République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Yahia Farès de Médéa

Faculté de la technologie

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie des procédés des Matériaux

Thème

Elaboration d'un Matériau fibreux pour application biotechnologique

Proposé et dirigé par :

Mm.HACHACHE NAIMA

Réalisé par :

BABAALI TOUBA

BENBRIH SABAH

Promotion : 2022/ 2023

ملخص

الهدف من هذا العمل هوتثمين المادة الحيوية التي هي لوفا (Luffa cylindrica)، وتقييم قدرتها على إزالة الملوثات العضوية (الكريستال البنفسجي) من وسط مائي عن طريق الامتزاز الحيوي. ولتحقيق ذلك، تم إعداد عدة عينات من مواد الامتزاز الحيوي، وهي ألياف اللوفا الخام وألياف اللوفا المفعّلة كيميائيًا. أظهرت عملية امتزاز الصبغة على ألياف لوفا سرعة نسبية بطيئة، وتم الوصول إلى التوازن في الدقائق الاولى من الاتصال بين الماز/الممتزات، وسُجلت كميات مسجلة تبلغ 10^{-3} 42. ملغ/غ للكريستال البنفسجي ظهر تأثير الشروط التجريبية المختلفة على كفاءة ازالة الصبغة أن معدلات الامتزاز تعتمد على درجة الحموضة في المحاليل، وتم الحصول على أفضل معدلات ازالة عند استخدام قيم الحموضة الطبيعية للمحاليل (pH = 7.20 للكريستال البنفسجي). تنخفض إزالة الصبغات مع زيادة التركيز الأولي للصبغة وتزيد مع زيادة درجة الحرارة، وتم تسجيل أعلى معدلات تبييض عند درجة حرارة 30 درجة مئوية والتي تقدر بحوالي 13.10^{-3} ملغ/غ للكريستال البنفسجي. أظهرت عملية امتزاز الكريستال البنفسجي على الدعامات المفعلة المختلفة (بمعالجة هيدروكسيد الصوديوم) سرعة سريعة جدًا، ويتم الوصول إلى التوازن بعد 15 دقيقة من الاتصال بين الماز /الممتزات ، وتم تسجيل كمية امتزاز تبلغ $46,93.10^{-3}$ ملغ/غ في الظروف الأمثل التالية (Co = 10 ملغ/ل، m = 0.2 غ، pH الأولي = 7.2). أظهر استخدام الدعامات المفعلة تقليلًا في الوقت المستغرق.

الكلمات المفتاحية: ليفة أسطوانية ، صبغة ، الادمصاص ، إزالة

Résumé

L'objectif de ce travail est de valoriser un biomatériau qui est la Luffa cylindrica, et d'évaluer ses capacités dans l'élimination des polluants organiques (cristal violet), en milieu aqueux par biosorption. Pour ce faire, plusieurs échantillons de biosorbants ont été préparés : les fibres de luffa brutes, les fibres de luffa activées chimiquement. L'adsorption de colorant sur les fibres de luffa cylindrica a montré une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact entre adsorbat/adsorbant, avec des quantités enregistrées de 42. 10^{-3} mg/g pour le cristal violet. L'effet des différents paramètres opératoires sur le rendement de décoloration des solutions a montré que les taux d'adsorption dépendent du pH des solutions, les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus au pH libre des solutions (pH=7,2 pour le cristal violet.) L'élimination des colorants décroit avec l'accroissement de la concentration initiale en colorant et croit avec l'élévation de la température avec des taux maximaux enregistrés à 30°C et qui sont estimés à 13.10^{-3} mg/g pour le cristal violet. La biosorption de cristal violet sur les différents supports activés (traitement NaOH) à montrer une cinétique très rapide, l'équilibre est atteint après 15 minutes de contact entre adsorbat/adsorbant, avec un quantité absorbée enregistré de $46,93.10^{-3}$ mg/g aux conditions optimales suivantes (Co=10mg/l, m=0.2 g, pH initial=7.20). L'utilisation des supports activés a montré la réduction de temps.

Mots clés : luffa cylinqrica, colorant, adsorption, élimination

Abstract

The objective of this work is to valorize a biomaterial, which is Luffa cylindrica, and evaluate its abilities in removing organic pollutants (crystal violet) from aqueous media by biosorption. Two accomplish this, too biosorbent samples were prepared: raw luffa fibers and chemically activated luffa fibers. The adsorption of the dye onto Luffa cylindrica fibers exhibited a relatively slow kinetics, an equilibrium reached after first minutes of contact between the adsorbate and the adsorbent, resulting in recorded quantities of 42.10^{-3} mg/g for crystal violet. The effect of the different operating parameters on the dye discoloration efficiency showed that adsorption rates depend on the pH of the solutions. The highest discoloration rates were obtained at the pH of the solutions (pH = 7.2 for crystal violet). The removal of dyes decreased with increasing the dye concentration and increased with the elevation, with maximum rates recorded at 30°C, estimated at 13.10^{-3}mg/g for crystal violet. The biosorption of crystal violet on the different activated supports (treated with NaOH) showed a fast kinetics, with equilibrium reached after 15 minutes of contact between the adsorbate and adsorbent, and an absorbed quantity of $46{,}93.10^{-3}$ mg/g recorded under the following optimal conditions (Co = 10 mg/l, m = 0.2 g, initial pH = 7.2). The use of activated supports demonstrated a reduction in time.

Key words: cylindrical loofah, dye, adsorption, elimination

Remerciement

Nous remercions dieu tout puissant de nous avoir guidé et accordé le privilège de mener à bien nos études.

Nos plus vifs remerciements vont à tous ceux qui, par leur aide, leur compétence et leur disponibilité, ont contribué à l'aboutissement de ce mémoire.

En premier lieu, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice Dr.ACHACHE NAIMA, de nous avoir permis de réaliser ce travail sous sa direction, merci pour votre disponibilité, et vos précieux conseils et vos orientations durant toute la durée de ce travail.

On voudrait adresser mes vifs remerciements aux membres du jury de mémoire

Dr.Maachou Hamida, pour l'honneur qu'elle nous 'a fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Dr. Zouambia Karima d'être parmi les membres de jury et de nous faire l'honneur d'examiner ce modeste travail.

Un merci tout particulier à toutes les personnes qui nous ont soutenus durant la réalisation de ce travail, surtout l'ingénieur de laboratoire

M elle Benhaoua Meriem.

Il nous serait impossible, enfin de ne pas saluer ; nos parents, nos proches, nos frères et nos sœurs pour leurs aides et leurs encouragements, nous n'oublions pas non plus la bande de nos amis chacun de son nom.

Merci pour votre disponibilité et votre gentillesse.

S & T.



Dédicace

Je tiens à dédier ce travail

A mon cher père, pour son soutien, sonaffection et la confiance qu'il m'a accordé

A ma chère mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

A ma chère unique sœur Fella

A mes frères Bilale,Fouad

A mes nièces Mounir, Hichem Mouhamed, Moataz bilah et Anaîs

A mes chères copines la source d'espoir et de motivation Amel, Rima.

A mes amis Mimi, lamia Farah, Hayat, Firdaws, Ahlame, Nawal.

Enfin, je remercie mon binôme, Touba qui a contribué à la réalisation de ce travail



Dédicace

Je tiens à dédier ce travail

A ma chère mère, pour son amour, sa patience, sesencouragements et ses sacrifices

A mes chères sœurs Selma, Nesrine et Najat la source d'espoir et de motivation

A mes frères Abderrahmane, Menad

A mes nièces Malak et Yasmine

A mes cousines Chaima et Aicha

A ma grand-mère pour sa douceur et sa gentillesse

A mes amis Amel, Imane, Meriem, Rima, Firdaws, Farah et tousqui m'aide et compulse ce modeste travail.

Enfin, je remercie mon binôme, Sabah, qui acontribué à la réalisation de ce travail

Touba



LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A : Absorbance.

B .E .T : Langmuir; Brunauer, Emmet.

CV: Cristal violet.

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L).

F : Freundlich

FLC : Fibre du luffa cylindrica

FLCB : Fibre du luffa cylindrica brute

$FLCT_{(aliquat)}$: Fibre du luffa cylindrica traitée par aliquat

$FLCT_{(NaOH)}$: Fibre du luffa cylindrica traitée par NaOH

g : gramme.

Kf : Constante de Freundlich.

KJ: Kilo Joule.

Kcal: kilo calories.

Kl: Constante de Kangmuir

l : Langmuir.

L: litre

m : mètre.

nm : nanomètre.

Mol: mole.

m: Masse du support (g).

Nb : Nombre.

PH : potentiel hydrogène.

Qe ;quantité absorbée

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

UV : Ultraviolet.

V : Volume de solution (substrat) (litre).

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

Liste des Figures

Figure	page
FigureI.1: La structure polyporeuse hiérarchique de l'éponge luffa	3
Figure II.2: Les parties de l'éponge de luffa	6
Figure III.3: Utilisation de luffa	7
Figure IVI .1 : le phénomène d'adsorption	9
Figure VI .2 : Schéma de l'adsorption physique	10
Figure VII.3: mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	12
Figure VIII.4: Les différents types d'isothermes d'adsorption	13
Figure VIIII.5: charbon actif	17
FigureIX.6: L'argile	18
Figure II.7: Zéolithe	18
Figure II.8:L'alumine activée	19
Figure II.9: Gels de silice	19
Figure II.10: Adsorbants à base de polymère	20
Figure III.1: Appareils utilisés	22
Figure III.2: Préparation de luffa	25
Figure III.3: séchage de luffa cylindrique dans l'étuve	25
Figure III.4: Appareil de broyage	26
Figure III.5: les fibres de luffa broyées	26
Figure III.6: Spectre UV/Visible du Cristal violet	27
Figure III.7: la solution mère et solutions filles à différents concentrations	27
Figure III.8: Organigramme d'établissement de la cinétique d'adsorption	28
Figure III.9:Figure correspondante au protocol expérimental	29
Figure III.10: les fibres luffa traitée avec l'aliquat	31

Liste des Figures

Figure III.11: Traitement avec la soude caustique NaOH	31
Figure IV.1: Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica.	34
Figure IV.2: Courbe d'étalonnage de cristal violet à λ_{max}	36
Figure IV.3: Effet de temps de contact d'adsorption de CV sur les fibres de FLCB.	37
Figure IV.4: Effet de la concentration initiale d'adsorption sur cristal violet sur les fibres de FLCB**.**	38
Figure IV.5: Effet du pH sur l'adsorption de CV sur les fibres de FLCB	39
Figure IV.6: Effet de la température sur l'adsorption de CV sur FLCB.	39
Figure IV.7: Effet de volume sur l'adsorption de CV sur FLCB	40
FigureIV.8: Cinétique d'adsorption de CV sur $FLCT_{(aliquat)}$	41
Figure IV.9: Effet de temps du contact de CV sur $FLCT_{(NaOH)}$	42
Figure IV.10**:** Cinétique d'adsorption de CV sur $FLCT_{(NaOH)}$.	43
Figure IV.11: Effet du pH sur l'adsorption de CVsur les $FLCT_{(NaOH)}$.	44
Figure IV.12: Effet de la température sur l'adsorption de CV sur $FLCT_{(NaOH)}$.	44
Figure IV.13 : l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir, (CV sur $FLCT_b$)	45
Figure IV.14 : Evolution de ln Qe en fonction de ln Ce selon le modèle de Freundlich, (CV sur $FLCT_b$)	46
Figure IV.15 : l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir CV sur $FLCT_{(aliquat)}$	46
Figure IV.16: Evolution de ln Qe en fonction de ln Ce selon le modèle de Freundlich,(CV sur $FLCT_{(aliquat)}$)	47
Figure VI.17: l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de	47

Langmuir (CV sur FLCT $_{(NaOH)}$).	
Figure IV.18: Evolution de ln Qe en fonction de ln Ce selon le modèle de Freundlich,(CV sur FLCT $_{(NaOH)}$)	49

Liste des Tableaux

Tableau	**page**
Tableau I.2: Composition chimique des fibres Luffa cylindrique	5
Tableau II.1:Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	11
Tableau III.1:Caractéristiques physico-chimiques de Cristal violet	23
Tableau III.2 : Caractéristique physico-chimique de l'aliquat	24
Tableau IV.1: Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux étudiés .	35
Tableau IV.2: Paramètres caractéristique des modèles mathématiques Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour tous les échantillons de la FLCB et FLCT	48

Table des Matières

Introduction Générale....1

Chapitre I....2

Luffa Cylindrique....2

I .1.Historique....3

I.2.Définition....4

I.3.Propriétés de luffa cylindrique....4

I.4.Composition chimique des fibres de luffa cylindrique....4

I .5. Morphologie des fibres de luffa cylindrique....5

I .5.1. Au l'échelle macroscopique [10]....5

I .6. Utilisation de la Luffa dans différent domaines....6

I.7.1. Utilisation domestique....6

I.7.2.Utilisation pharmaceutique et médicale....6

Chapitre II....8

Phénomène d'Adsorption....8

II.1.Généralité et définition d'adsorption....9

II.2.Nature de l'adsorption....9

II.2.1.Adsorption physique (ou Physisorption)....9

II.2.2.Adsorption chimique (ou chimisorption)....10

II.3.Mécanismes d'adsorption....11

II.4.Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption....12

II.5.Isothermes d'adsorption....12

II.5.1.Classification des isothermes d'adsorption....13

II.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption....14

II .5.2.1.Modèle de Langmuir....14

II.5.2.2.Modèle de Freundlich....15

II.5.2.3.Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)....15

II.6.Domaine d'application de l'adsorption....16

II.7.Types d'adsorbants....17

II.7.1.Charbons actifs....17

II.7.2.Adsorbants minéraux....17

II.7.2.1. Argile....17

II.7.2.2. Zéolithe....18

II.7.2.3. Alumine activée 18
II.7.2.3.Gel de silice 19
II.7.3.Adsorbants à base de polymère 19
II.8.Conclusion 20
III.1.Présentation des produits et appareils 21
III.1.1.Produits et réactifs utilisés 21
III.1.2.Appareillage 21
III.1.3.Cristal violet (colorant cationique) : 23
III.1.4.Aliquat 336 : 24
III.2.Préparation des FLC 24
III.3.Etude de l'adsorption de CV sur les FLC 26
III.3.1.Détermination de la longueur d'onde maximale 26
III.3.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage 27
III.3.3.Cinétique d'adsorption 27
III.3.4.Thermodynamique d'adsorption : 30
III.3.4.1.Effet de la température : 30
III.3.4.2.Effet du pH : 30
III.3.4.3 Effet de volume : 30
III.3.5.Etude d'adsorption du CV sur les FLC traitées 31
IV.1.Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR 34
IV.2.Etude de l'adsorption du CV sur les FLC brutes et traitées. 36
IV.2.1.Courbe d'étalonnage 36
IV.2.2.Cinétique d'adsorption 37
IV.2.3.Thermodynamique d'adsorption : 37
IV.2.4. Etude de la cinétique sur les fibres luffa traitée : 41
IV.2.4.1. Cinétique d'adsorption sur les fibres de Luffa traitée par l'aliquat : 41
IV.2.4.2.Cinétique d'adsorption sur les fibres de Luffa traitée par la soude caustique (NaOH). 42
a)- Thermodynamique d'adsorption : 43
IV.2.4.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption de CV sur les FLC brutes et traitées 45

Introduction Générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En même temps ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Souvent ces substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de système de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle d'eau.

