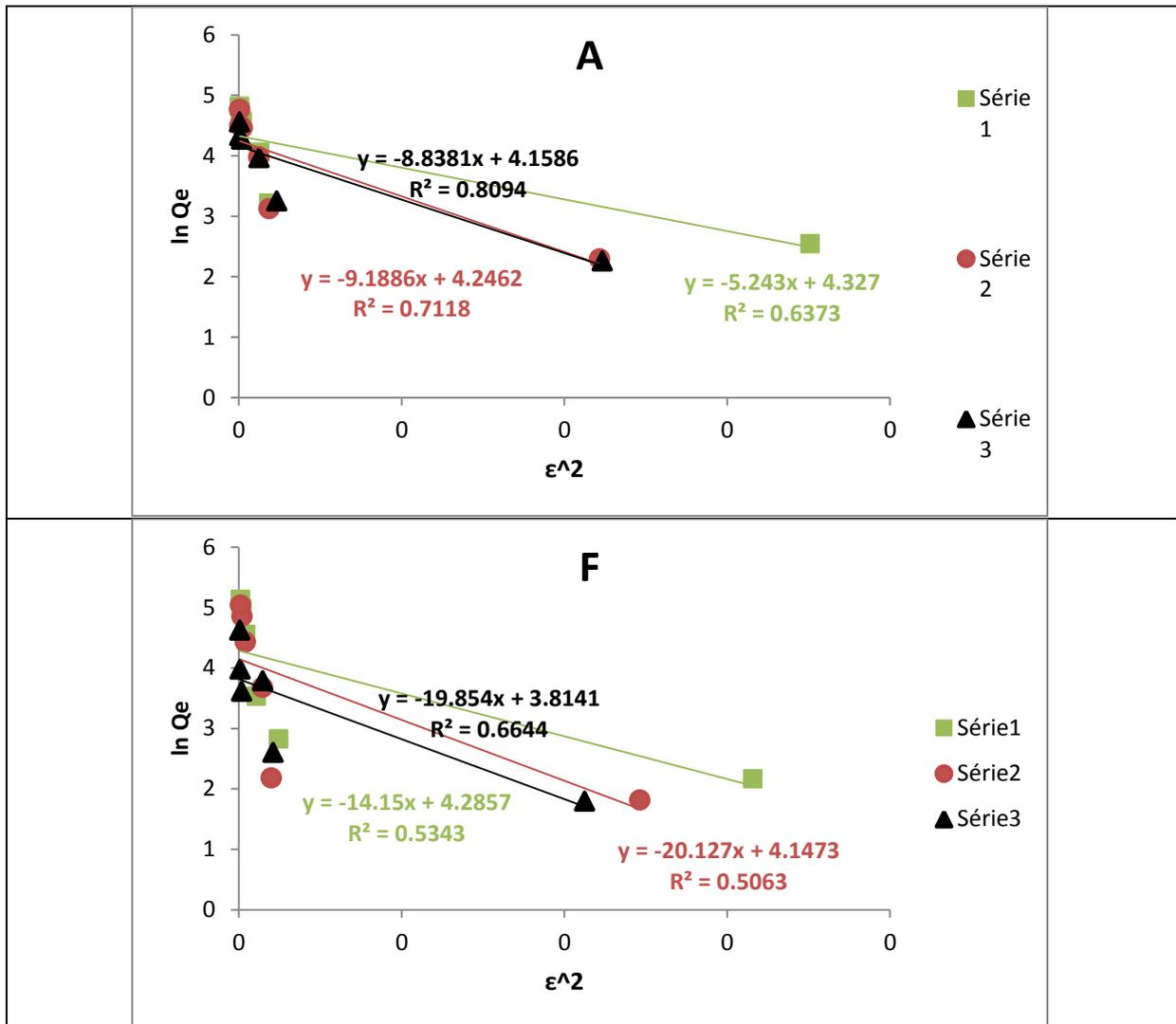


Figure E. 05 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle D-R à 20°C, 40°C et 50°C pour les deux fractions brutes.

Annexe F

Application des modèles des isothermes sur l'adsorption du Pb(II) par les matériaux modifiés

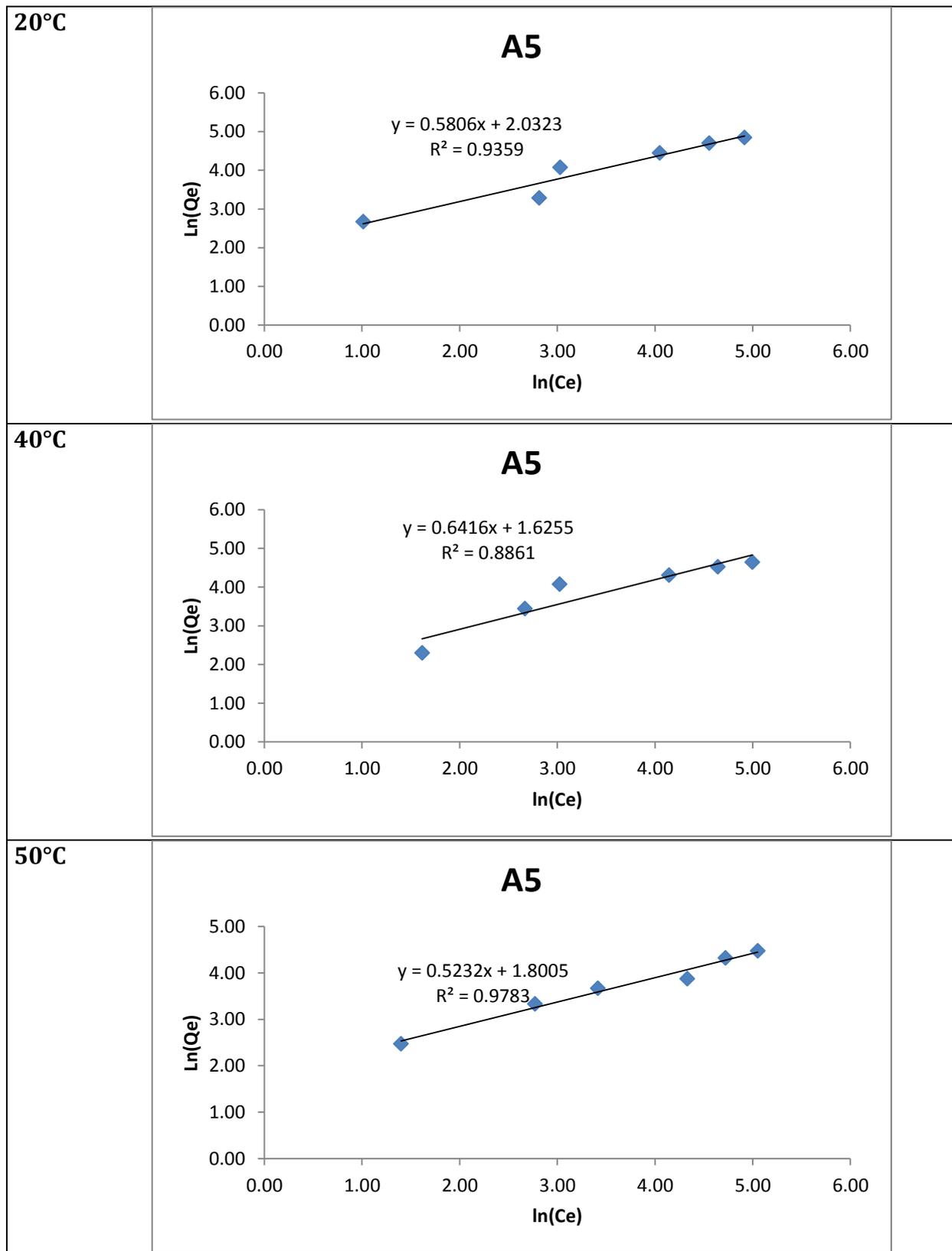


Figure F. 01 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée inférieure à 250µm.

