**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**
**Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Yahia Fares de Médéa**

**Faculté de la Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

## THESE

**Pour L'obtention du Titre de DOCTEUR EN SCIENCES**

**SPECIALITE :** Génie des Procédés

**OPTION :** Génie des Procédés

**Par : M^me^ SELMANI Fatiha**

**Thème**

# Etude de L'adsorption des Effluents Industriels sur des Adsorbants Naturels

**Soutenue publiquement le17 Octobre, devant le jury composé de :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Président :** | LAIDI Maamar | MCA, | U. Médéa |
| **Examinateur** : | KOADRI MOUSTEFAI Soumia | Professeur, | U. Chlef |
| | BENSBIA Bensaber | Professeur, | U.Chlef |
| | KERCHICH Yacine | MCA, | ENP.Alger |
| **Directrice de thèse** : | CHERIFI Hakima | Professeur, | U. Médéa |
| **CO- Directeur** : | HANINI Salah | Professeur, | U.Médéa |
| **Invité :** | KHALLADI Razika | MCA | U.Médéa |

# Dédicaces

*Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour. Je le dédie à deux personnes qui m'ont très chers ; ma mère et mon père qui n'ont jamais cesser de me soutenir et de m'encourager*

*À ma petite famille, Ismail et les deux prunelles de mes yeux, mes adorables fils Adem Abderahman et Fares*

*À mes sœurs et mes frères,*

*à toute ma grande famille SELMANI, et que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.*

# REMERCIEMENTS

*Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Au terme de cette étude, je tiens à remercier tous ceux qui, par leurs aides, leurs compétences et leurs disponibilités, ont contribué à son aboutissement.*

*Je témoigne ici ma reconnaissance à mon Directeur de thèse, Madame Cherifi Hakima, Professeur, pour sa grande disponibilité, pour m'avoir permis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour l'aboutissement de ce travail. Je lui adresse ma gratitude pour leur disponibilité, les conseils et la patience elle a fait preuve tout au long de notre collaboration.*

*Mes vifs remerciements vont à Monsieur Hanini Salah, Professeur, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches en me donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet, a Madame Khalladi, Maitre de conférences*

*Je remercie, vivement et profondément les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail. Monsieur, Laidi, Maitre de conférences qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Que Madame Kouadri Moustefai, Professeur, Monsieur Bensbia, Professeur et Monsieur Kerchich, Maitre de conférences pour avoir accepté de faire partie de jury*

*Et toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو استخدام نوع جديد من الممتزات ، وهو كربون منشط يتم تحضيره بواسطة الألياف الطبيعية من اللوفا الأسطوانية. تم استخدام الدعامة المحضرة للإمتزاز في أنظمة بسيطة أحادية المكون ثم في مخاليط ثنائية من صبغات وجدت على نطاق واسع في مياه الصرف الصناعي: أزرق الميثيلين (BM) وأحمر الميثيل (RM) .

تم إجراء دراسة ديناميكية على سرير ثابت لتقدير أداء الدعامة في الامتزاز المستمر لأصباغ الميثيلين الأزرق والميثيل الأحمر.

سمح لنا توصيف الدعامة المعدة بتأكيد المسامية العالية والهيكل المعقد للالوفه المتفحمة.

في الأنظمة أحادية المكون ، تظهر نتائج حركية الامتزاز كميات عالية ممتصة من صبغاتBMو RM:

q=195.4 mg / g وq=191.2 mg/gعلى التوالي ، مع أوقات توازن زائفة قصيرة جدًا. يتأثر الاحتفاظ بكل صبغة بالحموضة ودرجة حرارة الوسط والتركيز الأولي للممتزوالممتز. ولقد تم تحسين ظروف العمل لامتصاص جيد ومردود أفضل.