Parmi ces industries, on trouve industrie du tannage et du textile, ou elles utilisent essentiellement l'eau dans la teinture et les rejets dans ce type d'industrie sont connus par leurs colorations intenses, la présence des colorants est un problème inévitable. Alors trouver un procédé de traitement qui est techniquement et économiquement adapte au moyen de l'entreprise est devenue leur objectif primordial**[1]**..

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption **[2**].

L'opération d'adsorption comme étant une méthode de dépollution exploite la capacité que possèdent certains solides à concentrer des substances spécifiques à leur surface. De cette manière, un ou plusieurs constituants d'une des phases liquide ou gazeuse peuvent être éliminés. De nombreux matériaux sont utilisés dans le procédé d'adsorption, le charbon actif est considéré le meilleur malgré son coût élevé. Les biomasses, les résidus des plants et les fibres végétales sont aussi exploités comme étant des matériaux adsorbants qui sont toujours en développement avec l'apparition de nouvelles technologies dites 'propres'**[2].**

Dans cette optique, ce travail de recherche a pour but d'étudier la possibilité d'élimination des polluants organiques en milieu aqueux par adsorption sur la Luffa cylindrica ou la courge éponge. Ce matériau présente un grand intérêt en raison de son cout accessible et son abondance.

Afin de voir l'efficacité de notre procédé de traitement, le cristal violet (CV) été testé comme colorant.

Pour ce faire, notre travail s'articule en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données sur le matériau végétale utilisé dans notre étude « Luffa Cylindrica », ces origines et ces propriétés physico-chimiques.
- Le deuxième chapitre porte des généralités sur l'adsorption et ses différents modèles.
- Le troisième chapitre est fondé sur la description du matériel et des différentes.
- Le quatrième chapitre est consacré pour résultats obtenus et différents discussions

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et des perspectives.

Chapitre I

Luffa Cylindrique

Luffa (Luffa cylindrica (L.) Roem syn L. aegyptiaca Mii) (LC), produit appelé aussi courge éponge, loofah, éponge végétale, éponge de bain ou courge torchon, est membre de la famille des cucurbitacées **[2].** Il pousse comme une fleur de vigne annuelle avec les fleurs pollinisées se développant en fruits verts cylindriques **[3].** Le fruit mûr et sec se compose d'une coque dure entourant un réseau rigide et dense de fibres de cellulose (éponge), adapté pour le support et la dispersion de centaines des graines noires plates et lisses **[4]**. Il y en a deux variétés courantes d'éponge luffa, nommé éponge luffa de faible densité et luffa éponge de haute densité. La taille de la plante varie en fonction de son emplacement, allant de 15 cm à 1 m voire plus de 1 m dans certaines zones **[5]**.

Les propriétés physiques de luffa cylindrica dépendent de plusieurs facteurs, telles que l'origine de la plante, les conditions météorologiques, la nature du sol, etc. Figure I.1

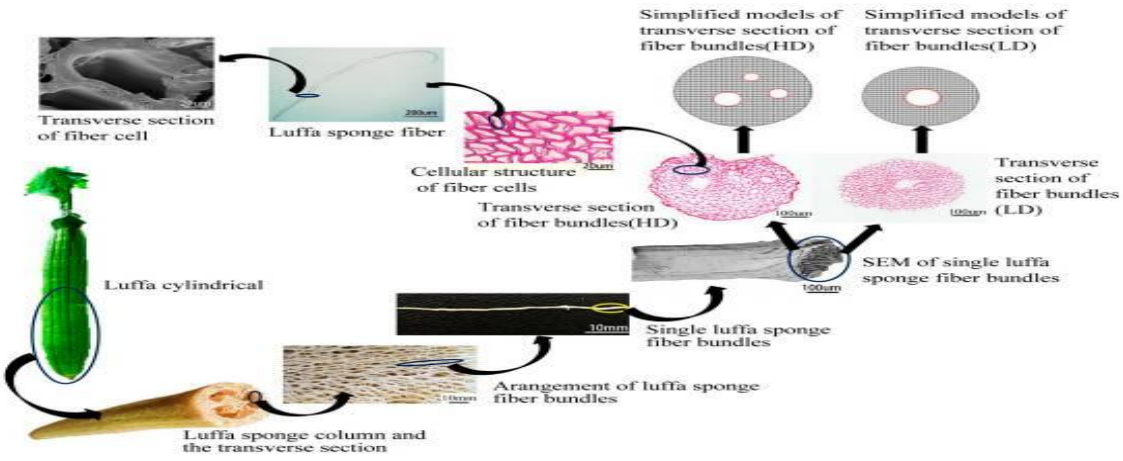


Figure II.1: Structure polyporeuse hiérarchique de l'éponge luffa (y compris la colonne d'éponge luffa, faisceaux de fibres d'éponge luffa et cellules de fibres d'éponge luffa) **[6].**

I .1.Historique

L'utilisation du luffa comme plane industrielle a débuté au japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à la vapeur et pour ceux à moteur diesel.

Le luffa originaire de la bande tropicale d'Asie est une culture traditionnelle à usage alimentaire officinal, et ornemental dans certains pays comme l'Inde, la Malaisie, le japon et le Moyen orient **[7].**

I.2.Définition

L'éponge de luffa, un matériau naturel poreux reliant les fibres, provient de la plante *Luffa cylindrique* appartenant à la famille des *cucurbitacées*. Les principaux composants chimiques des fibres sont la cellulose/hémicellulose et la lignine. De plus, il peut contenir de petites quantités de protéines, d'acides aminés, de polypeptides, de glycosides et d'autres composés inorganiques**.**

L'éponge de luffa est largement utilisée comme aliment, comme produit d'entretien ménager quotidien, comme amortisseur, comme filtre à usage militaire ainsi que dans la médecine traditionnelle chinoise. Ainsi, ce composite renforcé de fibres naturelles a été largement étudié. Par exemple, la surface et la stabilité thermique d'une éponge de luffa brésilienne ont été caractérisées de manière exhaustive après des traitements chimiques par certains agents chimiques , et sa forte capacité d'adsorption de liquide **[4].**

I.3.Propriétés de luffa cylindrique

Les éponges présentent un degré élevé de porosité entre 79-93 %, un volume de pores spécifique 21-29 g/cm^3 de densité (0,02-0,04 g/cm^3). La stabilité de luffa cylindrique à des pH de 1 à 14 et après 5 cycles d'autoclavage à 120 °C pour 20 min est étudiée et montre sa résistance comme matériau pouvant être utilisé en dix biotransformation. Elle est abrasive (mais qui ne rayent pas), absorbants, relativement souples, imputrescibles. Luffa cylindrique a des propriétés physique stables et sont non toxique, biodégradable. Ces propriétés en font des matrices appropriée pour des cellules de plante, des cellules d'algues, des bactéries et des cellules de levure .cette éponge est un excellent exfoliant dermique **[8].**

I.4.Composition chimique des fibres de luffa cylindrique

La composition massique des différents composants du luffa cylindrique est résumée dans **le Tableau I.1 [9].**

Tableau VI.2: Composition chimique des fibres Luffa cylindrique **[9].**

Composant	**Fraction massique %**
Cendre	0,7 ± 0,2
Extractifs	3,1 ± 0,5
Lignine	15,2 ± 1,0
Cellulose	65,5 ± 0,5
Hémicellulose	17,5 ± 0,5

I .5. Morphologie des fibres de luffa cylindrique

I .5.1. Au l'échelle macroscopique [10]

On observe l'aspect général du fruit de luffa cylindrique de l'intérieur vers l'extérieur on distingue 3 parties :

- (**a**) La partie du fruit représente le noyau ou le filet.
- (**b**) La paroi interne.
- (**C**) La paroi externe de luffa cylindrique
- (**d**) Le lien entre le noyau et paroi interne **[10].**

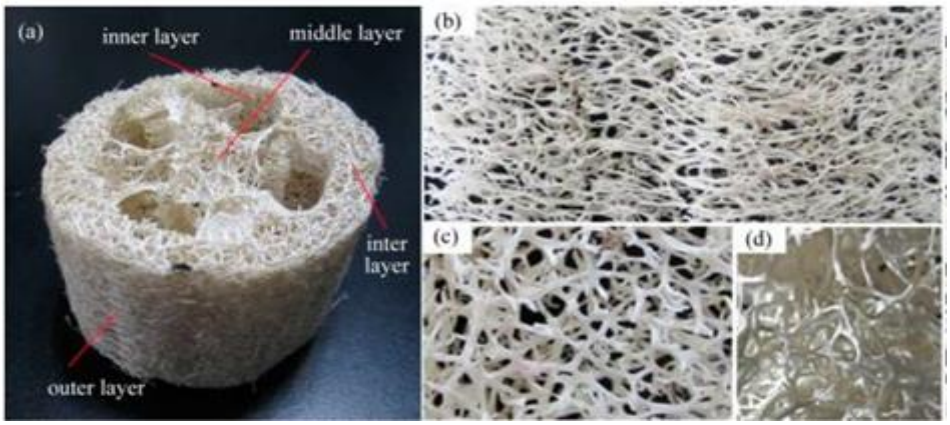


Figure I.2: Parties de l'éponge de luffa **[10].**

((**a)** La partie du fruit représente le noyau ou le filet, (**b**) La paroi interne, (**C**) La paroi externe de luffa cylindrique, (**d**) Le lien entre le noyau et paroi interne)

I .6. Utilisation de la Luffa dans différent domaines

I.7.1. Utilisation domestique

Les jeunes fruits verts sont employés comme éponge de douche, éponge de nettoyage de vaisselles, de vitre ou de verre. Grâce à son élasticité, le Luffa peut aussi être employé dans les matériels d'emballage et les paniers **[11].**

I.7.2.Utilisation pharmaceutique et médicale

Dans les différentes pharmacopées traditionnelles brésiliennes, les feuilles fraîches sont employées afin de traiter plusieurs maladies. Etant une plante tonique, émétique et diurétique, elle est utile dans le traitement des maladies dermatologiques comme les boutons, et pour soigner l'asthme et les bronchites chroniques grâce à la propriété purgative du fruit de Luffa, mais aussi pour les maladies intérieures tel que le rhumatisme grâce à la circulation du sang que l'éponge induit sur la peau, ainsi que pour soigner le mal de dos, l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fruits de Luffa sont utiles dans la fièvre et les tumeurs, etc. **[12 ,13]**. Des tests cliniques ont été réalisés en 1999, pour une utilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autres constituants) dans le traitement des sinusites aigues **[14].**

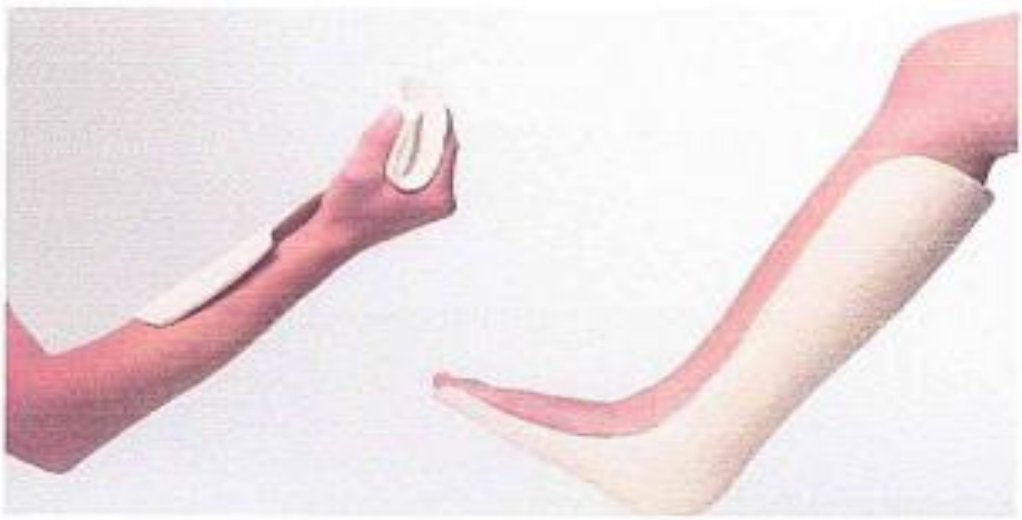


Figure I.3: Utilisation de luffa dans le domaine parapharmaceutique **[14].**

Chapitre II

Phénomène d'Adsorption

II.1.Généralité et définition d'adsorption

l'adsorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption **[15]**.

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interfase **[16].**

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption **[17]**, comme montre la (figure II.1).