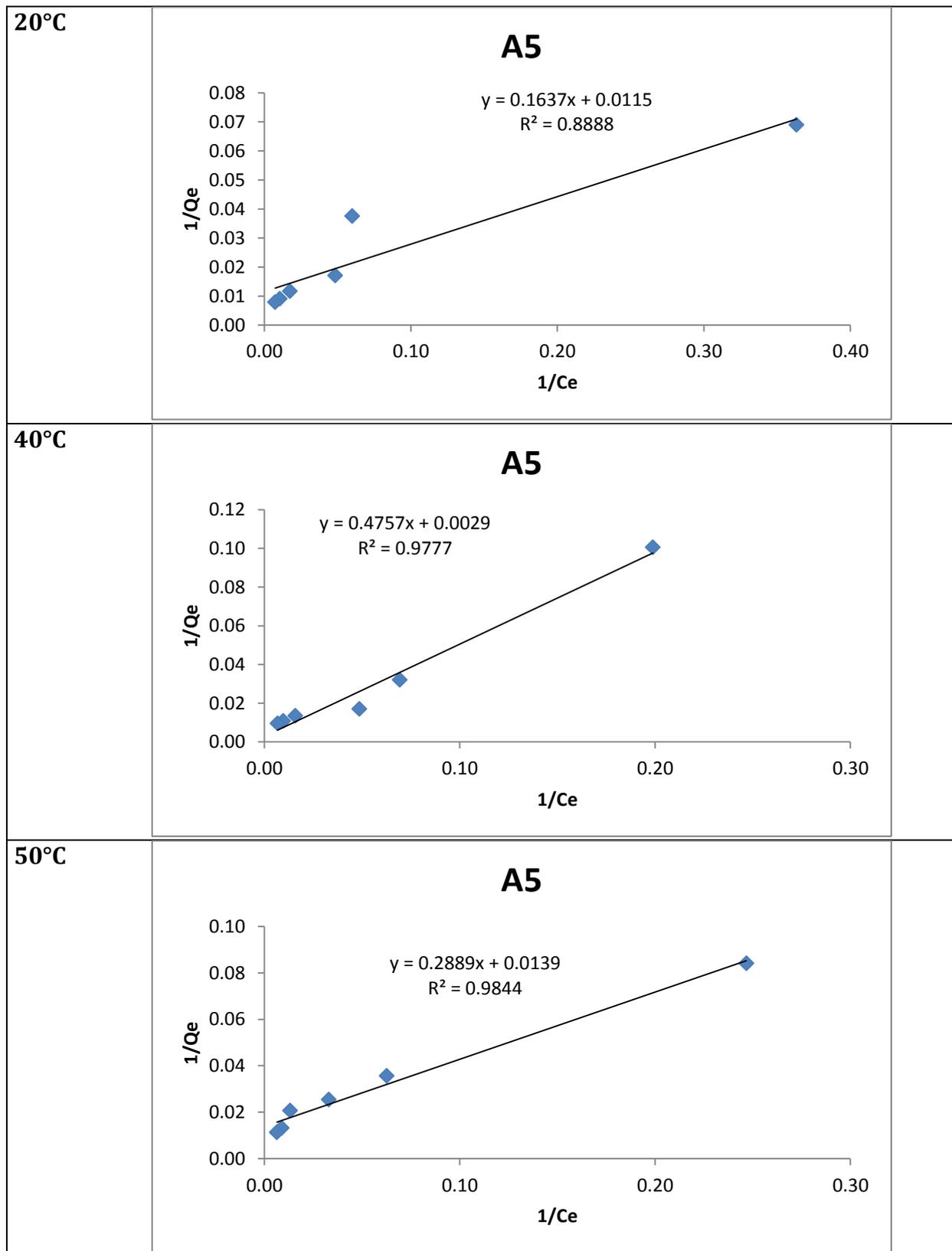


Figure F. 02 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée inférieure à 250µm.