تم اختبار نموذجين حركيين و آخرلانتقال المادة لدراسة آلية الامتزاز: النماذج الحركية من الدرجة الأولى والثانية ونموذج الانتشار داخل الجسيمات لويبر وموريس. تمت مقارنة النتائج من خلال دراسة إحصائية للأخطاء. تمت دراسة أربعة نماذج متساوي الحرارة :نموذج فراندليش و لونقموير ولونقموير-فراندليش و راديش-بيترسون ، وتم حساب المعلمات الديناميكا الحرارية مثل: المحتوى الحراري الحر ، الإنتروبيا وطاقة جيبس الحرة.

يعتبر نموذج الترتيب الزائف الثاني هو الأنسب لوصف حركيات الامتزاز لنظام الصبغة / اللوفا المتفحمة. بالإضافة إلى ذلك ، أثبت نموذج لونقموير و لونقموير-فراندليشأنه الأكثر ملاءمة لتمثيل الامتزاز. كشفت دراسات الديناميكا الحرارية أن هذه العملية تلقائية ، ماصة للحرارة وفيزيائية.

في المزائج الثنائية (RM / BM) ، تبين من متساوي الحرارة للامتزاز المتعلق بكل مادة ممتزة لجميع الظروف المستخدمة (النسبة الكتلية الامتصاص / الامتصاص المشترك ، التركيز الأولي للصبغة) ، أن الاحتفاظ ب BM تم تحسينه من خلال وجود RM في النظام وأن الكميات الممتزة أقل في الخليط منها في النظام أحادي المكون.

تم تصميم النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام نماذج لونقموير و -فراندليشالمعدلة المطبقة على الامتزاز في الأنظمة متعددة المكونات. لقد تبين أن النموذج لونقموير معدل هو الأنسب لتمثيل متساوي الحرارة في الخليط.

أظهرت الدراسة الديناميكية لنظام الصبغة / اللوفا المتفحمة أن الزيادة في معدل التدفق تؤدي إلى زيادة كبيرة في سرعة حركة الملوث ، مما يمنع ارتباطها بالممتز. من ناحية أخرى ، توفر الزيادة في ارتفاع السرير سطح تبادل أكبر بين المحلول المراد معالجته و الممتز.



**الكلمات المفتاحية**: اللوفا المتفحمة ، الامتزاز التنافسي ، الميثيلين الأزرق ، الميثيل الأحمر ، نمذجة الامتزاز ، الامتزاز الديناميكي ، النفايات السائلة الصناعية.

# Résumé

L'objectif de ce travail consiste à utiliser un nouveau type d'adsorbant, un carbone activé préparé par les fibres naturelles de luffa cylindrica. Le support préparé est utilisé dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires de deux colorants largement rencontrés dans les eaux usée industriels: le bleu de méthylène (BM) et le rouge méthyle (RM).Une étude dynamique sur lit fixe a été faite afin d'estimer les performances de notre support luffa carbonisée dans l'adsorption en continu des deux colorants.

La caractérisation de notre support préparée nous a permis, de confirmer la grande porosité et la structure complexe du luffa carbonisée.

En systèmes monocomposés, les résultats des cinétiques d'adsorption montrent de fortes quantités adsorbées des colorants BM et RM : q=191.2 mg/g et q=195.4mg/g respectivement, avec des temps de pseudo-équilibre très courts. La rétention de chaque colorant est influencée à la fois, par le pH et la température du milieu, la concentration initiale de l'adsorbant et de l'adsorbat. Les conditions de travail ont été optimisées pour une bonne adsorption et meilleurs rendements.

Deux modèles cinétiques et de transfert de masse ont été testés pour étudier le mécanisme d'adsorption : modèles cinétiques de premier et second ordre et modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris. Les résultats ont été comparés par une étude statistique des erreurs. Quatre modèles d'isothermes ont été étudiés, Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson, et les paramètres thermodynamiques tel que : l'enthalpie libre, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs ont été calculés.

Le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du système colorant/luffa carbonisé. De plus le modèle de Langmuir et Langmuir-Freundlich sont avérés les plus adéquat pour représenter les isothermes d'adsorption. Les études thermodynamiques ont révélé que ce processus est spontané, endothermique et de type physique.