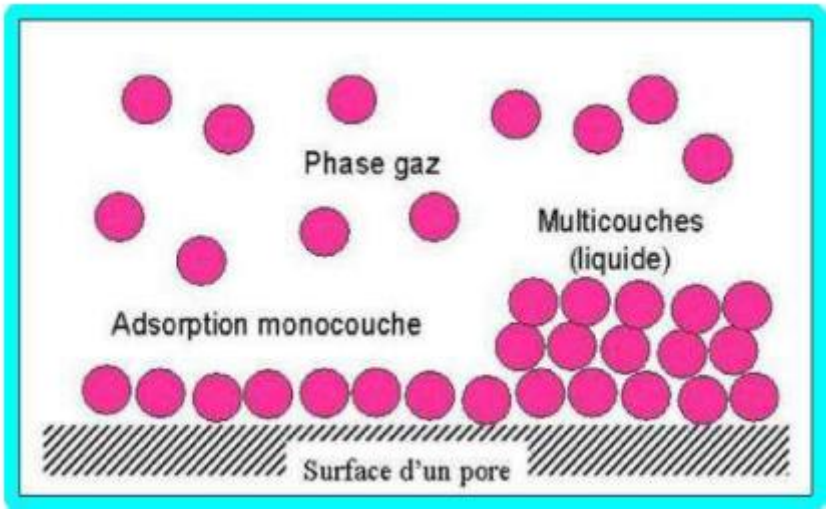


Figure II .1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption **[17].**

II.2.Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

II.2.1.Adsorption physique (ou Physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique ; comprenant les

force dites de Wan Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kJ/mole **[18].** Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par abaissement de la température **[19].**

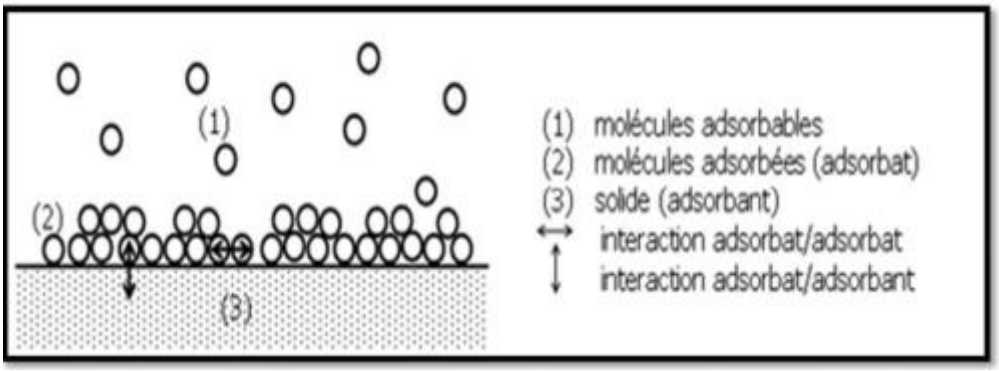


Figure II .2 : Schéma de l'adsorption physique **[19].**

II.2.2.Adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique **[20].**

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol **[21].**

Tableau VII.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique**[21]**.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	nférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
La distance entre les molécules et la surface du solide	Grand	petit

II.3.Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

1. diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
2. transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
3. réactive d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile **[22-23].**

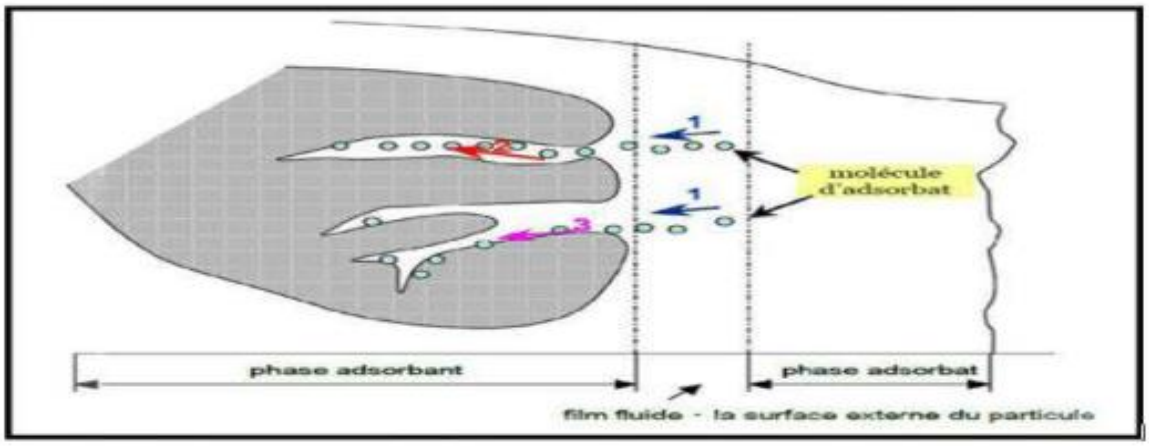


Figure II.3: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain **[24].**

II.4.Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux **[25]** sont :

- Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH

II.5.Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P.

$$\mathbf{Na = f(P, T, gaz, solide)}$$

Na : représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption

Est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression **[26].**

$$\mathbf{Na = f(p)T, gaz, solide}$$

II.5.1.Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll **[27].** La figure (III.4) illustre les différents types d'isothermes d'adsorption

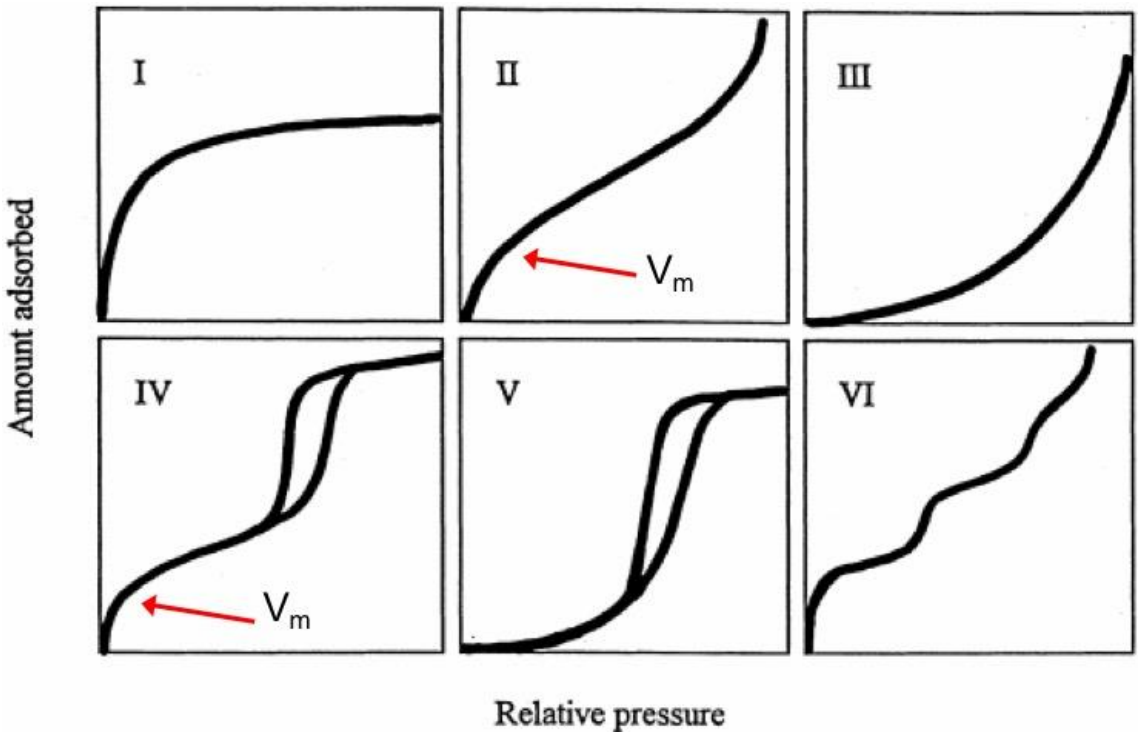


Figure II.4: Les différents types d'isothermes d'adsorption **[28].**

- **Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25A° **[29].**

- **Isotherme de type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500A° **[29]**.

- **Isotherme de type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions ou la chaleur d'adsorption De l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dés le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire **[29]**.

- **Isotherme de type IV**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 A°. La pente croit à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée **[29]**.

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores **[29]**.

II.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

II .5.2.1.Modèle de Langmuir

Langmuir **[30]** propose le modèle suivant :

$$Qe = \frac{a.b.c_e}{1+b.c_e} \qquad \text{(II.1)}$$

Où:

Q_e: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre pa unité de poids de l'adsorbant << capacité d'adsorption>> ($mg.g^{-1}$).

Ce : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

a : capacité d'adsorption à la saturation ($mg.g^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

b :coefficient d'adsorption ($L.mg^{-1}$), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant-adsorbat).

a.b : K_L : constante d'équilibre de Langmuir ($L.g^{-1}$) :

La linéarisation de l'équation de Langmuir conduit à l'équation suivante **[30] :**

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a.b.ce} + \frac{1}{a} \qquad \text{(II.2)}$$

II.5.2.2.Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique De l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles **[31]**.

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = KC_e^{1/n} \qquad \text{(II.3)}$$

Où :

qe: Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

Ce : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et **1/n :** Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est Obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \qquad \text{(II.4)}$$

En traçant **Ln qe** en fonction de **Lnce**, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine **ln K [32].**

II.5.2.3.Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie

d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration Cs de saturation. L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante **[33].**

$$\frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{q_m}} = \frac{\mathbf{KB}(\frac{c}{c_0})}{(\mathbf{1}-\frac{c}{c_0}[\mathbf{1}+(\mathbf{KB}-\mathbf{1})\frac{c}{c_0}])} \qquad \text{(II.5)}$$

C : concentration au temps t (mg/l).

C0 : Concentration initiale (mg/l).

qt : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

qm : Capacité de rétentionmonomoléculaire en (mg/g).

KB : Constante de B.E

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation$\frac{\mathbf{c}}{\mathbf{q_e}}(\mathbf{c_0}\text{-}\mathbf{c})$ en fonction de $\frac{\mathbf{c}}{\mathbf{q_e}}$ permettent de déterminer le **KB** et **qm**.

$$\frac{c}{q_e(c_0-c)} = \frac{1}{q_m KB} + \frac{KB-1}{q_m KB}\left(\frac{c}{c_0}\right) \qquad \text{(II.6)}$$

II.6.Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants **[34]** :

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Décoloration et traitement des eaux.

II.7.Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.7.1.Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. **[35]**.



Figure II.5: charbon actif **[36]**

II.7.2.Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés

II.7.2.1. Argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants **[37].**



FigureII.6: L'argile **[38].**

II.7.2.2. Zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m_2/g mais, ils présentent une bonne sélectivité **[37]**.



Figure II.7: Zéolithe **[39].**

II.7.2.3. Alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des

pores est couverte de groupements A_l-O_H, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m_2 /g **[35]**.



Figure II.8:L'alumine activée **[40].**

II.7.2.3.Gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice **[41].**



Figure II.9: Gels de silice **[42].**

II.7.3.Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses **[43].**



Figure II.10: Adsorbants à base de polymère **[44].**

II.8.Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons définie l'adsorption comme étant une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines.

Chapitre III

Matériels et Méthodes

Dans le but d'étudier l'élimination d'un colorant par des fibres de luffa cylindrica suivant le phénomène d'adsorption, on a consacré cette partie à notre travail expérimental qui est subdivisé en deux parties essentielles :

Première partie, nous avons étudié la fixation du cristal violet (CV) sur les fibres de luffa cylindrica vierges (FLC_v) ainsi que les différents facteurs influençant sur la fixation tel que (la concentration initiale d'adsorbat, la température, pH, la masse de FLC, Volume de la solution).

Deuxième partie,la fixation de CV sur les fibres FLC traitées par aliquat 336 et par la soude caustique (NaOH), et les paramètres influençants ont été étudiés dans cette partie.

Les travaux de notre étude ont été réalisés dans le laboratoire d'analyse physico-chimiques de l'université de Yahia Fares de Médéa

III.1.Présentation des produits et appareils

Comme tout travail expérimental, un ensemble des produits chimiques et des appareils ont été utilisés pour réaliser ce travail expérimental, sans oublier la verrerie classique.

III.1.1.Produits et réactifs utilisés

- Les fibres de luffa cylindrica (FLC)
- Le colorant: cristal violet (colorant cationique), (CV)
- Soude caustique (NaOH 1N).
- Acide chlorhydrique (HCl 1N).
- Aliquat 336
- Toluène

III.1.2.Appareillage

L'ensemble des matériels utilisé sont présenté dans la **Figure III.1**

a) Spectrophotomètre UV-visible
b) spectrophotomètre FTIR-8400
c) Bain marie thermostat

d) pH mètre
e) Balance
f) Etuve
g) Agitateur



(a) (b) (c)



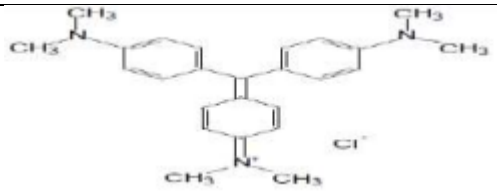
(d) (e)

Figure III.1: Appareils utilisés : (a) Spectrophotomètre UV-visible, (b) spectrophotomètre FTIR-8400, (c) Bain marie thermostat, (d) pH mètre, (e)Balance

III.1.3.Cristal violet (colorant cationique) : Le violet de méthyle est un terme qui englobe trois composés qui diffèrent par le nombre de groupes méthyle fixés au groupe fonctionnel amine. Ils sont tous solubles dans l'eau, l'éthanol, le diéthylène glycol et le dipropylèneglycol **[45].**

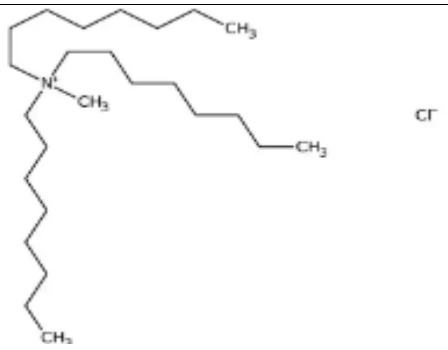
Le tableau suivant récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant

Tableau VIII.1: Caractéristiques physico-chimiques de Cristal violet **[45].**

Formule brute	$C_{25}H_{30}Cl\ N_3$
Structure chimique	
Masse molaire	408 g.mol-1
Apparence	Poudre vert foncé ou cristaux
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Textile, Colorant en bactériologie
Dénomination chimique	Chlorure d'hexaméthylpararosanilinium
λ_{Max}	590nm

III.1.4.Aliquat 336 : catalyseur de Starks) est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme catalyseur de transfert de phase et réactif d'extraction des métaux. Il contient un mélange de chaînes en C 8 (octyle) et en C 10 (décyle) avec une prédominance en C 8. C'est un liquide ionique **[46].**

Tableau IX.2: Caractéristiques physico-chimiques de l'aliquat336 **[46**].

Formule brute	$C_{25}H_{54}ClN$
Structure chimique	
Masse molaire	404,16 g.mol-1
Apparence	Liquide visqueux incolore
Viscosité	1500 mPa·s à 30 °C
Dénomination chimique	Chlorure de méthyltrioctylammonium
Point de fusion	−20 ° C (−4 ° F; 253 K)
Point d'ébullition	225 ° C (437 ° F; 498 K)

III.2.Préparation des FLC

Avant leur utilisation pour l'adsorption du colorant, les FLC doivent subir un traitement, par lequel on va les laver, sécher et broyer.

1) Lavage :

L'objectif voulu du lavage et d'éliminer tous les débris végétaux et autres impuretés (reste de terre …….) qui peuvent modifier les propriétés d'adsorption.

a) Découper longitudinalement luffa cylindrique.

b) Laver avec l'eau distillée.