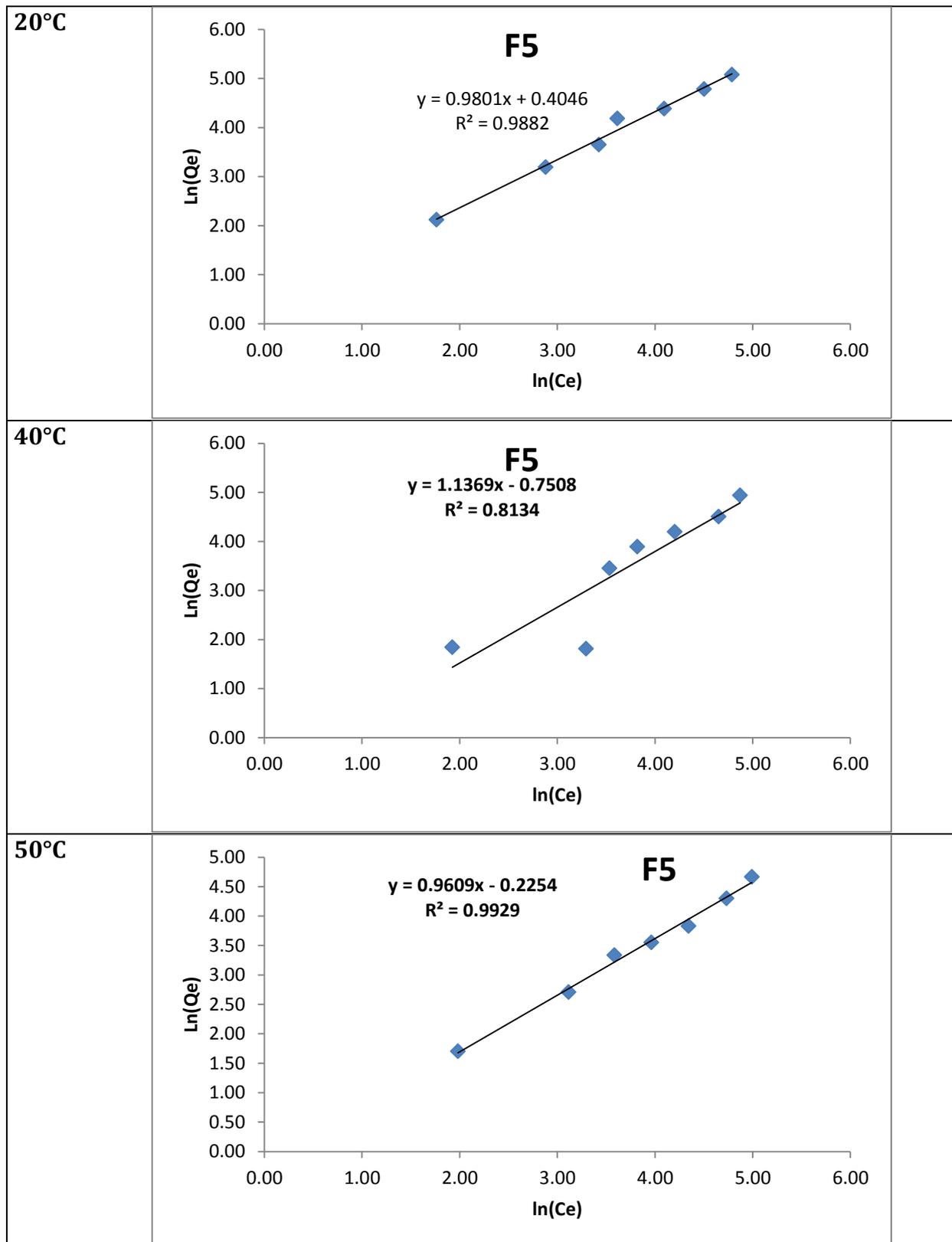


Figure F. 03 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Freundlich à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée supérieure à 250µm.

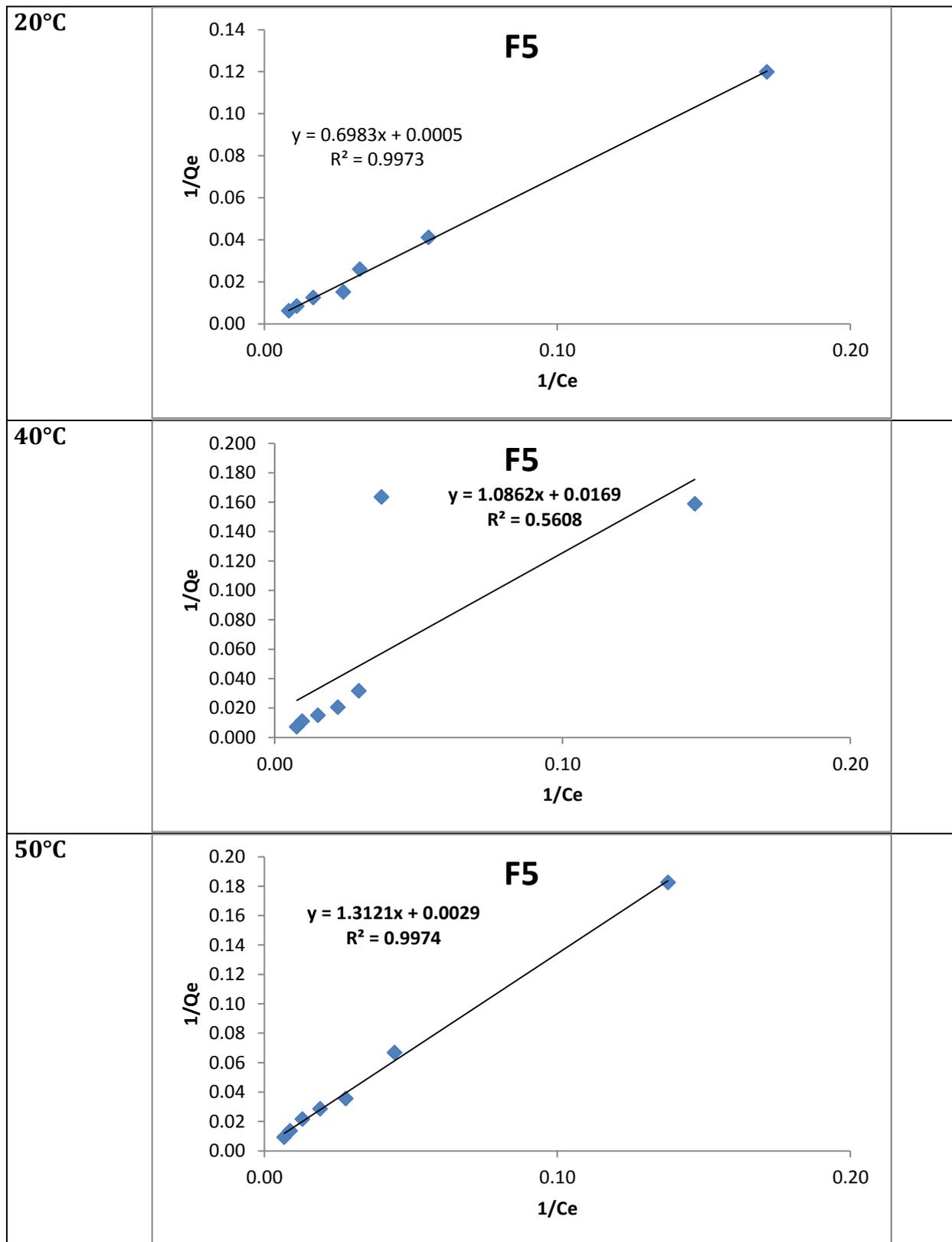


Figure F. 04 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle de Langmuir à 20°C, 40°C et 50°C pour la fraction modifiée supérieure à 250µm.