En mélanges binaires (RM/BM), les isothermes d'adsorption relatives à chaque adsorbat révèlent pour l'ensemble des conditions utilisées (rapport Massique adsorbat/co-adsorbat, concentration initiale du colorant), que la rétention de BM a été améliorée par la présence de RM dans le système et que les quantités adsorbées sont moindre en mélange qu'en système monocomposé.

Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich modifiés applicables pour l'adsorption en systèmes multicomposés. Il a été démontré que le modèle de Langmuir Modifié est le plus adéquat pour représenter les isothermes d'adsorption du BM et RM en mélange.

L'étude dynamique du système colorant/luffa carbonisée, a montré qu'une augmentation du débit entraîne un accroissement important de la vitesse de déplacement du polluant ce qui empêche leur fixation sur l'adsorbat. D'autre part, l'augmentation de la hauteur du lit procure une plus grande surface d'échange entre la solution à traiter et l'adsorbant.



**Mots clés** : luffa carbonisé, adsorption compétitive, bleu de méthylène, rouge méthyle, modélisation d'adsorption, adsorptiondynamique, effluents industriels.

# Abstract

The main objective of this work is to use a new type of adsorbent, an activated carbon prepared by the natural fibers of luffa cylindrical. The prepared support is used for the adsorptioninsingle-component systems then in binary mixturesof two dyes widely found in industrial wastewater: methylene bleu (MB) and methyl red (MR).

A dynamic study on a fixed bed was carried out to estimate the performance of our support in the continuous adsorption of methylene blue and methyl red dyes

The characterization of our prepared support allowed us to confirm the large porosity and the complex structure of charred luffa.

In single-component systems, the results of the adsorption kinetics show large adsorbed quantities of dyes MB and MR: q = 191.2 mg/g and q = 195.4 mg/g respectively, with very short pseudo-equilibrium times. The retention of each dye is influenced by the pH and the temperature of the medium, the initial concentration of the adsorbent and the adsorbate. Working conditions were optimized for good adsorption and better yields.

Two kinetic and mass transfer models were tested to study the adsorption mechanism: first and second order kinetic models and the intrapartucular diffusion model of Weber and Morris. The results were compared by a statistical study of errors. Four isotherm models were studied, Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Redlich-Peterson, and thermodynamic parameters such as: free enthalpy, entropy and Gibbs free energy were calculated.

The pseudo-second order model is most suitable to describe the adsorption kinetics of the systemdye/charredluffa. Moreover, the Langmuir and Langmuir-Freundlich model were found to be the most adequate to represent the adsorption isotherms. Thermodynamic studies have revealed that this process is spontaneous, endothermic and physical.

In binary mixture(MB/MR), the adsorption isotherms of each adsorbate show, that for all the adopted conditions (adsorbat/ co-adsorbate mass ratio, initial concentration of dye) the retention of MB has been enhanced by the presence of MR in the system and that the adsorbed quantities are less in a mixture than in a monocomponent system.

Obtained results were modeled using the modified Langmuir and Freundlich models applied for adsorption in multicomponentssystems

.

The modified Langmuir model which proved to be the most adequate to represent the adsorption isotherms of the mixed of MB and MR .

The dynamic study of the dye / carbonized luffa system showed that an increase in the flow rate results in a significant increase in the speed of movement of the pollutant, which prevents their attachment to the adsorbate. On the other hand, increasing the height of the bed provides a greater exchange surface between the solution to be treated and the adsorbent.



**Keywords**: Carbonized luffa, competitive adsorption, methylene blue, methyl red, adsorption modeling, dynamicadsorption, industrial effluents.