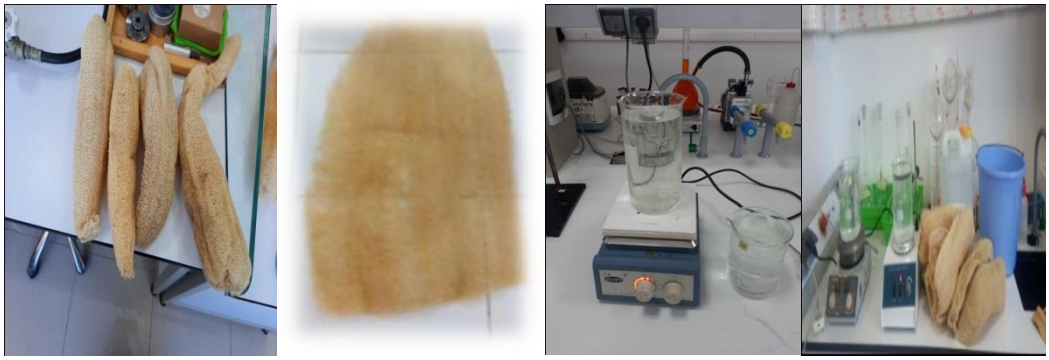


Figure III.2: préparation du luffa cylindrica

2) Séchage :

Séchage est effectué dans l'étuve à 105°C pendant 24h.



Figure III.3: séchage de luffa cylindrique dans l'étuve

3) Broyage :

Pour faciliter le travail avec le matériau, un broyage a été effectué à l'aide d'un appareil marque Moulinex pour l'obtention des fibres plus au moins fine



Figure III.4: Appareil de broyage

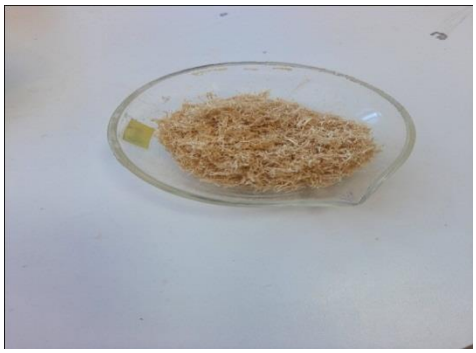


Figure III.5: les fibres de luffa broyées

III.3.Etude de l'adsorption de CV sur les FLC

III.3.1.Détermination de la longueur d'onde maximale

La première approche consiste à la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible du colorant, c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration.

Pour déterminer λ_{max} du colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, et ce pour une longueur d'onde variée entre 400 nm et 800nm, Les résultats des mesures de l'absorbances pour le colorant est présenté sur la **FigureIII.6**

La longueur d'onde maximale d'absorption obtenue pour le colorant **cristal violet** est de **587nm**

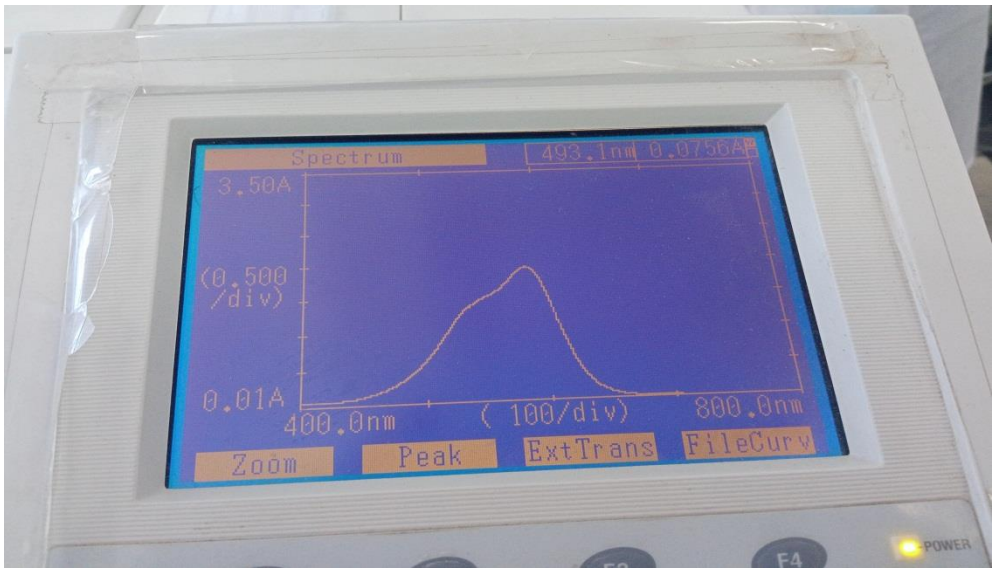


Figure III.6: Spectre UV/Visible du Cristal violet (**10 mg/L**, **pH=7.20**).

III.3.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage

On prend plusieurs concentrations faibles de CV et on mesure leurs absorbances correspondantes à longueur d'onde maximale (λ_{max} = 587nm).



Figure III.7: la solution mère et solutions filles à différentes concentrations

III.3.3.Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique sont réalisés en mélangeant des volumes de 20ml de solutions de Cristal violet à une concentration de 10 mg/L, avec une masse de 0.2g des fibres de luffa cylindrica (FLC). Nous avons noté que la température du milieu était de 22°C. D'autre part, L'homogénéisation des mélanges est assurée par une vitesse d'agitation

constante de 150 tr/min. La concentration du colorant est déterminée par spectrophotométrie UV/Visible avec une longueur d'onde λ = 587nm

Conditions de travail

Les résultats ont été obtenus après des tests préliminaires :

- ✓ La masse de l'adsorbat m_s= 0.2 g
- ✓ Le volume d'imprégnation (adsorbant) V=20 ml
- ✓ La température T=22.4°C
- ✓ Concentration initiale de la solution de cristal violet C=10 mg/L
- ✓ pH de solution 7.20

Les expériences qui ont été faite dans cette étude ont suivis l'organigramme présenté dans la figure III.8

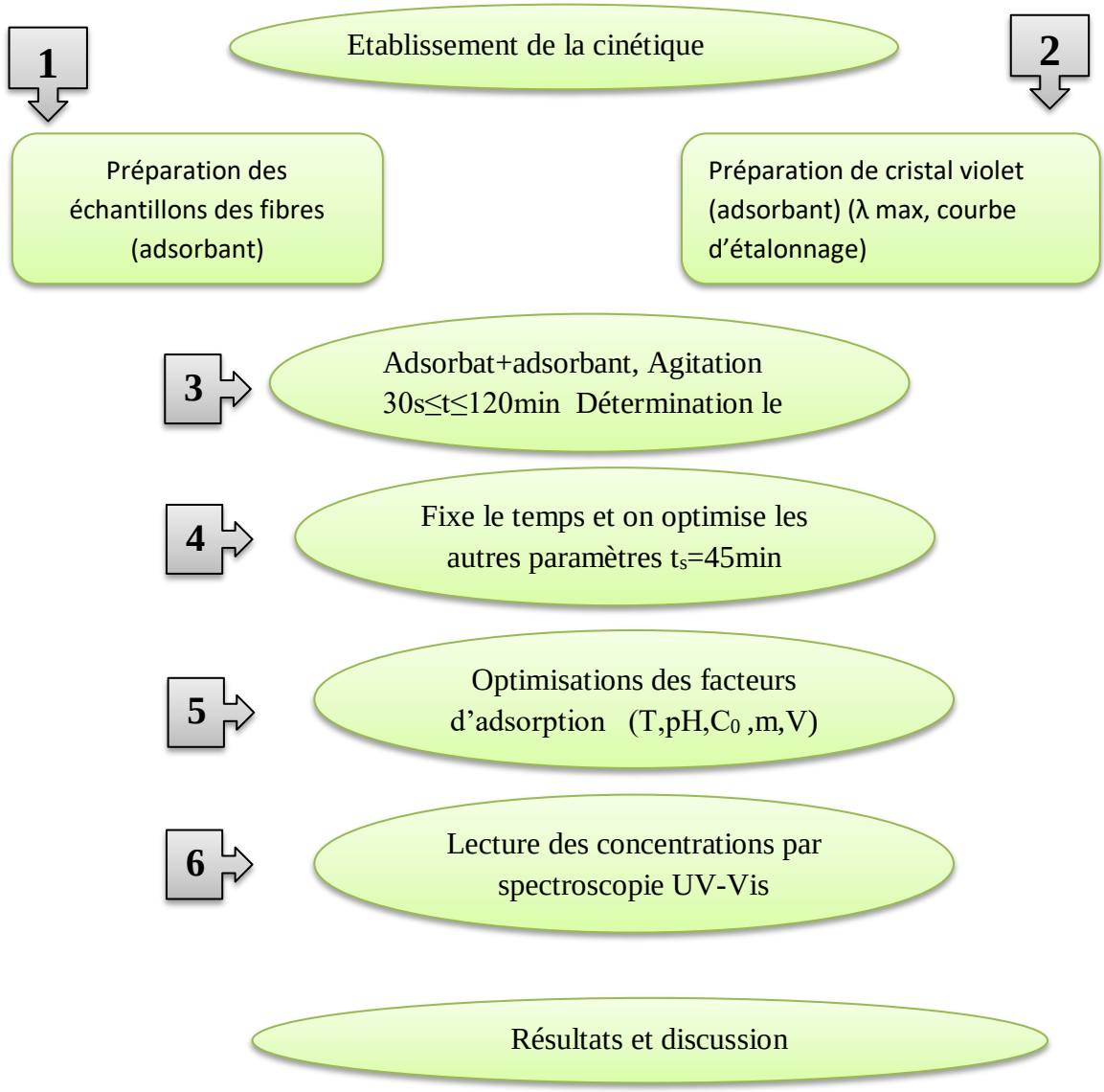


Figure III.8: Organigramme d'établissement de la cinétique d'adsorption

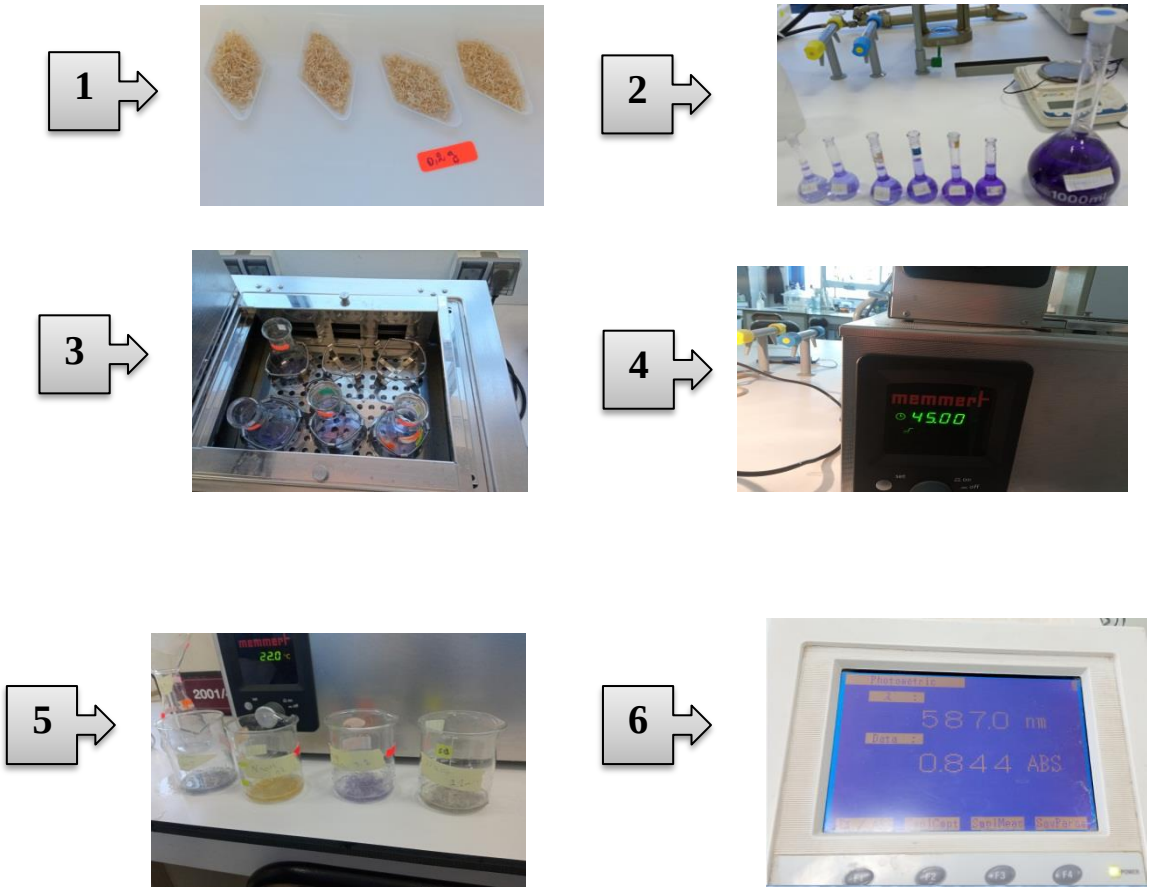


Figure III.9: Figure correspondante au protocole expérimental

✔**Calcul des quantités adsorbées :**

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : Quantité de CV par unité de masse de solide (en $mg.g^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale ($mg.L^{-1}$).

Ce : Concentration résiduelle à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

V : volume de solution de CV (ml).

m : masse des fibres de luffa cylindrique (g).

III.3.4.Thermodynamique d'adsorption :

Dans le but de bien comprendre ce phénomène intéressant, l'effet de quelques paramètres comme la température, concentration initiale et le pH ont été étudiés.

(Les résultats ont été obtenu après des tests préliminaire).

III.3.4.1.Effet de la température :

Condition de travail

- ✓ Fixer le temps d'adsorption (45minutes).
- ✓ Concentration initiale de la solution fille est 2mg/l.
- ✓ Températures variables (5, 15, 22, 30,40) on note meilleure T.
- ✓ pH de la solution est 7.20

III.3.4.2.Effet du pH :

Le pH initial des solutions est ajusté par l'ajout des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide hydrochlorique HCl (1 N).

Pour étudier l'effet du pH sur la quantité adsorbée de cristal violet nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 12

Conditions de travail

- ✓ La masse de l'adsorbat m_s=0.2g ;
- ✓ La concentration de cristal violet (fille) = 2mg/L ;
- ✓ Le volume d'imprégnation (adsorbant) V=20mL ;
- ✓ Le temps de contact t=45 min ;
- ✓ La température ambiante, T= 22.4 ;
- ✓ pH de solution varie entre 2 et 12.