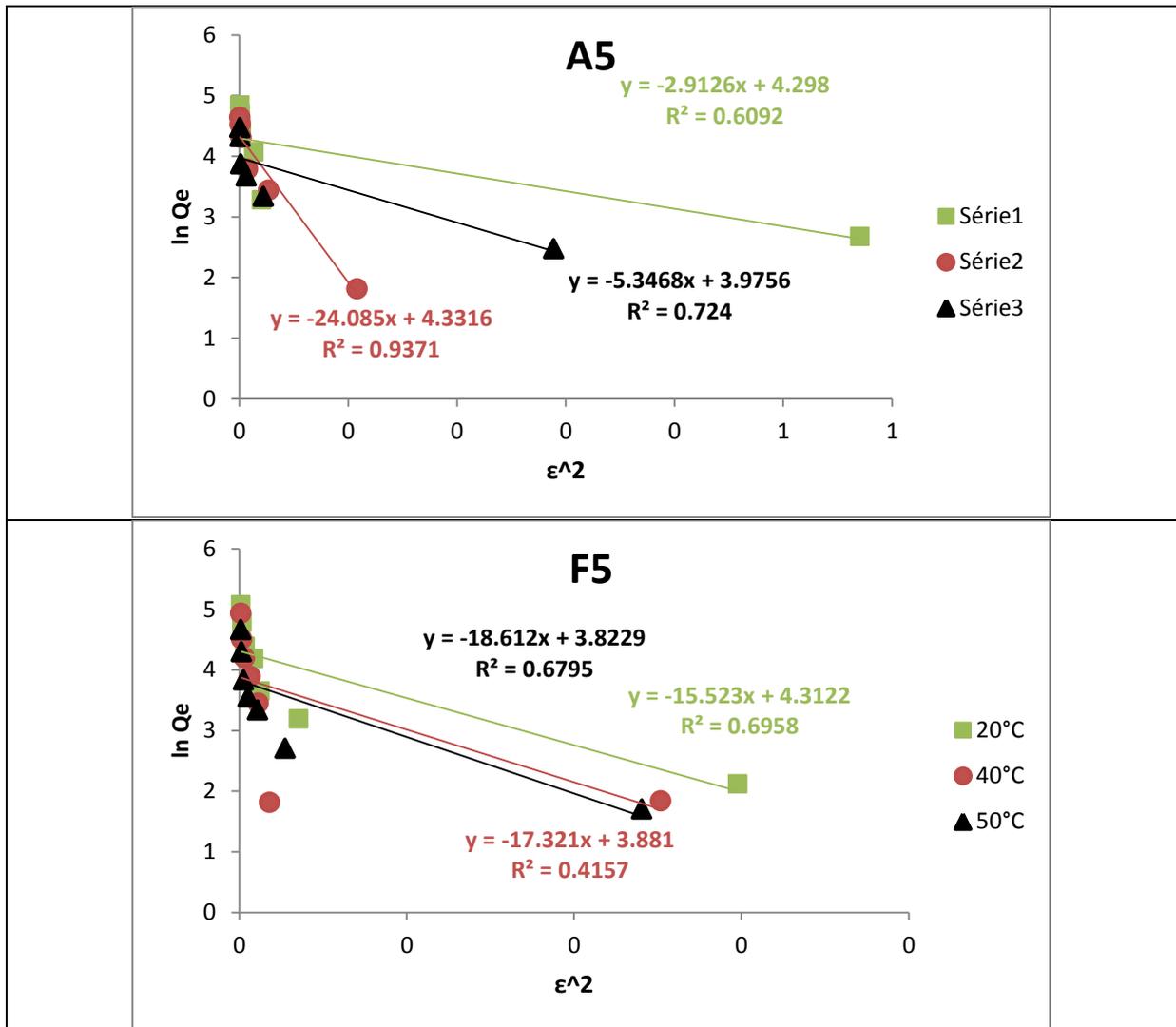


Figure F. 05 : Isothermes d'adsorption du Pb(II) selon le modèle D-R à 20°C, 40°C et 50°C pour les fractions modifiées.

Annexe G

Application des modèles cinétiques sur l'adsorption du Pb(II) par les matériaux étudiés

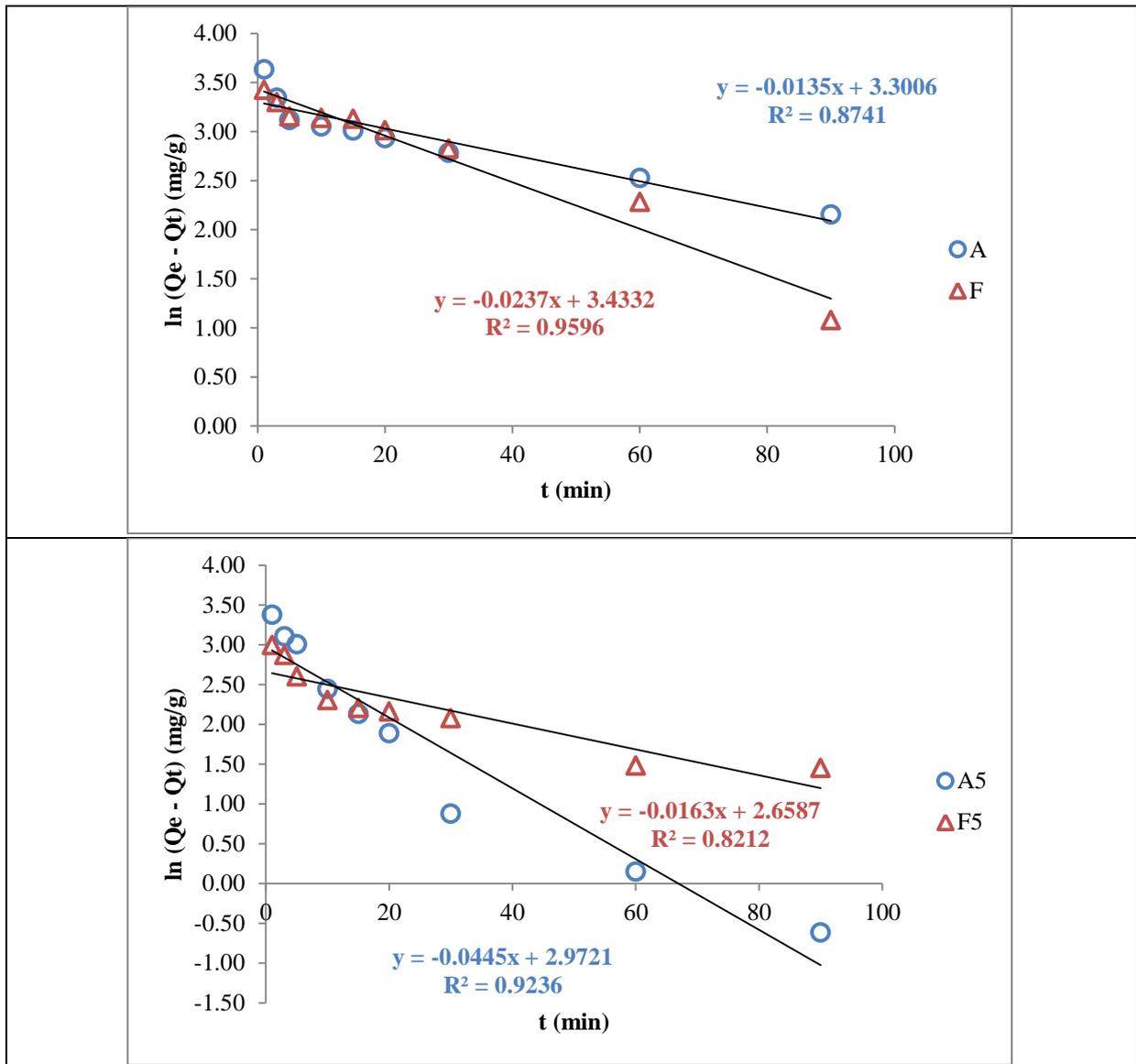


Figure G. 01 : Ajustement linéaire de la cinétique du Pb(II) par le modèle Pseudo-premier-ordre pour les quatre biosorbants.