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

**Figure I.1:** Structure de Bleu de méthylène 7
**Figure I.2**: Structure chimique d'un colorant azoïque 8
**Figure I.3:** Structure chimique de rouge méthyle 9
**Figure I.4:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un Grain 14
**Figure I.5:** Différents types d'isothermes selon Giles et al 15
**Figure I.6** : Courbe de percée pour un lit fixe 22
**Figure I.7:** Luffa cylindrica 24

### Chapitre II

**Figure II.1:** Étapes de préparation de luffa carbonisé 32
**Figure II.2 :** Montage de l'adsorption dynamique sur lit fixe 41

### Chapitre III

**Figure III.1**: Détermination de $pH_{Pzc}$ de luffa carbonisée AC1 44
**Figure III.2** : Détermination de $pH_{PZC}$ de luffa carbonisée AC2 44
**Figure III.3** : Luffa observées par microscope électronique à balayage 46
**Figure III.4** : spectre infrarouge de la luffa brute 48
**Figure III.5** : Spectre infrarouge du luffa traité par la première méthode AC1 49
**Figure III.6** : Spectre infrarouge du luffa traité par la deuxième méthode AC2 49
**Figure III.7** : Composition élémentaire de Luffa brute par DRX. 50
**Figure III.8** : Diagramme de diffraction des rayons X de luffa AC1 51
**Figure III.9 :** Diagramme de diffraction des rayons X de luffa traité par AC2 51
**Figure III.10** : Cinétique de d'adsorption de bleu de méthylène à différentes concentrations. 53
**Figure III.11** : Cinétique de d'adsorption de rouge méthyle à différentes concentrations. 53
**Figure III.12**: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants BM et RM cas de luffa carbonisé 55
**Figure III.13** : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants BM et RM cas luffa brute 55
**Figure III.14** : Effet de la concentration de luffa carbonisé sur l'adsorption de BM et RM 56
**Figure III.15** : Effet de la concentration du luffa brute 56

sur l'adsorption du BM et RM

**Figure III.16**: Effet de pH sur l'adsorption des colorants 58
BM et RM Cas de luffa carbonisé/colorant

**Figure III. 17** : Effet de pH sur l'adsorption des colorants 58
BM et RM cas de luffa brute/colorant

**Figure III.18** : Isotherme d'adsorption BM sur AC 60

**Figure III**.19 : Isotherme d'adsorption de système RM/AC 61

**Figure III.20** : Modélisation des isothermes d'adsorption 63
de système BM/luffa carbonisé

**Figure III.21**: Modélisation des isothermes d'adsorption 64
de système RM/luffa carbonisé

**Figure III.22** : Application du modèle du pseudo- second 68
ordre pour le système CA/BM

**Figure III.23** : Application du modèle du pseudo second 68
ordre pour le système CA/ RM

**Figure III.24** : Application du modèle du pseudo-premier 69
ordre pour le système CA/BM.

**Figure III.25** : Application du modèle du pseudo premier 69
ordre pour le système CA/ RM

**Figure III.26**: Représentation de modèle de Weber et Morris 71
¨pour le système BM/CA

**Figure III.27:** Représentation de modèle de Weber et Morris 71
pour le système RM/AC

**Chapitre IV**

**Figure IV.1** : Effet de temps de contact sur l'adsorption compétitive 74

**Figure IV.2** : effet de temps de contact sur l'adsorption compétitive 75

**Figure IV. 3 :** Effet de pH sur l'adsorption compétitive des colorants BM et RM 76

**Figure IV. 4** : Effet de pH sur l'adsorption compétitive des colorants BM et RM 76

**Figure IV. 5 :** Effet de la température sur l'adsorption compétitive 77
des colorants BM et RM,

**Figure IV.6:** Effet de la température sur l'adsorption compétitive 78

**Figure IV.7** : Isothermes d'adsorption des colorants BM/RM en mélanges 79

**Figure IV.8** : isothermes d'adsorption des colorants BM/RM dans le mélange 79

**Figure IV. 9** ; Modèle de Langmuir non modifie dans l'adsorption 81

en mélange de BM/RM sur luffa carbonisé

**Figure IV. 10** ; Modèle de Langmuir étendu dans l'adsorption 82
en mélange de BM/RM sur luffa carbonisé

**Figure IV. 11** ; Modèle de Freundlich étendu dans l'adsorption 83
en mélange de BM/RM sur luffa carbonisé

**Figure IV. 12** : Modèle cinétique de pseudo-second ordre de bleu de méthylène 84
et rouge méthyle en mélange sur luffa carbonisé