III.3.4.3 Effet de volume :

Conditions de travail

- ✓ La masse de l'adsorbat m_s=0.2g ;
- ✓ Le volume de la solution CV (2.5, 5 ,10, 20,25,100,150,200) ml;
- ✓ Le temps de contacte t=45min ;
- ✓ La température ambiante ;
- ✓ pH de solution 7.20.

III.3.5.Etude d'adsorption du CV sur les FLC traitées

Le même protocole a été suivi en III.3.3 pour l'adsorption du CV sur les fibres FLC préalablement traitées par :

- **Aliquat 336** :Le traitement par l'aliquat consiste à une imprégnation des fibres dans une solution d'aliquat 336 (2mg/L) avec toluène à température ambiante, comme nous montre la figure III.13, puis un lavage avec l'eau distillée,



Figure III.10: les fibres luffa traitée avec l'aliquat

- **Soude Caustique (NaOH) :** Le traitement par de la soude caustique consiste à mélanger une certain quand du luffaavec un certain volume de la soude caustique **(NaOH)** 0,1M donna rapport poids/volumede 1/5 qui est bissé au repose pendant 24heur avant de subir un lavage par l'eau distilléejusqu'à l'obtention de la neutralité **(pH neutre)** Comme nous montre la figure III.11 Les fibres FLC ont été séchées dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

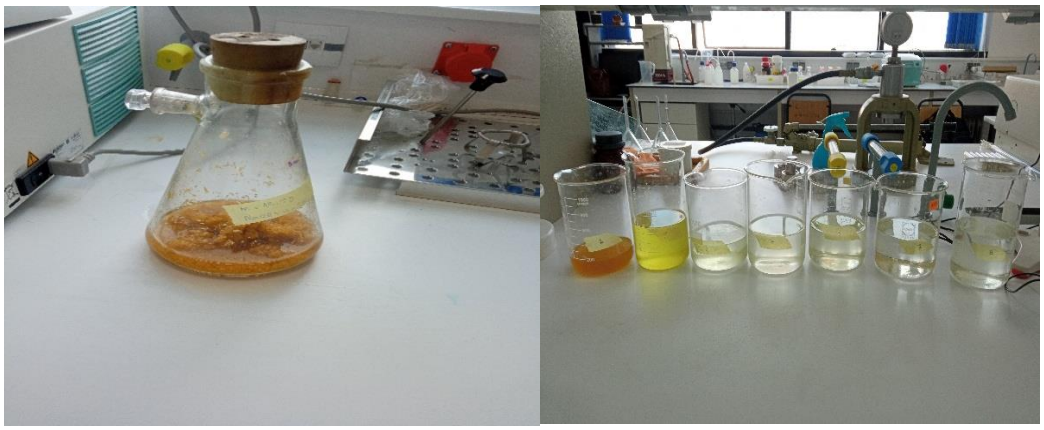


Figure III.11: Traitement avec la soude caustique NaOH

❖ **Thermodynamique d'adsorption**

L'étude thermodynamique a été effectuée sur les fibres traitées par NaOH. On a suivi le même protocole en III.3.4.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats et interprétations du travail réalisé.

IV.1.Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR

La caractérisation des fibres de luffa cylindrica préalablement lavés et traitées a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR). Le spectre d'absorption infrarouge est enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 4000 et460 cm^{-1}. Le spectre caractéristique obtenu est illustré sur la Figure IV.1.

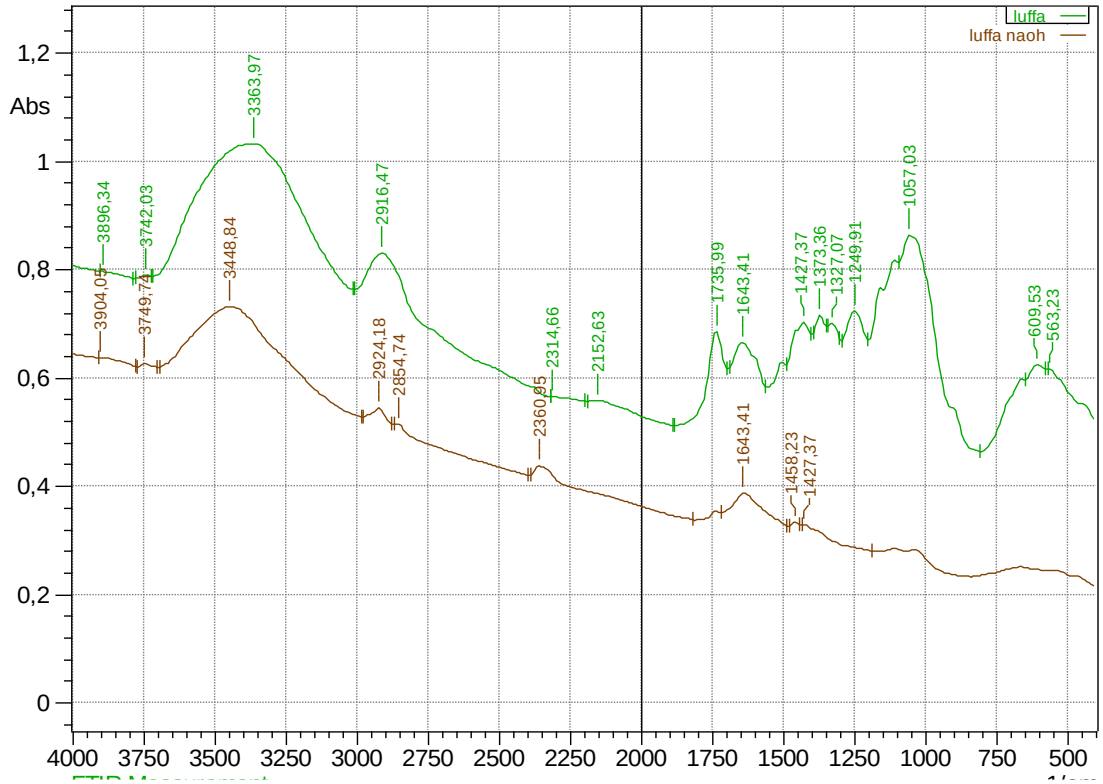


Figure IV.1: Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica.

Les spectres FTIR obtenus montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans les fibres de luffa cylindrica, les principaux pics caractéristiques sont illustrer dans le tableau (**IV.1**).

Tableau X.1: Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux étudiés **[2].**

Types de luffa	**Liaison correspondante**	**Nature**	Longueur d'onde (cm-1)
Luffa brute	O-H alcool lié	Élongation	3363.97
	C-H	Élongation	2916.47
	C=O	Élongation	1735.99
	C=C aromatiques	Élongation	1643.41
	C-O-C du cycle pyranose C-O des groupements alcool primaire (-CH_2-OH)	Élongation déformation	1057.03
Luffa traitée par NaOH	O–H alcool lié	Élongation	3448.84
	C–H	Élongation	2924.18
	C=C	Élongation	1643.41

On remarque dans les spectres IR des fibres traitées par la soude la disparition des deux bandes caractéristiques à 1735 cm-1 et 1245 cm-1 :

- La bande à 1735 cm-1 est attribuée au groupe C-O (étirement carboxyle) et aux groupes acétyles des hémicelluloses dans la fibre de luffa cylindrica brute. L'absence de cette bande peut être expliquée par la dégradation des hémicelluloses par le traitement alcalin. Elle est principalement due à l'élimination du groupe acétyle présentant l'hémicellulose.
- La bande à 1245 cm-1 est attribuée à la déformation des groupes acétyles (xylanes) de la lignine. L'un des principaux effets des traitements alcalins, est la réduction de l'intensité du signal des groupements carbonyles C=O (1750cm-1),

caractéristique des hémicelluloses. Dans notre cas, cette bande a complétement disparu en même temps que la bande 1245 cm^{-1}. Ce résultat est comparable avec ceux de Sedan **[47]** et Himmelsbach et collaborateurs **[48**]. L'explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin caractérisée par la rupture des liaisons C–O–C entre deux monomères (FigureVI.1), ce qui augmenterait alors dans la solution la concentration en oligosaccharides de poids moléculaires inférieurs et libérerait des sucres simples sous leur forme acide. La surface des fibres brutes est recouverte par les graisses, les cires ou encore des polysaccharides tels que les lignines, hémicelluloses ou pectines .Les fibres ayant subi le traitement à la soude ne comportent plus ces « sucres de surface ». L'alcalinité du milieu « nettoie » les fibres en surface en dégradant leurs constituants amorphes **[47].**

IV.2.Etude de l'adsorption du CV sur les FLC brutes et traitées.

IV.2.1.Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du colorant, cristal violet (CV) exprimant l'absorbance en fonction du temps sont présentées dans la figure IV.2. Elle est déterminée à 22°C, température de travail de toutes les étapes d'adsorption**.**

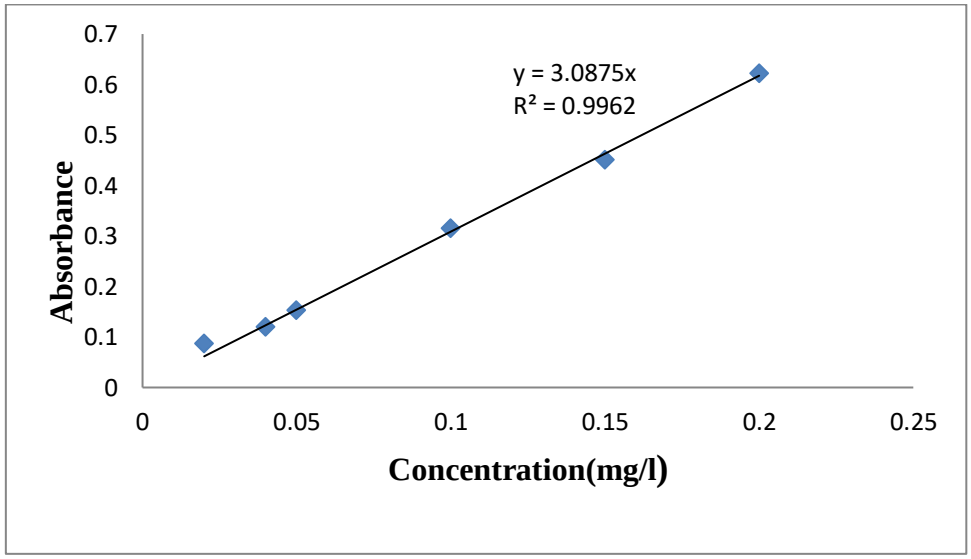


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage de cristal violet à λ_{max}

IV.2.2.Cinétique d'adsorption

Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de cristal violet de concentration initiale de 10mg/L en contact avec une masse de 0.2g des fibres. Le résultat obtenu est sont illustré dans la **figure IV.3**

- **Effet de temps de contact**

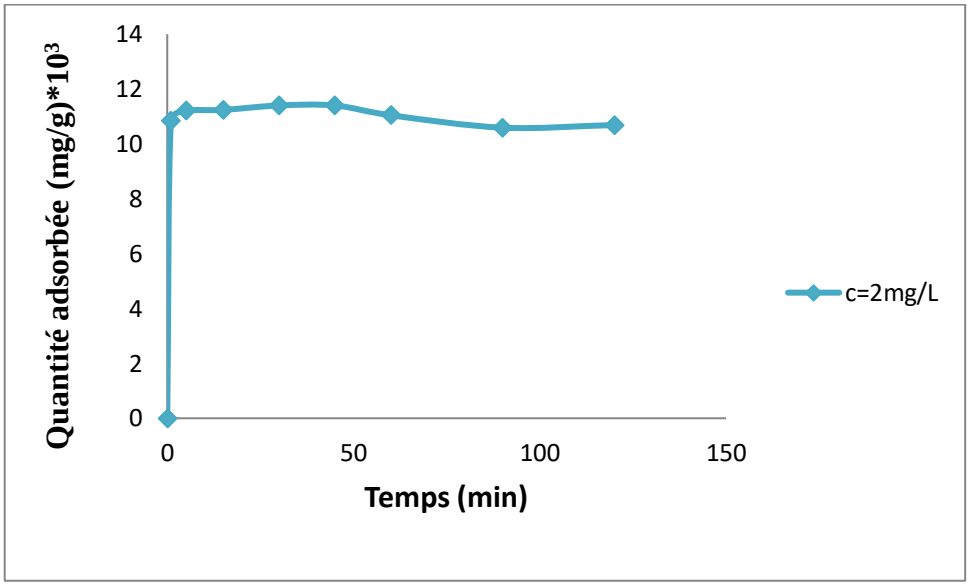


Figure IV.3: Effet de temps de contact d'adsorption de CV sur les fibres de FLCB **;** (C= 2mg/L, T=22°C, m=0.2 g, pH =7.20)

La figure IV.3 représente l'évolution de la quantité absorbée de CV en fonction du temps, la cinétique d'adsorption de CV sur les fibres présente une allure caractérisée par une forte adsorption de cristal violet dès les premières minutes de contact, on remarque le taux d'adsorption augmente avec le temps et la concentration initiale du CV jusqu'à une valeur maximale de 11.10^{-3} mg/g. à 45 et 60 min.

IV.2.3.Thermodynamique d'adsorption :

Dans le but de bien comprendre ce intéressant phénomène, l'effet de quelques paramètres comme la température, concentration initiale et le pH ont été étudiés

IV.2.3.1. Effet de la concentration initiale :

La figure IV.4 représente l'évolution de la quantité absorbée de CV en fonction du temps, pour plusieurs concentrations, on remarque la même allure pour toutes les concentrations ainsi que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Jusqu'à une valeur maximale de 42.10^{-3} mg/g dès les premières minutes de contact pour concentration 8mg/L, ceci est due à la propriété d'absorption des fibres luffa qui sont de nature cellulosique.

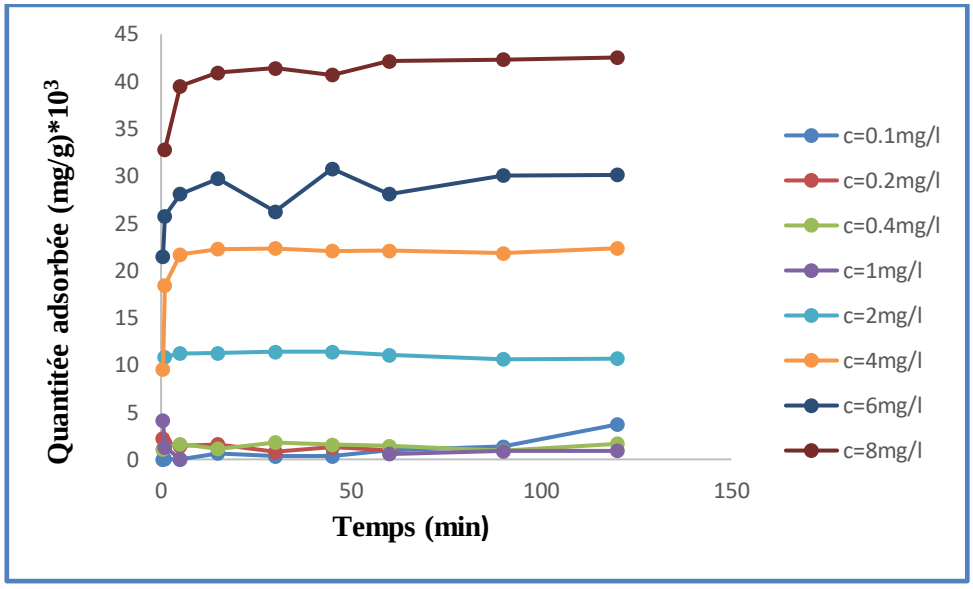


Figure IV.4: cinétique du CV sur les fibres de FLC_B.