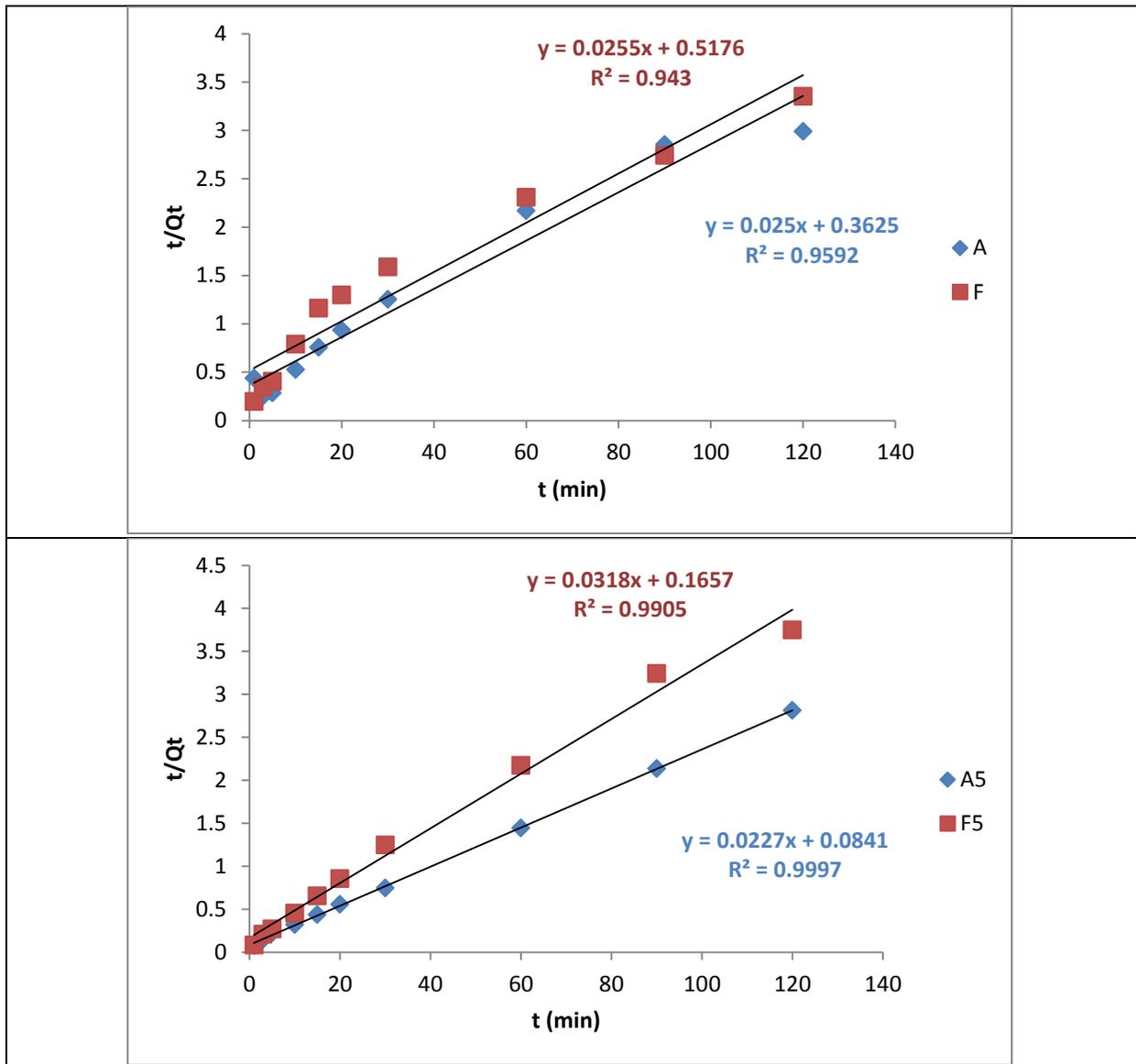


Figure G. 02 : Ajustement linéaire de la cinétique du Pb(II) par le modèle Pseudo-premier-ordre pour les quatre biosorbants.