**Figure IV. 13** : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre 85
de bleu de méthylène et rouge méthyle en mélange sur luffa carbonisé

**Chapitre V**

**Figure V.1:** Influence de la hauteur du lit d'adsorbant sur 88
la courbe de percée (BM/CA)

**Figure V.2:** Influence de la hauteur du lit d'adsorbant sur 88
la courbe de percée (RM/AC)

**Figure V.3 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir 90
de la courbe de percées relatives à l'influence de la hauteur de lit pour le BM

**Figure V.4 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir 90
de la courbe de percées relatives à l'influence de la hauteur de lit pour le RM

**Figure V.5:** Influence de la concentration du BM sur la courbe de percée 91

**Figure V.6 :** influence de la concentration de RM sur le courbe de percée 92

**Figure V.7 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir 93
de courbe de percées relatives à l'influence de la concentration initiales pour BM/AC

**Figure V.8 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir 93
de courbe de percées relatives à l'influence de la concentration pour RM/AC

**Figure V.9** : Influence des débits d'alimentation du système BM/AC 94
sur les courbes de percée

**Figure V.10** : Influence des débits d'alimentation du système RM/AC 95
sur les courbes de percée

**Figure V.11** : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir 96
de la courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation pour le système BM/AC

**Figure V.12** : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir 96
de la courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation pour le système RM/AC

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I

**Tableau I.1 :** Quelques chromophores et auxochromes 5

**Tableau I.2**: Quelques colorants selon les deux types de classification 6

**Tableau I. 3**: Avantages et inconvénients des procédés de traitement des effluents textiles 11

**Tableau I.5:** Caractéristiques des deux types d'adsorption 13

**Tableau I.4** : Composition chimique de fibres de *Luffa cylindrica* 25

### Chapitre II

**Tableau II. 1** : Principales propriétés du bleu de méthylène (BM) 36

**Tableau II.2**. Principales propriétés du rouge de méthyle 37

**Tableau II.**3 : Les fonctions d'erreurs et leurs équations mathématiques 42

### Chapitre III

**Tableau III.1 :** Les paramètres physico-chimique de luffa carbonisé 43

**Tableau III.2 :** Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur luffa brute 47

**Tableau III.3** : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur luffa traitée par deux méthodes 48

**Tableau III.4** : Surfaces spécifiques des adsorbants préparés luffa carbonisée 51

**Tableau III.5** : Paramètres des isothermes d'adsorption des colorants BM et RM sur le CA 62

**Tableau III.6** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM sur AC. 65

**Tableau III.7** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RM sur AC 66

**Tableau III.8** : Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM et RM sur AC 70

**Tableau III.9 :** Les paramètres du modèle de diffusion intra particulaire du BM et RM 72

### Chapitre IV

**Tableau IV.1** : Les paramètres des isothermes de Langmuir étendu et non modifié de l'adsorption compétitive de de méthylène et rouge méthyle. 81

**Tableau IV.2** : Les paramètres des isothermes de Freundlich étendu de l'adsorption compétitive de de méthylène et rouge méthyle 83

**Tableau IV.3** : Les paramètres cinétiques de l'adsorption compétitive de bleu de méthylène et rouge méthyle sur luffa carbonisé 85

**Tableau IV.4** : Capacité d'adsorption des différents adsorbants utilisés dans l'élimination des colorants bleu de méthylène et rouge méthyle dans les effluents industriels 86

### Chapitre V

**Tableau V.1** : Paramètres expérimentaux des courbes de percée et paramètres 91

caractéristiques du modèle de Thomas à différents hauteurs

**Tableau V.2 :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée et paramètres 94
caractéristiques du modèle de Thomas à différents concentrations initiales des colorants.