(C0 = 10mg/L, T=22°C, m=0.2 g, pH initiale =7.20)

IV.2.3.2. Effet du pH de FLC_B :

Nous avons procédé à l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption et nous avons observons que le pH=5.05 donne une meilleure adsorption que celle pH neutre.

On suppose que cette augmentation est due aux fortes interactions électrostatiques qui pourraient avoir lieu entre les charges positives des colorants et les charges négatives des fibres cellulosiques

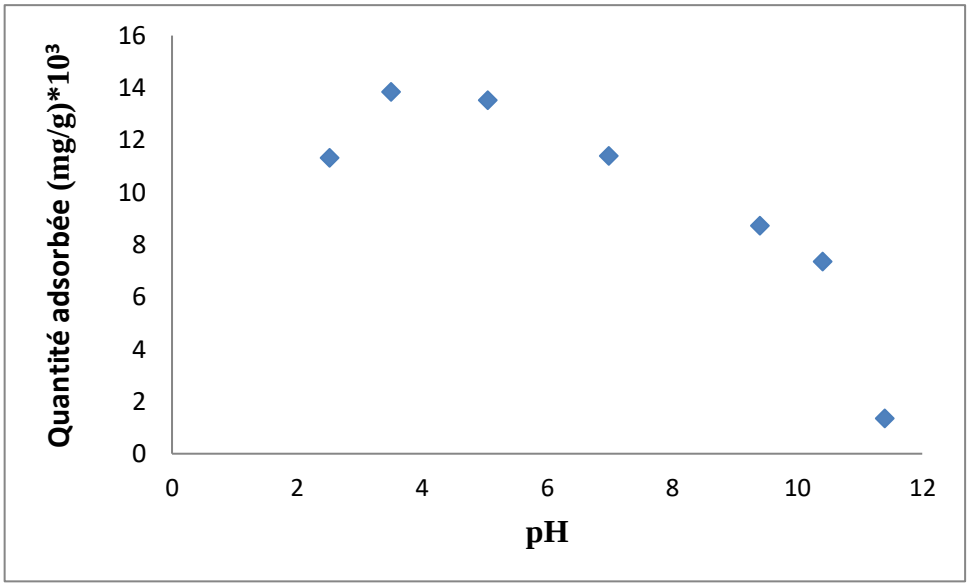


Figure IV.5: Effet du pH sur l'adsorption de CV sur les fibres de FLC_B (C_0 =10mg/L, m=0.2g, T=22°C).

IV.2.3.3. Effet de la température

La figure représente la variation du taux d'adsorption en fonction de la température. On remarque que la température favorise l'adsorption du Cv, jusqu'à T=30C°.

Cette augmentation indique que le processus est endothermique Au-delà de cette température, il y'aura une dégradation de CV. Ainsi qu'on peut constater que le type de l'adsorption est physique.

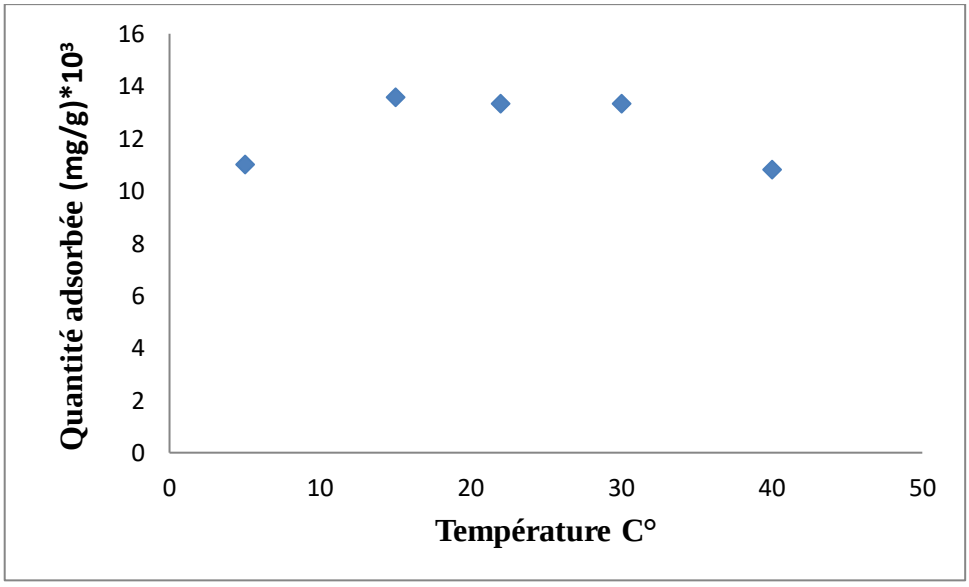


Figure IV.6: Effet de la température sur l'adsorption de CV sur FLCB.

(C_o=10m g/L, m=0.2 g, pH initial=7.20)

c)- L'effet de volume :

La figure IV.7 montre que la quantité absorbée de colorant (CV) augmente lorsque le volume de la solution augmente. Ceci est facilement compréhensible, parce qu'en augmentant le volume de la solution les fibres sont plus libres ce qui augmente la surface du contact avec les molécules du CV de plus il y a augmentation du nombre de molécules du CV.

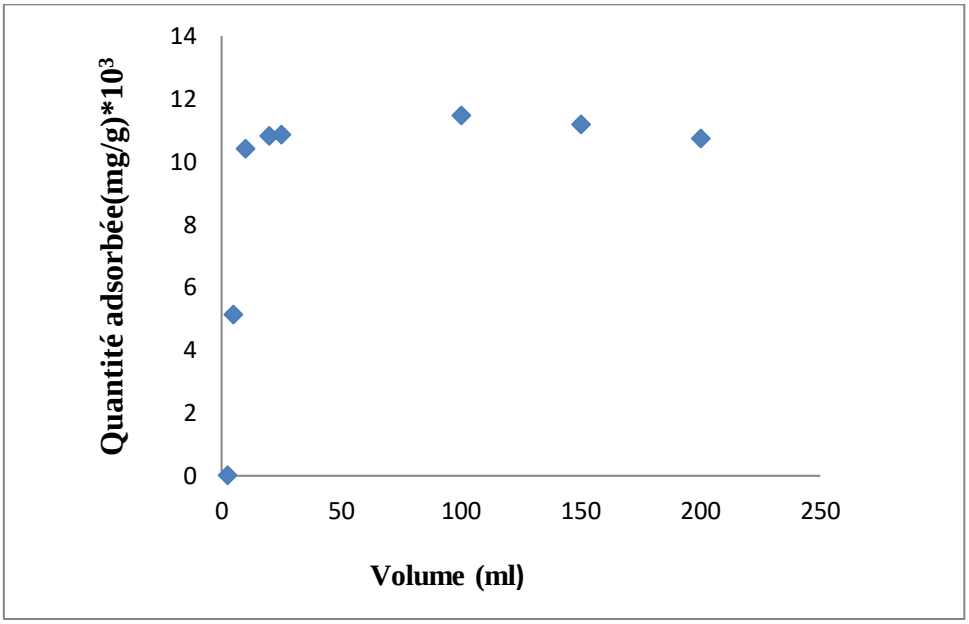


Figure IV.7: Effet de volume sur l'adsorption de CV sur FLCB

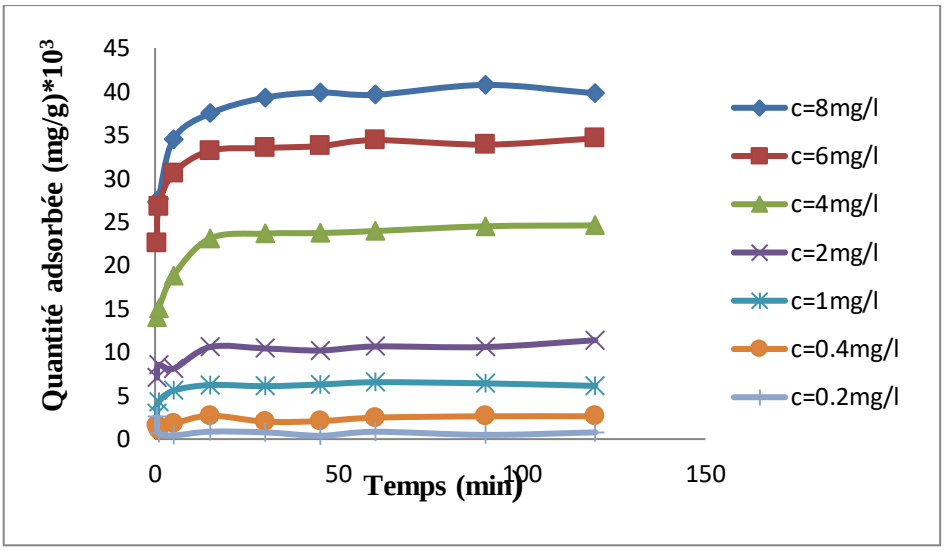
(C_o=10 mg/L, m=0.2 g, T=22°C, pH initial=7.20,)

IV.2.4. Etude de la cinétique sur les fibres luffa traitée :

IV.2.4.1. Cinétique d'adsorption sur les fibres de Luffa traitée par l'aliquat :

La figure IV.9 représente l'évolution de la quantité absorbée de cristal en fonction du temps, La cinétique d'adsorption de CV sur FLC (aliquat) présente une allure caractérisée par une forte adsorption de CV dès les premières minutes de contact, on remarque le taux d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à une valeur maximale de 40 $.10^{-3}$mg/g à 45 et 90 min pour concentration 8mg/L,

En comparant avec les taux obtenus sur les FLC brute on ne remarque pas une très grande différence, et pour ce faire on peut dire que ce type de traitement n'a pas amélioré les propriétés de surface des fibres de luffa cylindrica, dans ce cas une étude thermodynamique n'est plus nécessaire.



FigureIV.8: Cinétique d'adsorption de CV sur FLCT (aliquat)

(C_0 = 10mg/L, T=22°C, m=0.2 g, pH initiale =7.20)

IV.2.4.2.Cinétique d'adsorption sur les fibres de Luffa traitée par la soude caustique (NaOH).

La cinétique d'adsorption de CV sur $FLCT_{(NaOH)}$ présente une même allure que les cinétiques précédentes càd caractérisée par une forte adsorption de CV dès les premières minutes de contact, et le taux d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à une valeur maximale de 45.10^{-3}mg/g à 45 et 90 min pour concentration de 8mg/L. (voir figure VI.10).

Il est clair que les taux obtenus pour ce traitement est meilleur que les taux obtenus sur les fibres brutes et ceci est due au traitement alcalin qui a amélioré les propriétés de surface des fibres.

Le traitement alcalin est l'un des traitements chimiques les plus employés dans le cas des fibres naturelles destinées pour le renforcement des plastiques. Les modifications les plus importantes causées par ce traitement sont **:**

− La rupture des liaisons hydrogène dans la structure du réseau des fibres ;

− L'augmentation de la rugosité extérieure ;

− L'élimination d'une certaine quantité de lignine, de cire et des huiles couvrant la paroi cellulaire de la fibre ;

− Dépolymérisation de la cellulose L'addition de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à la fibre naturelle favorise l'ionisation du groupe hydroxyle selon la formule suivante [49] :

$$\textbf{Fibre-OH + NaOH} \rightarrow \textbf{Fibre-O - Na}^{+} \textbf{ + H}_2\textbf{O} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

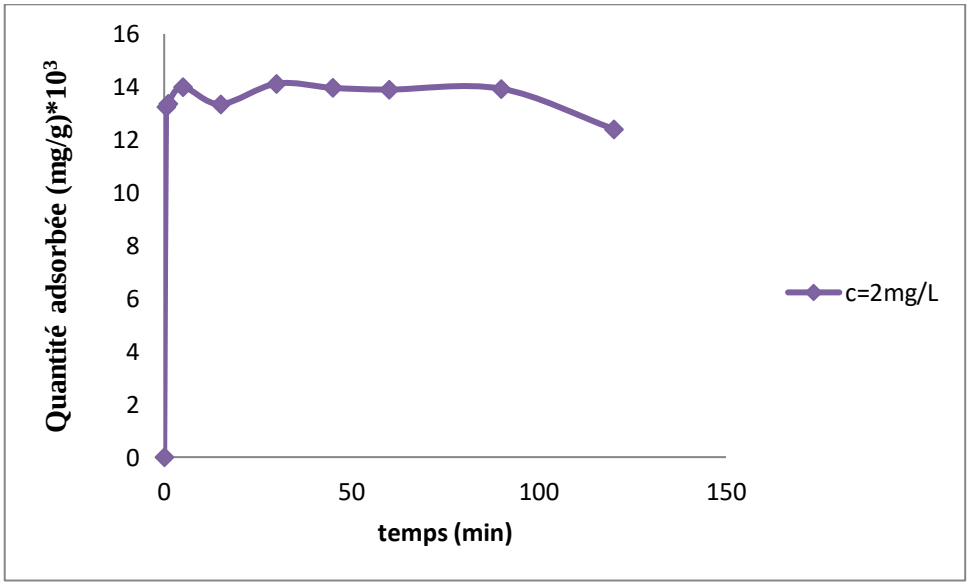


Figure IV.9: Effet de temps du contact de CV sur FLCT (NaOH).
(C_0 = 2mg/L, T=22°C, m=0.2 g, pH initiale =7.20)

a)- Thermodynamique d'adsorption :

La figure IV.12 représente l'évolution de la quantité absorbée de CV en fonction du temps, La cinétique d'adsorption de de CV sur FLCT (NaOH). Présente une allure caractérisée par une forte adsorption de CV dès les premières minutes de contact, on remarque le taux d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à une valeur maximale de 46.10^{-3} mg/g. à 5 et 60 min pour concentration 8mg/L,

a-1)- Effet de concentration initiale :

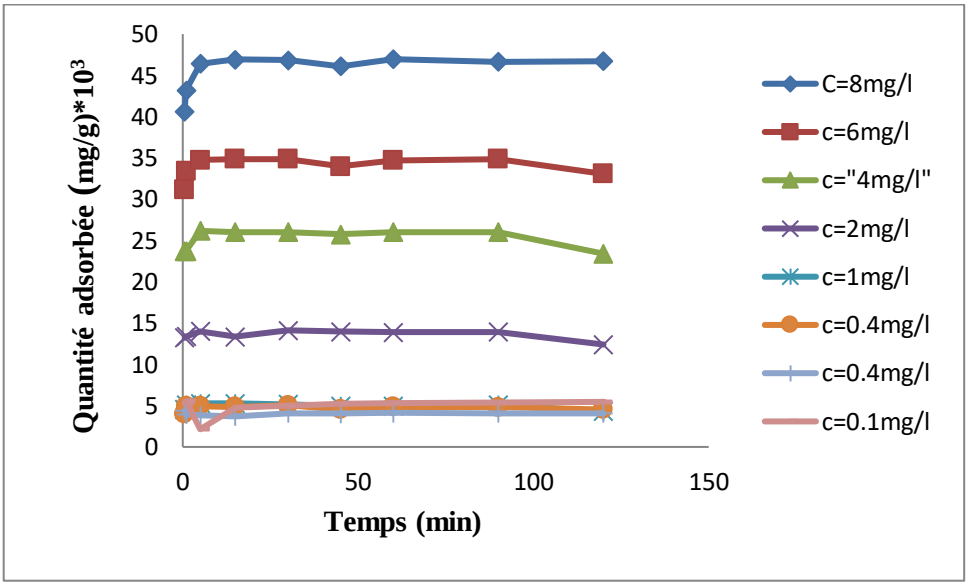


Figure IV.10: Cinétique d'adsorption de CV sur FLCT (NaOH).