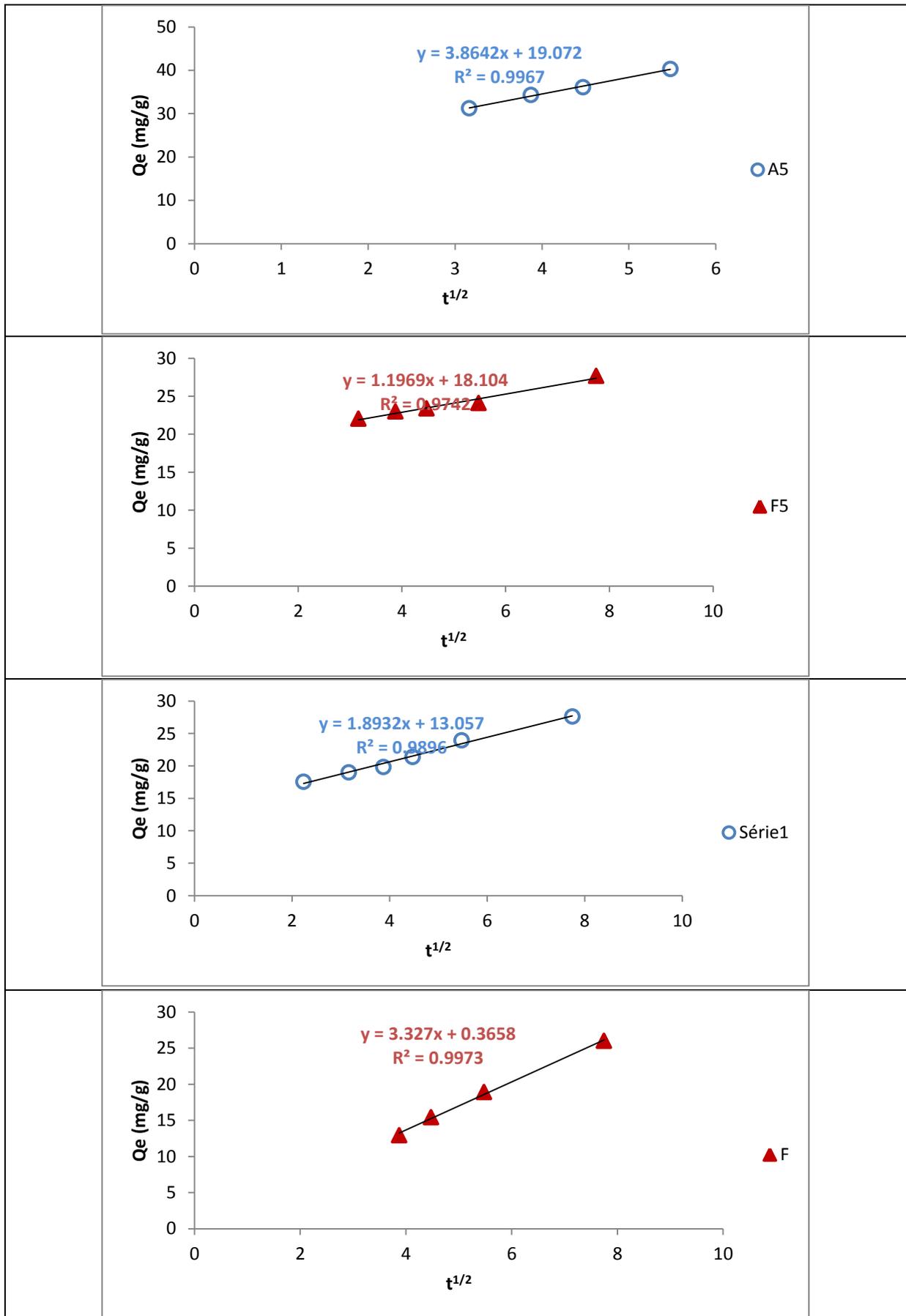


Figure G. 03 : Ajustement linéaire de la cinétique du Pb(II) par le modèle de diffusion intraparticulaire pour les quatre biosorbants.

Annexe H

**Les courbes de linéarisation de la
constante de distribution de
l'adsorption du Pb(II) par les
matériaux étudiés**

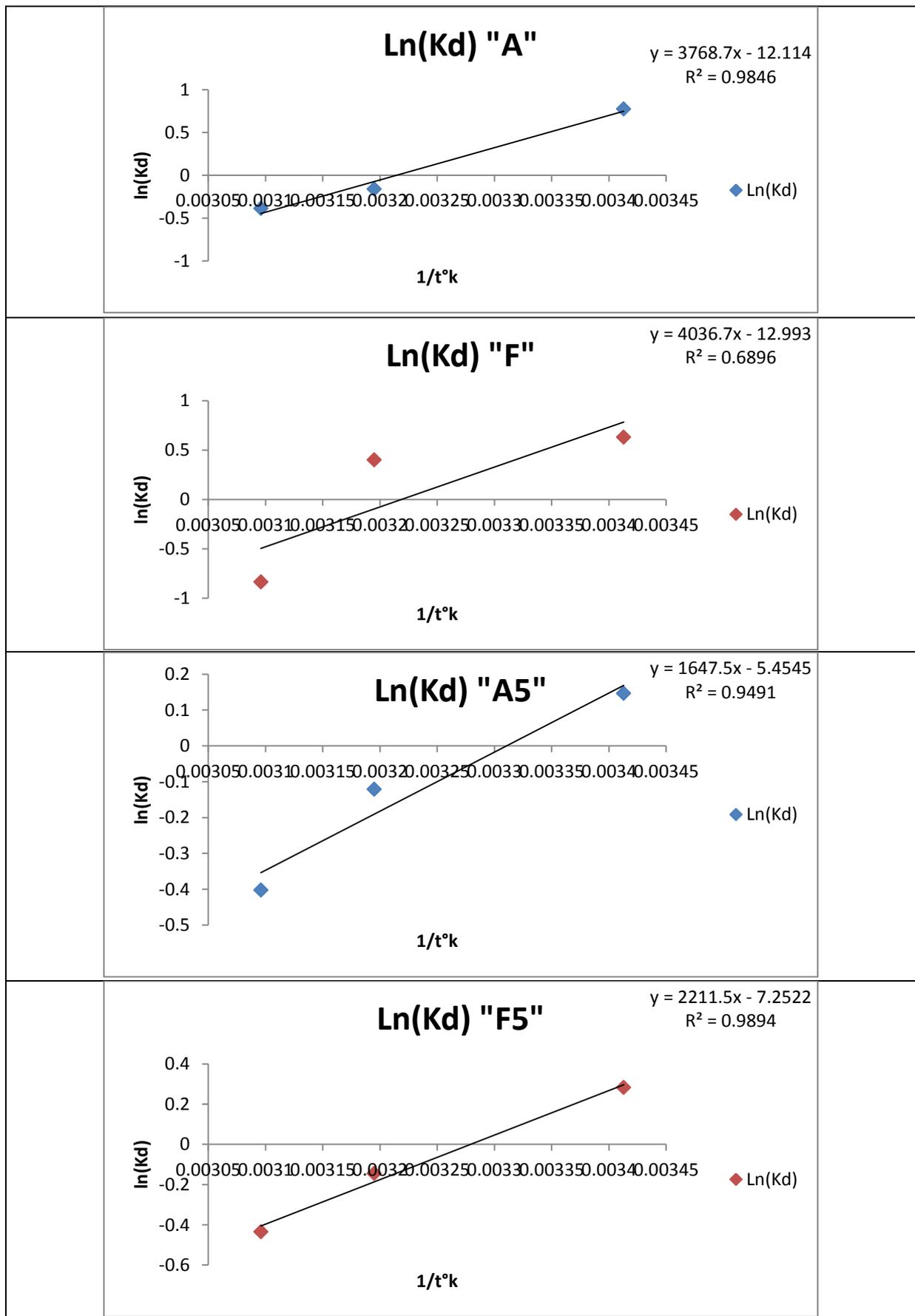
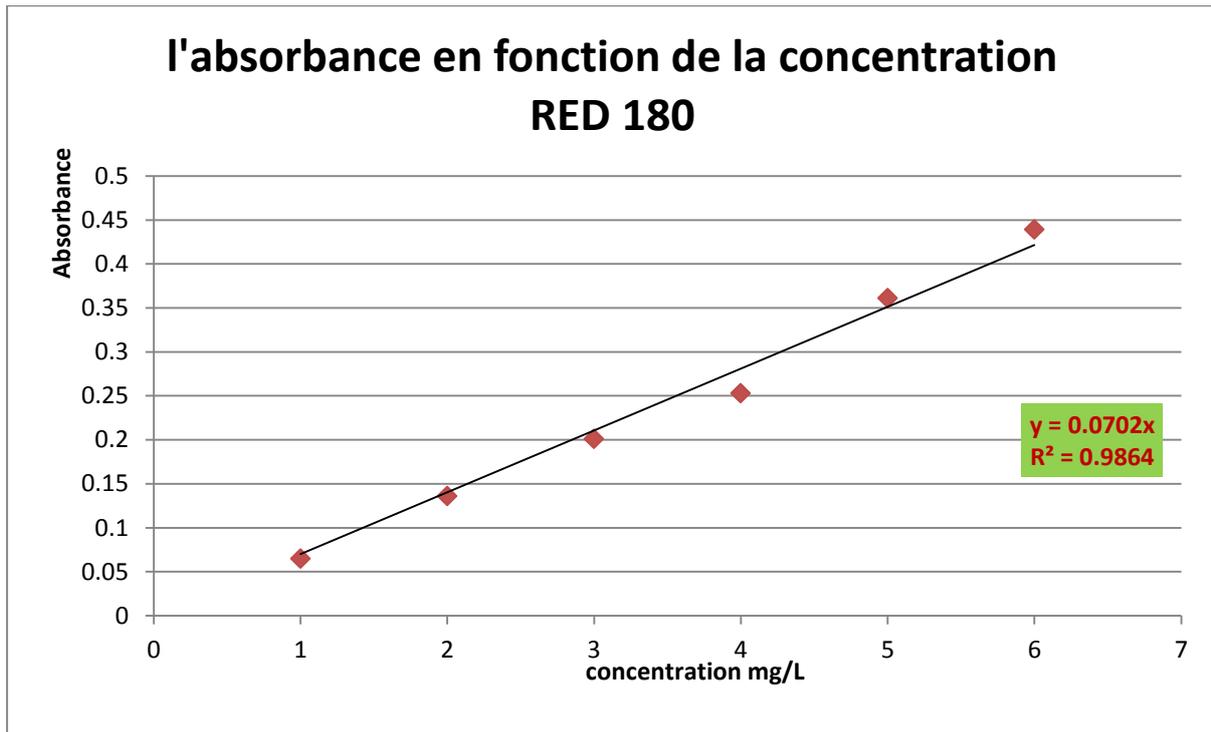