**Tableau V.3** : Paramètres expérimentaux des courbes de percée et paramètres 97
caractéristiques du modèle de Thomas à différents débits d'alimentation

## Nomenclature

### Abréviations

| | |
|---|---|
| AC1 | Luffa traité par la première méthode |
| AC2 | luffa traité par la deuxième méthode |
| AC | Luffa carbonisé |
| Abs | Absorbance |
| BM | Blue de méthylène |
| Cal | calculée |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| Exp | expérimentale |
| IRTF | Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourie |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage |
| $pH_{PZC}$ | pH au point de charge nulle |
| RM | Rouge méthyle |

### Notations principales

| | | |
|---|---|---|
| C | Concentration residuelle de colorant en solution | mg/L |
| $C_0$ | Concentration initiale de colorant | mg/L |
| Ce | Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption | mg/L |
| $C_i$ | concentration de colorant en sortie de lit fixe | mg/L |
| $C_t$ : | Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne | mg/L |
| d | Diamètre moyen | µm |
| dapp | Densité apparente | g/cm3 |
| dr | Densité réelle | g/cm3 |
| H | La hauteur de lit fixe | cm |
| k : | Constante de la vitesse de réaction | mg/L min |
| $K_{dif}$ : | Coefficient de diffusion intra particulaire | mg/g $min^{1/2}$ |
| $k_f$ : | Constante de l'isotherme de Freundlich | L/g |
| $k_1$ : | Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre | $min^{-1}$ |
| $k_2$ : | Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre | g/mg min |
| $K_{th}$: | Constant de Thomas | l/mg. h |
| m : | Masse de l'adsorbant | g |

| | | |
|---|---|---|
| $m_0$ | masse initiale | g |
| n : | Constante de Freundlich | |
| $q_e$: | Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre | mg/g |
| $q_e$ : | Quantité adsorbée calculée à l'équilibre | mg/g |
| $q_m$ : | Capacité maximale d'adsorption | mg/g |
| $q_t$ : | Quantité adsorbée à l'instant t | mg/g |
| Q: | Débit d'alimentation en solution de la colonne | l/h |
| r : | Rapport adsorbat/co-adsorbat | |
| R : | Constante des gaz parfaits | J/mol K |
| R : | Rendement d'élimination | % |
| $R^2$ : | Coefficient de corrélation | |
| $R_L$ : | facteur de séparation | |
| S : | Surface spécifique | $m^2/m^3$ |
| t : | temps de contact | min |
| T : | Température de la solution | °C |
| V : | Volume de la solution | L |
| Q | Débit | $L.min^{-1}$ |
| V | Vitesse d'agitation | tours/min |

**Lettres grecques**

| | | |
|---|---|---|
| ρ | Masse volumique l'adsorbant | $g/cm^3$ |
| Θ | Angle de diffraction des rayons X | |
| ΔG | Variation d'enthalpie libre standard | kJ/mol |
| ΔH : | Variation d'enthalpie standard | kJ/mol |
| ΔS : | Variation d'entropie standard | kJ/mol K |
| λ : | longueur d'onde | |

## Sommaire :

**DEDICACES**
**REMERCIEMENTS**
**RESUME**
**LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX**
**NOMENCLATURE**
Introduction générale ..... 1
I.1. Introduction ..... 4
I.2. Généralités sur les colorants textiles ..... 4
I.2.1. Forme des colorants. ..... 5
I.2.2. Classification des colorants ..... 6
I.2.2.1. Classification technique ..... 6
I.2.2.2. Classification chimique ..... 6
I.2.2.3. Classification tinctoriale ..... 6
a) Colorants basiques ou cationiques ..... 7
b) Les colorants azoïques ..... 8
I.2.3. Toxicité des colorants et nécessite de traitement ..... 9
I.2.3.1. Toxicité des colorants cationiques ..... 9
I.2.3.2. Toxicité des colorants azoïques ..... 10
I.2.4. Traitement des colorants ..... 10
I.2.4.1. Méthodes Chimique ..... 10
I.2.4.2. Méthodes biologiques ..... 11
I.2.4.3. Méthodes physiques ..... 11
I.3. Définition de l'adsorption ..... 12
I.3.1. Adsorption physique ..... 12
I.3.2. Adsorption chimique ..... 12
I.3.3. Cinétique et mécanisme mise en jeu ..... 13
I.3.4. Isothermes d'adsorption ..... 14
I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption ..... 14
I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption ..... 15
I.3.6.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich ..... 16
I.3.6.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir ..... 17
I.3.6.3. Modèle de Langmuir-Freundlich ..... 17
I.3.6.4. Modèle de Redlich-Peterson ..... 18
I.3.7. Principaux paramètres influençant l'adsorption ..... 18
I.3.7.1. Nature de l'adsorbat ..... 18