(C_0 = 10mg/L, T=22°C, m=0.2 g, pH initiale =7.20)

a-2)-<u>Effet du pH:</u>

Nous avons procédé à l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption et nous avons observons que le pH=7 donne une meilleure adsorption (13.10^{-3}mg/g) et on a remarqué qu'à des pH neutre CV se précipite et des pH élevés la solution de colorant devient trouble. Ceci est dû à l'instabilité de colorant.

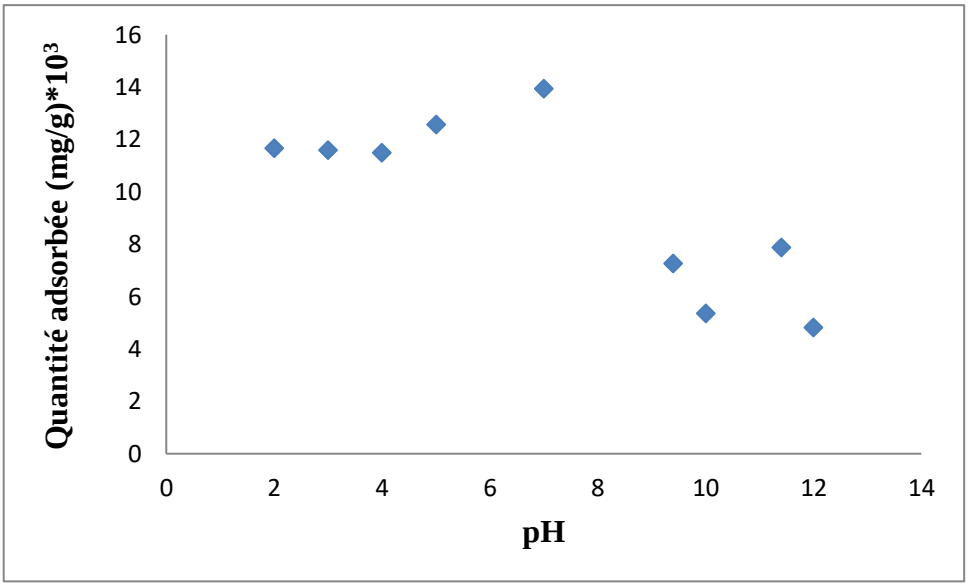


Figure IV.11: Effet du pH sur l'adsorption de CVsur les FLCT $_{(NaOH)}$.

(C_0 = 10mg/L, T=22°C, m=0.2 g,)

a-3)- <u>L'effet de la température</u>

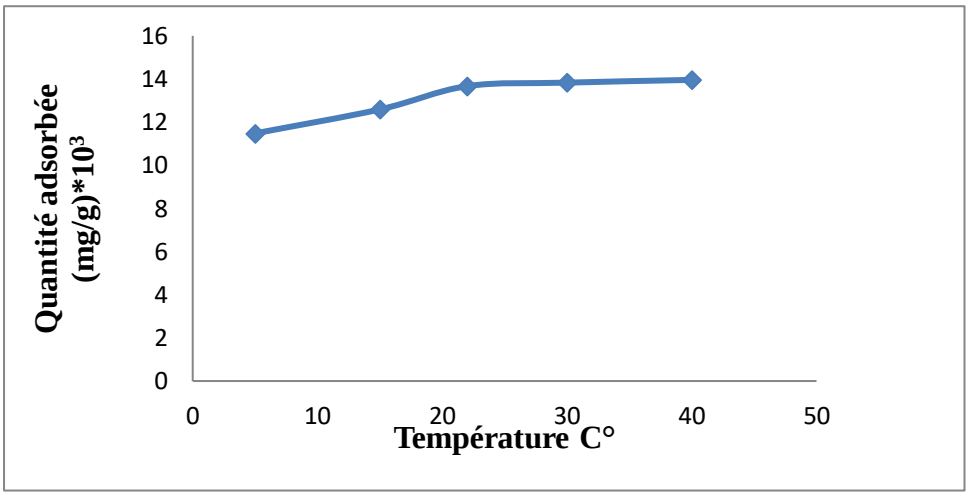


Figure IV.12: Effet de la température sur l'adsorption de CV sur FLCT $_{(NaOH)}$.

(C_0 = 10mg/L, T=22°C, m=0.2 g, pH initiale =7.20)

La figure représente la variation du quantité absorbée en fonction du température.

On remarque que plus la température augmente plus la capacité d'adsorption des de CV sur FLCT $_{(NaOH)}$ la augmente et par la suite le taux de d'adsorption augmente, la meilleure quantité adsorbée est enregistrés à 40°C (13 ,95.10^{-3}mg/g) pour le CV.

IV.2.4.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption de CV sur les FLC brutes et traitées

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir **[19]**, Freundlich **[20]** sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

a) Application du modèle de Langmuir de la cinétique d'adsorption de CV sur FLCB:

Nous avons suivi, d'une part l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir.

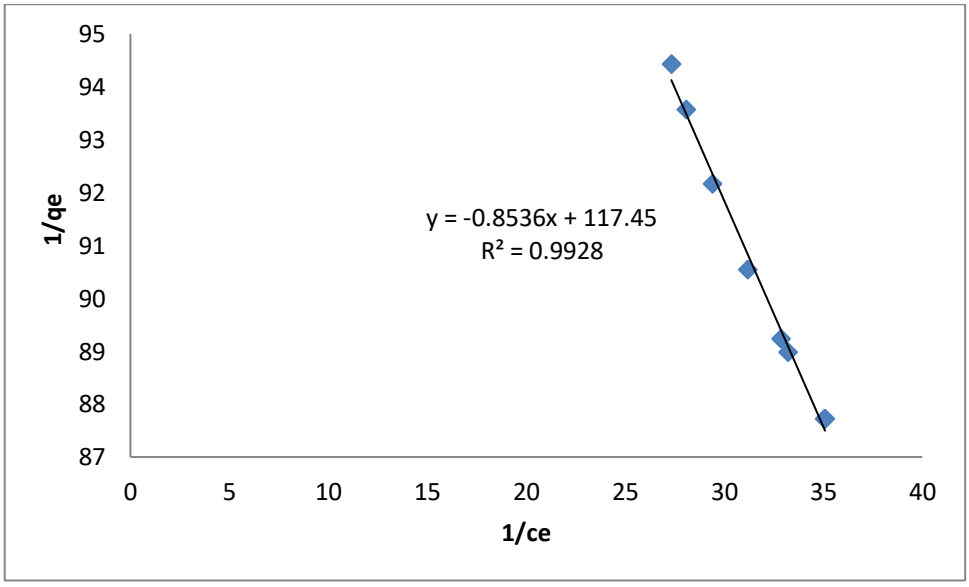


Figure IV.13 : l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir, (CV sur $FLCT_b$)

b) Application du modèle de Freundlich de la cinétique d'adsorption de CV sur FLCB:

L'évolution de log Qe en fonction de log Ce selon le modèle de Freundlich

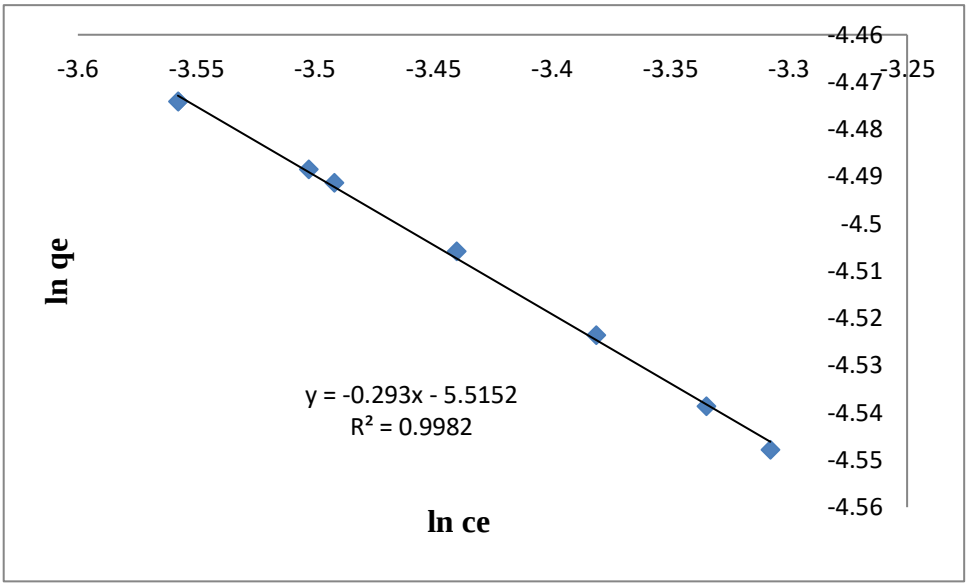


Figure IV.14 : Evolution de ln Qe en fonction de ln Ce selon le modèle de Freundlich, (CV sur $FLCT_b$)

c) Application du modèle de Langmuir de la cinétique d'adsorption de CV sur les FLC traitées

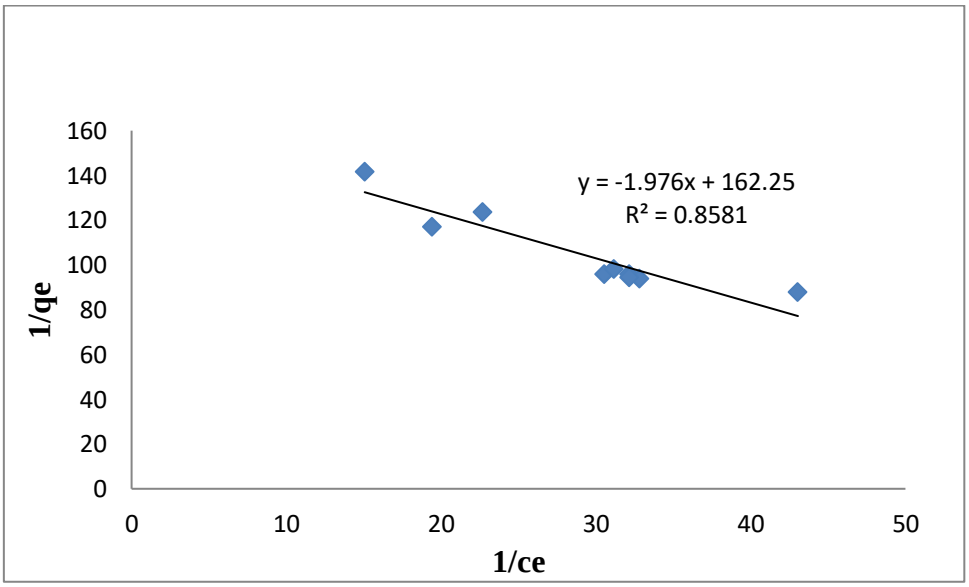


Figure IV.15 : l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir CV sur $FLCT_{(aliquat)}$

d) Application du modèle de Freundlich de Cinétique d'adsorption de CV sur FLCT$_{(aliquat)}$

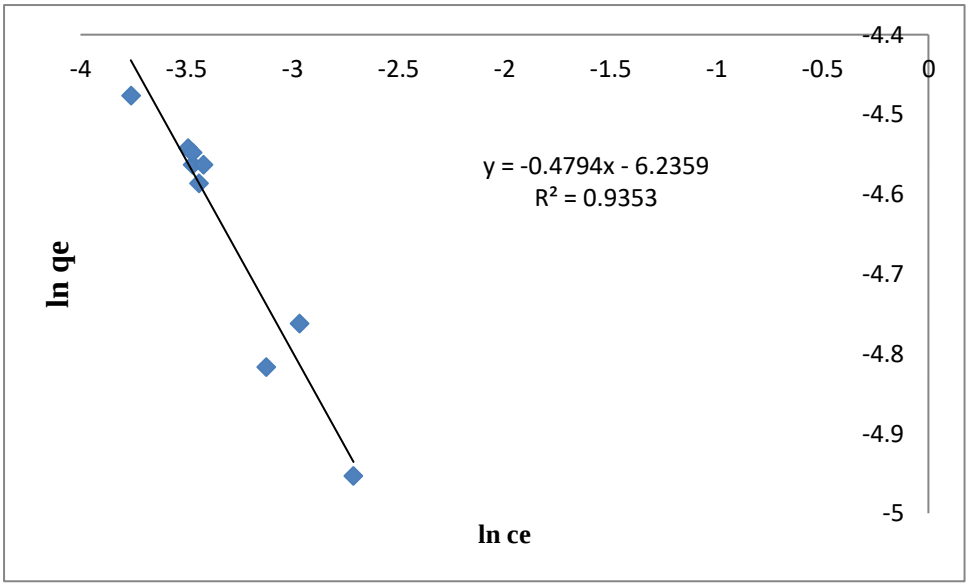


Figure IV.16: Evolution de ln Qe en fonction de ln Ce selon le modèle de Freundlich,(CV sur FLCT$_{(aliquat)}$)

e) Application du modèle de Langmuir de Cinétique d'adsorption de CV sur FLCT $_{(NaOH)}$.