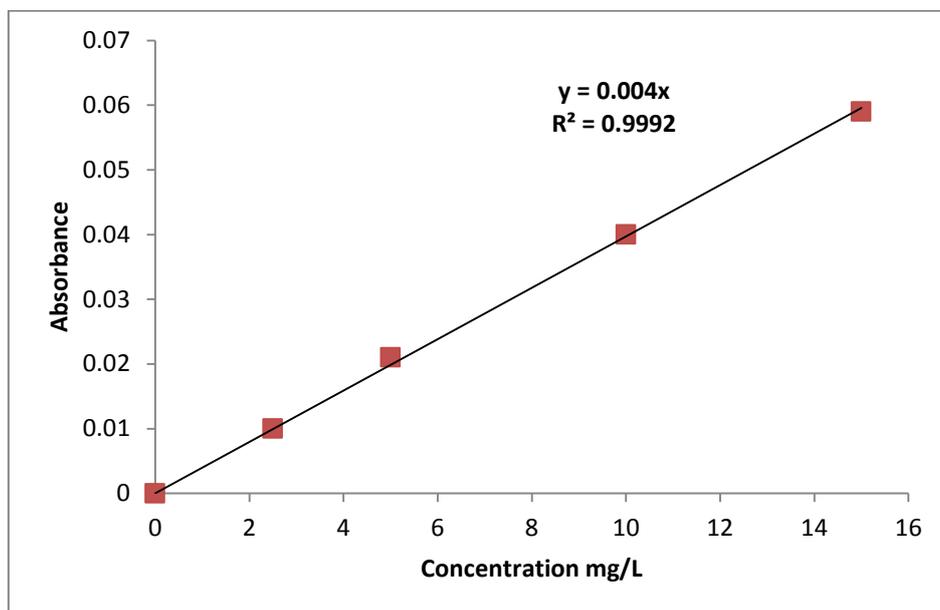
Figure H. 01 : Courbes de linéarisation de la constante de distribution du Pb(II) en fonction de la température pour les matériaux

Annexe I

Les courbes d'étalonnage



Courbe d'étalonnage du BEZACRYL GRL 180



Courbe d'étalonnage Pb(II)

Publication

Desalination and Water Treatment
www.deswater.com
doi: 10.5004/dwt.2021.27040

221 (2021) 428–439
May

Biosorption applications of lichen *Pseudevernia furfuracea* (L) for elimination of Bezacryl Red GRL 180 from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies

Laid Guemou^{a,b,*}, Samir Kadi^c, Salima Lellou^c, Badreddine Moussaoui^b, Nadjib Benzohra^b, Mohamed Sassi^{a,d}

^aLaboratory of Improvement and Valorization of Local Animal Productions, University of Taret BP 78 Zaaroua, Taret 14000, Algeria, email: Laidguem@gmail.com (L. Guemou)

^bLife and Natural Science Department, University Center of Tissemsilt, Route de BOUGARA, Ben Hamouda, 38004, Tissemsilt, Algeria, emails: moussamed@hotmail.fr (B. Moussaoui), nadjib-22@hotmail.com (N. Benzohra)

^cLaboratory of Plant Physiology Applied to Above-Soil Culture, University of Taret BP 78 Zaaroua, Taret 14000, Algeria, emails: ksan792002@yahoo.fr (S. Kadi), lellousalima@yahoo.fr (S. Lellou)

^dLife and Natural Sciences Faculty Ibn-Khaldoun University, Taret BP 78 Zaaroua, Taret 14000, Algeria, email: mo_sassi@yahoo.fr (M. Sassi)

Received 25 August 2020; Accepted 15 January 2021

ABSTRACT

In this study, biosorption of the dye Bezacryl Red GRL 180 by two fractions of the lichen *Pseudevernia furfuracea* L. one greater than 250 μm and the other less than 250 μm , was investigated in batch system. Operating variables like biomass amount, pH, contact time, temperature, and dye concentration were explored. Fourier-transform infrared spectroscopy analyses delivered information about the possible binding groups present in the lichen, as aliphatic chains, carboxylic, and sulfonate groups. The results of batch kinetic experiments were well fitted by pseudo-second-order for the two materials. Equilibrium data were well described by the Freundlich isotherms for the two fractions of our lichen. Under optimized batch conditions, up to 121.95 mg g^{-1} for the lower fraction and 188.68 mg g^{-1} for the greater than 250 μm could be removed from solution in a relatively short time. These values show that our lichen by these two fractions has better adsorption efficiency for this industrial dye.

Keywords: Biosorption; Bezacryl Red GRL 180; *Pseudevernia furfuracea*; Kinetics; Equilibrium

1. Introduction

Since ancient times, individuals have been interested with colors. From cave canvases to the most recent contraptions, color has been a consistent companion of people [1]. Dyes are chemical substances basically used to impart color to objects [2], most dyes are complex organic molecules and they should be resistant to physical and chemical exposure. Synthetic dyes are used extensively in the majority of today's technological areas such as especially textile industry, leather tanning, paper manufacturing, food

industry, agricultural research, and cosmetics [3]. In recent times, contamination of water sources with this aesthetic poison as a consequence of various industrial activities has become a serious problem. Discharge of dye contaminated wastewaters into the aquatic environment without adequate treatment can lead to adverse effects on the aesthetic quality of water bodies and impact the ecosystem by reducing the sunlight penetration, which in turn disturbs the photosynthetic activities in the aquatic system; and occurrence of chronic and acute toxicity [4], and gas solubility in water. In addition, the textile dyes may be carcinogenic or mutagenic in nature and can produce toxic amine compounds

* Corresponding author.

Résumé : Le premier objectif de l'étude présentée dans cette thèse est de valoriser la biomasse morte d'un lichen *Pseudevernia furfuracea* L dans le domaine de traitement des eaux usées et d'améliorer les propriétés de surface de ce matériau suite à une modification chimique réalisées par attaque acide (protonation). Les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, IRTF, MEB et BET.