a) Solubilité ..... 18
b) Polarité ..... 18
c) pH ..... 19
I.3.7.2. Concentration ..... 19
I.3.7.3. Température ..... 19
I.3.7.4. Nature de l'adsorbant ..... 19
a) Surface spécifique ..... 19
b) Porosité ..... 20
I.3.8. Modèles cinétiques d'adsorption en phase liquide ..... 20
I.3.8.1. Modèle du pseudo premier-ordre de Lagergreen ..... 20
I.3.8.2. Modèle de pseudo second ordre ..... 20
I.3.9. Dynamique d'adsorption ..... 21
I.3.9.1. Modèle de Thomas ..... 22
I.4. Types d'adsorbants ..... 23
I.4.1. Définition de luffa cylindrica ..... 23
I.4.2. Morphologies et composition chimique ..... 24
a) Morphologie ..... 24
b) Composition chimique ..... 25
I.4.3. Source géographique et propriétés ..... 26
I.4.4. Traitement physico-chimique de luffa ..... 26
I.4.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption des colorants sur la Luffa Cylindrica ..... 27
II.1. Introduction ..... 31
II.2. Préparation de la luffa cylindrica carbonisée ..... 31
II.3. Caractérisation de luffa brute et carbonisée ..... 33
II.3.1. Caractérisations physico-chimiques ..... 33
II.3.1.1. Masse volumique réelle ..... 33
II.3.1.2. Taux d'humidité ..... 33
II.3.1.3. Porosité externe ..... 33
II.3.1.4. pH de point de charge nulle (pHpzc) ..... 34
II.3.2. Caractérisations structurales ..... 34
II.3.2.1. Structure morphologique et analyse élémentaire ..... 34
II.3.2.2. Études par spectroscopie infrarouge (IR) ..... 34
II.3.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) ..... 35
II.3.2.4. La texture poreuse par adsorption/désorption de $N_2$ ..... 35
II.4. Procédure expérimentale ..... 35
II.4.1. Choix de l'adsorbat ..... 35
II.4.2. Dosage des polluants ..... 37
II.4.3. Etude de l'adsorption en batch ..... 38