Nous avons suivi, d'une part l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir.

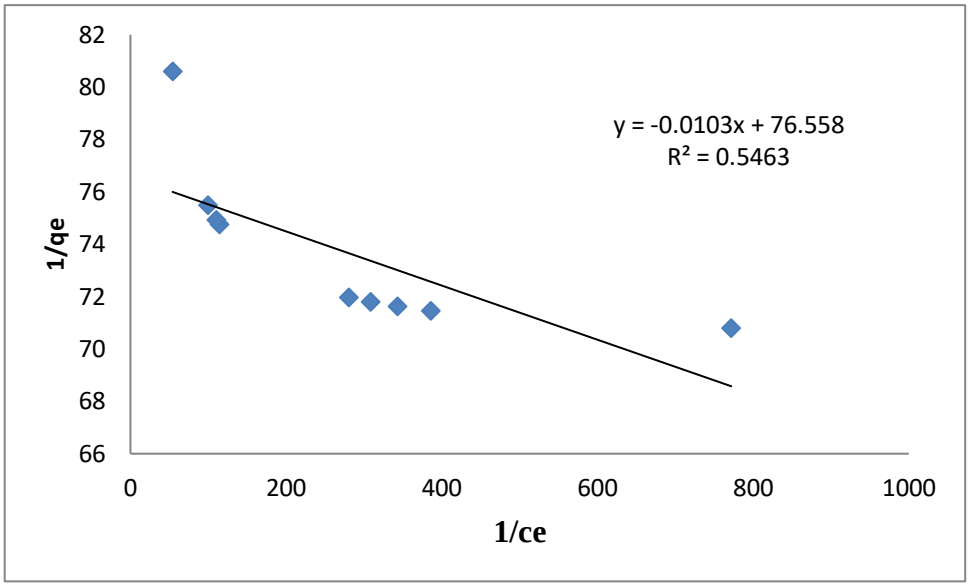


Figure VI.17: l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir (CV sur FLCT $_{(NaOH)}$).

f) Application du modèle de Freundlich de Cinétique d'adsorption de CV sur FLCT $_{(NaOH)}$.

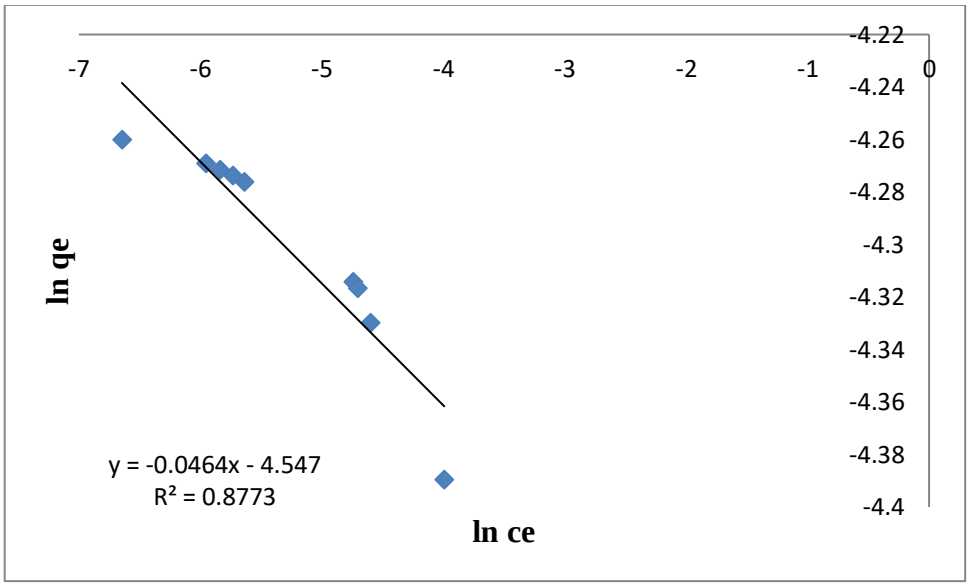


Figure IV.18: Evolution de ln Qe en fonction de ln Ce selon le modèle de Freundlich,(CV sur FLCT $_{(NaOH)}$)

Après avoir montré toutes les modélisations nous avons regroupées toutes les constantes calculées dans le tableau suivant :

Tableau IXI.2: Paramètres caractéristique des modèles mathématiques Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour tous les échantillons de la FLCB et FLCT

	Langmuir			**Freundlich**		
échantillons	q_{max}	K_L	R^2	K_F	1/n	R^2
FLCB (cv)	11.10080968	-1.11715	0.9928	0.0040	-0.293	0.9982
FLCT$_{(aliquat)}$	10.65587	-0.50607	0.8581	0.00195	-0.4794	0.9353
FLCT$_{(NaOH)}$	14.121575	-97.0873	0.5463	0.0105	-0.0464	0.8773

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2. On remarque que :

- ✔ Le modèle de Langmuir décrit bien les isothermes expérimentales pour l'adsorption du CV sur FLC_B et FLC_{alq}, car le coefficient de détermination $R^2 \approx 1$
- ✔ Le modèle de Freundlich décrit bien les isothermes expérimentales pour l'adsorption du CV sur FLC_B , FLC_{NaOH} et FLC_{alq}, car le coefficient de détermination $R^2 \approx 1$
- ✔ Le modèle de Langmuir ne décrit pas des isothermes expérimentales pour l'adsorption du CV sur FLC_{NaOH}, car le coefficient de détermination, R2 ≤ 0,59.

Conclusion générale

L'adsorption est un procédé efficace pour éliminer des colorants organiques dans les rejets aqueux.

L'objectif de ce travail était de réduire la concentration du cristal violet par biosorption sur un nouveau biomatériau luffa cylindrica brute et activée, en tenant compte des conditions opératoires et économiques.

Dans la première partie de cette étude, l'adsorption du cristal violet sur les fibres de luffa cylindrica a montré une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec de quantité absorbée de 42.10^{-3}mg/g pour le cristal violet.

Les essais d'adsorption des colorants nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. L'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de décoloration des colorants a montré que:

- La quantité absorbée dépendent du pH des solutions, les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus au pH naturels des solutions (pH =7, 2)
- La quantité absorbée des colorants sur la Luffa cylindrica augmentent avec l'élévation de la température et atteignent leur maximum à 30°C avec des taux estimés à 12.10^{-3}mg/g pour le cristal violet.

En seconde partie de cette étude, Les résultats de l'adsorption de colorant sur les fibres de luffa traitée par l'aliquat ont donné une quantité absorbée plus au moins faible par rapport à la première partie. Alors que pour, celle des fibres traitées par NaOH les résultats obtenus sont meilleurs avec une quantité de 46.10^{-3}mg/g.

La caractérisation structurale par FTIR des fibres de luffa brutes et traitées par NaOH a montré la disparition des deux bandes caractéristiques à 1735 cm^{-1} et 1245 cm^{-1}

Le modèle de Langmuir décrit bien les isothermes expérimentales pour l'adsorption du CV sur FLCB et FLC alq,

le modèle de Freundlich décrit convenablement les isothermes expérimentales pour l'adsorption du CV sur FLCB , FLC NaOH et FLC alq,

Le modèle de Langmuir ne décrit pas les isothermes expérimentales pour l'adsorption du CV sur FLC NaOH.

Enfin nous pouvons dire que l'utilisation de la courge de luffa cylindrica offre un grand potentiel pour l'élimination des colorants organiques, l'abondance naturelle de ce matériau et les faibles couts des investissements pourrait offrir une bonne alternative des autres adsorbants plus couteux tels que le charbon actif, zéolithes, alginates….

Références bibliographiques

Références

[1] Dahman. Z, Khiter. S, ‘‘Rétention des colorants textiles par adsorption sur charbon actifs élaborés a partir de la luffa‘‘, Mémoire de master ,université de Blida ,2018

[2] A. A. Musibau, S. B. Olugbenga, O. A. Adewumi. Traditional and medicinal uses of Luffa cylindrica: A Review. Medicinal Plants Studies Journal, 1 (2013).

[3] D. Jeanine. Luffa Sponge Gourd Production Practices for Temperate Climates. Hort Science journal 29 (1994).

[4] Y. Chen, N. Su, K. Z. S. Zhu, L. Zhao, F. Fang, L. Ren and Y. Guo. In-Depth Analysis of the Structure and Properties of Two Varieties of Natural Luffa Sponge Fibers. Materials Journal 10 (2017). [84] S. Saw, R. Purwar, S. Nandy, J. Ghose, G. Sarkhel. Fabrication, Characte.

[5] S. Saw, R. Purwar, S. Nandy, J. Ghose, G. Sarkhel. Fabrication, Characterization, and Evaluation of Luffa cylindrica Fiber Reinforced Epoxy Composites. Bio Resources 8 (2013).

[6] https://www.google.com/search?q=Luffa+(Luffa+cylindrica+

[7] F.Hoarau,<< caractérisation structural et morphologique de la luffa cylindrica>>, D.E.A de chimie moléculaire, Université joseph Fourier, Grenoble, 1996

[8] Luffa cylindrica (L.) M.Roem.. Brink, M.& Achigan-Dako, E.G. (Editeurs). PROTA plant Ressources of Tropical Africa/ Ressources végétales de l’Afrique.

[9] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne. « Luffa as a cellulose source », BioResources, 5(2),2010, p: 727-740.

[10] Laidani,Y , << Study of a fibours annual plant, Luffa cylindrica for paper Application>>, Chlef University, Algeria,1221,201

[11] Laidani ,Y, :Hanini , S , Hanini ,G.In « Valorisation de la luffa cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre .etude de la possibilité de sa régénération par désorption chimique »Vemecongrés intertional sur les energies rebouvelable et l’environnement ,pp ; 1-8 , Tunisie , Novembre 2010

[12] Jiang ,p,l ,Chien ,M-Y . , Shen .M-T . Huang , Y-Y , Chen , M-H ; Su, C –H. Liu,DZ « Dried fruit of the luffa sponge as a source of chitin for application as skin

substitutes » Hindawi publishing corporation biomed research international .PP.1-9 ,April 2014

[13] Partap .S ; Kumar ,A ; Sharma ,N.K ;K.K « luffa cylindrica : An important medienal
plant » journal of natural product and plant resource ,Vol 2 N°1 ,pp , 127-134 ,2012

[14] Partap .S ; Kumar ,A ; Sharma ,N.K ;K.K « luffa cylindrica : An important medienal
plant » journal of natural product and plant resource ,Vol 2 N°1 ,pp , 127-134 ,2012

[15] Bougdah. N, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007

[16] Daoud. T, Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte, La Streptomyces Rimosus, Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, elharrach -Alger, juin, 2007

[17] Boulkrah. H, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.

[18] S. Arris. (200), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.

[19] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylons et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine

[20] Sedira. N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.

[21]Bouaziz. A, Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.

[22] Mlle Samia ZEGGAI ‹‹Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif ››,Mémoire du Master en procédés option de l'Environnement, Université Djilali Boinaama KHEMIS MILIANA 2018

[23] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials

142, 449–454 (2007).

[24] Cherraye. R, Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.

[25] Kanouri. R, Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.

[26] Slaslim. A, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux :Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.

[27] Babakhouya. N, Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009-2010.

[28] **M. Tace,** Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazins en milieuaqueux par irradiation UV en absence et en présence de H2O2, université de Poitiers, Thèse de doctorat, **(1993)**

[29] Chitour. C, Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquidesolide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.

[30] Dipa G.,KrishnaG.B.,J.hazardous Materials B (2006).

[31] Oubagha. N, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.

[32] Nestmann. E R ; Douglas G R; Matula T I ; Grant. C E ; Kowbel D J, Cancer Res. 4412-4417.39(1979)

[33] Lamri. N, Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 02/12/2010.

[34] Chouat. M ; laboubi. F, Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

[35] Barre. R M, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, (1978).4

[36] https://www.google.com/search?q=charbon+actif&sxsrf=APwXEdceDgnjfeqSvl-KEgR1MIXQYwUbyQ:1685629911268&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiFw9XgpKL_AhU2TKQEHQDXCIQQ_AUoAXoECAMQAw&biw=1366&bih=625&dpr=1#imgrc=v0Ux6Tf51D1saM

[37] Fiani. E, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE, Saint-Etienne,France,(2000).

[38] https://www.lhoist.com/fr_fr/fabrication-de-largile

[39] https://www.imerys.com/fr/mineraux/zeolite#:~:text=La%20z%C3%A9olite%20(ou%20z%C3%A9olithe)%20est,propri%C3%A9t%C3%A9s%20physiques%20et%20chimiques%20uniques.

[40] Amy B. Pangborn, Michael A. Giardello, Robert H. Grubbs, Robert K. Rosen et Francis J.Timmers, Safe and Convenient Procedure for Solvent Purification [archive], Organometallics, 1996, vol. 15(5), p. 1518-1520.

[41] Crever. D, Industrial alumina chemicals, ACS Monograph, Vol. 184,(1986).

[42] Michel Veron, Gel de Silice ou Sol de Silice [archive] sur le site viticulture-oenologie-formation.fr [archive] consulté en février 2011

[43] Moreno-castilla. C, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials,Vol. 42, pp: 83-94, Available online at www.sciance direct.com, (2004).

[44] https://www.google.com/search?q=adsorbant+%C3%A0+base+polym%C3%A8re&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiaitfFg9r_AhXZVKQEHXmyC_8Q0pQJegQICxAB&biw=1366&bih=625&dpr=1

[45] Numéros index 612-204-00-2 et 612-205-00-8 dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CE no 1272/2008, **(2008).**

[46] Litaiem, Yousra; Dhahbi, Mahmoud (2015). "Physicochemical Properties of an Hydrophobic Ionic Liquid (Aliquat 336) in a Polar Protic Solvent (Formamide) at Different Temperatures". Journal of Dispersion Science and Technology. **36** (5): 641

[47] D Sedan, ‘‘Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composites‘‘, thèse de doctorat de l‘université de limoges, matériaux céramiques et traitement de surface, 2007.

[48] D.S.Himmelsbach, S. Khalili et D.E. Akin, ―The use of FT-IR; microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax stems‖, Journal of the science of food and agriculture‘‘, Vol. 82, pp. 685-696,2002,

[49] Khelassi. A, ‘‘Etude du traitement alcalin d’un déchet solide : fibre de jute‘‘, mémoire d’ingénieur d’état, École Nationale Polytechnique, 2014.