Le second objectif de cette étude est de tester l'efficacité de ces matériaux dans l'élimination de différents types de polluants en solutions aqueuses : un métal lourd (Pb(II)) et Colorants synthétiques cationique très utilisé dans le domaine de textile (le BEZACRYL rouge GRL 180) pour une mise en évidence de l'efficacité de ces matériaux vis-à-vis de l'adsorption de ces polluants.

L'étude de l'adsorption consiste à discuter l'effet de pH, les isothermes d'adsorption et la cinétique en utilisant une technique d'adsorption en batch. L'effet de la température a permis de réaliser une étude thermodynamique pour définir la nature des phénomènes d'adsorption. En outre, différents modèles de cinétique (premier et second ordres et diffusion intraparticulaire) et d'isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Redlich-Peterson) sont utilisés pour l'évaluation de la capacité des supports bruts (A et F) et modifiés (A5 et F5) à adsorber ces polluants organiques et inorganiques.

Les analyses FTIR ont fourni des informations sur les groupes de liaison possibles présents dans le lichen, comme les chaînes aliphatiques, les groupes carboxyliques et amines. Les résultats des expériences cinétiques ont été bien adaptés par le pseudo-second ordre pour l'adsorption des deux polluants par tous les biosorbants. Les isothermes d'adsorption sont de type L pour RED180 et de type S pour Pb(II) selon la classification de Giles *et al.* Les données d'équilibre ont été bien décrites par les isothermes de Freundlich pour le colorant RED 180 et le Pb(II) pour l'ensemble de nos matériaux (à l'exception de A pour Pb(II)). L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption ont montré que le processus de sorption du RED 180 et du Pb(II) est de type physique et exothermique, donc peu favorisé par une augmentation de température. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs affirment la spontanéité du processus d'adsorption de RED 180, contrairement à l'adsorption du Pb(II).

Mots clés: Adsorption, bezacryl red GRL 180, Plomb, *Pseudevernia furfuracea*, cinétique, isothermes.

Abstract The first objective of the study presented in this thesis is to valorize the dead biomass of lichen *Pseudevernia furfuracea* L in the field of wastewater treatment and to improve the surface properties of this material following a chemical modification carried out by acid attack (protonation). The prepared materials were characterized by XRD, FTIR, SEM and BET.

The second objective of this study is to test the efficiency of these materials in the removal of different types of pollutants in aqueous solutions: a heavy metal (Pb(II)) and synthetic cationic dyes widely used in the field of textiles (the red BEZACRYL GRL 180) for a highlighting of the efficiency of these materials with respect to adsorption of these pollutants.

The study of the adsorption consists in discussing the effect of pH, the adsorption isotherms and the kinetics by using a technique of adsorption in batch. The effect of temperature allowed a thermodynamic study to define the nature of the adsorption phenomena. In addition, different models of kinetics (first and second orders and intraparticle diffusion) and adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Redlich-Peterson) are used for the evaluation of the capacity of the raw (A and F) and modified (A5 and F5) supports to adsorb these organic and inorganic pollutants.

FTIR analyses provided information on possible binding groups present in the lichen, such as aliphatic chains, carboxylic and amine groups. The results of the kinetic experiments were well fitted by the pseudo-second order for the adsorption of both pollutants by all biosorbents. The adsorption isotherms are L-type for RED180 and S-type for Pb(II) according to the classification of Giles et al. The equilibrium data were well described by Freundlich isotherms for RED 180 dye and Pb(II) for all of our materials (except A for Pb(II)). The study of the thermodynamic parameters of adsorption showed that the sorption process of RED 180 and Pb(II) is of physical and exothermic type, thus little favored by an increase in temperature. The negative values of the Gibbs free energy affirm the spontaneity of the adsorption process of RED 180, contrary to the adsorption of Pb (II).

Keywords: Adsorption, bezacryl red GRL 180, Lead, *Pseudevernia furfuracea*, kinetics, isotherms.

المخلص: الهدف الأول من الدراسة المقدمة في هذه الأطروحة هو تثمين الكتلة الحيوية الميتة من حزاز *Pseudevernia furfuracea* L في مجال معالجة مياه الصرف الصحي وتحسين الخواص السطحية لهذه المادة بعد معالجة كيميائية يتم إجراؤه بواسطة حمض . تم الكشف عن خصائص المواد المستعملة بـ XRD و FTIR و SEM و BET.

الهدف الثاني من هذه الدراسة هو اختبار كفاءة هذه المواد في إزالة أنواع مختلفة من الملوثات في المحاليل المائية: معادن ثقيلة (Pb (II) والأصبغ الكاتيونية الاصطناعية المستخدمة على نطاق واسع في مجال المنسوجات (BEZACRYL ROUGE GRL 180) لإبراز كفاءة هذه المواد فيما يتعلق بامتصاص هذه الملوثات.

تمت دراسة الادمصاص من خلال مناقشة تأثير الأس الهيدروجيني ، متساوي حرارة الامتزاز والحركية باستخدام تقنية الامتزاز دفعة واحدة. سمح تأثير درجة الحرارة بدراسة ديناميكية حرارية لتحديد طبيعة ظاهرة الامتزاز. بالإضافة إلى ذلك ، يتم استخدام نماذج مختلفة من الخواص الحركية (الترتيب الأول والثاني والانتشار داخل الجسيمات) ومتساويات الامتزاز (لانجموير وفريونديتش ودوبينين رادوشكيفيتش وريدليش بيترسون) لتقييم قدرة المواد الخام (A و F) والمعدلة كيميائيا (A5 و F5) يدعم امتصاص هذه الملوثات العضوية وغير العضوية.

قدمت تحليلات FTIR معلومات عن مجموعات الربط المحتملة الموجودة في الأشنة ، مثل السلاسل الأليفاتية ومجموعات الكربوكسيل والأمين. تم تكيف نتائج التجارب الحركية بشكل جيد من خلال الترتيب الثاني الزائف لامتصاص الملوثين بواسطة جميع المواد الماصة الحيوية. متساوي الامتزاز من النوع L لـ RED180 والنوع S لـ Pb(II) وفقاً لتصنيف. تم وصف بيانات التوازن جيداً بواسطة متساوي الحرارة Freundlich لـ RED 180 و Pb(II) لجميع موادنا (باستثناء A لـ Pb(II)). أظهرت دراسة معاملات الامتزاز الديناميكي الحراري أن عملية الامتصاص لـ RED 180 و Pb(II) هي من النوع الفيزيائي والطارد للحرارة ، وبالتالي لا يفضلها ارتفاع درجة الحرارة. تؤكد قيم الطاقة الحرة السلبية Gibbs على عفوية عملية الامتزاز RED 180 ، على عكس امتزاز Pb(II).

الكلمات المفتاحية: الادمصاص ، أحمر بيزاكريل GRL 180 ، الرصاص ، *Pseudevernia furfuracea* ، الحركية ، متساوي الحرارة.