II.4.3.1. Systèmes monocomposés simples ..... 38
a) Cinétique d'adsorption ..... 38
b) Effet de pH ..... 39
c) Effet de la masse d'adsorbant ..... 39
d) Isotherme d'adsorption. ..... 39
II.4.3.2. Etude de l'adsorption compétitive dans le mélange binaire ..... 40
a) Cinétique d'adsorption ..... 40
b) Isotherme d'adsorption ..... 40
II.4.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption ..... 40
II.4.4. Etude de l'adsorption en contenu (lit fixe) ..... 40
II.4.4.1. Procédure expérimentale ..... 41
II.4.5. Analyse statistique ..... 42
III. RESULTATS ET DISCUSSION ..... 43
III.1. Caractérisation des adsorbants ..... 43
III.1.1. Caractérisation physico-chimique des adsorbants ..... 43
III.1.2. Point de zéro charge ($pH_{pzc}$) ..... 43
III.2. Caractérisation structurale des adsorbants ..... 45
III.2.1. Analyse par microscope électronique à balayage MEB ..... 45
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge(IRTF) ..... 46
III.2.2.1. Luffa brute ..... 47
III.2.2.2. Luffa carbonisée par deux méthodes ..... 47
III.2.3. Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX) ..... 50
III.2.3.1. Composition chimique élémentaire de la luffa brute ..... 50
III.2.3.2. Composition chimique élémentaire du luffa carbonisé ..... 50
III.2.4. Surface spécifique par la méthode de BET ..... 51
III.3. Adsorption batch dans les systèmes mono-composés simples ..... 52
III.3.1. Etude de la cinétique ..... 52
III.3.2. Effet de la concentration initiale des colorants ..... 54
III.3.3. Effet de la concentration de l'adsorbant ..... 56
III.3.4. Effets du pH ..... 57
III.3.5. Isothermes d'adsorption ..... 59
III.3.5.1. Isothermes d'adsorption du système BM/luffa carbonisé ..... 59
III.3.5.2. Isothermes d'adsorption du système RM/luffa carbonisée ..... 60
III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption ..... 61
III.5. Etude thermodynamique ..... 64
III.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption ..... 66
III.7. Etude de la diffusion intraparticulaire ..... 70
IV.1. Cinétique d'adsorption dans le mélange binaire ..... 73

IV.2. Effet de pH sur l'adsorption compétitive ..... 76
IV.3. Effet de la température sur l'adsorption compétitive. ..... 77
IV.4. Isothermes d'adsorption ..... 78
IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption en mélange binaire RM/BM ..... 80
IV.5.1. Modèle de Langmuir non modifié et étendu. ..... 80
IV.5.2. Modèle de Freundlich étendu ..... 82
IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption en mélange binaire RM/BM ..... 84
IV.7. Comparaison des capacités maximale d'adsorption des colorants BM et RM ..... 86
V. Adsorption des colorants en mode contenu ..... 87
V.1. Influence de la hauteur du lit sur la courbe de percée ..... 87
V.1.1. Modélisation de l'adsorption continue à différentes hauteurs ..... 89
V.1.1.1. Quantité éliminée de produit au point de percée ..... 89
V.1.1.2. Modèle de thomas ..... 89
V.2. Influence de la concentration initiale des colorants sur la courbe de percée ..... 91
V.2.1. Modélisation de l'adsorption continue à différentes concentrations initiales ..... 92
V.3. Influence du débit d'alimentation ..... 94
V.3.1. Modélisation de l'adsorption continue à différents débits d'alimentation ..... 95
CONCLUSION GENERALE ..... 98

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**
**PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS**
**ANNEXES**

# *Introduction générale*

# Introduction générale

L'eau est un source clé du développement économique et social et occupe en même temps la fonction fondamentale de maintien de l'intégrité de l'environnement naturel. Les eaux de surface ne sont pas protégées et exposées à la pollution climatique et environnementale et donc à la possibilité de contamination.

La pollution de l'eau, considérée aujourd'hui comme un problème planétaire, résulte essentiellement de l'augmentation des rejets industriels de natures diverses dans la nature. Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé. Parmi ces rejets, ceux issus des industries textiles et chargés en colorants sont très souvent toxiques et non biodégradables (Talidi., 2006). De nos jours, la mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques destinées à la dépollution des eaux connaît un essor croissant dans le monde. En effet, de nombreux laboratoires dans le monde, de différents horizons et spécialités, s'intéressent de plus en plus à la dégradation de la matière organique polluante.

Cependant, l'Algérie commence à prendre des mesures et à adopter des règlementations internationales afin de faire face à ses problèmes de pollution. Parmi ces mesures, son adhésion le 16 février 2005 au protocole de Kyoto, ratifié par les pays industriels, à l'exception des Etats- Unis et de l'Australie, soit 141 pays, qui devront réduire leurs émissions de pollution par rapport à 1990. Il est donc devenu nécessaire de traiter les effluents avant leur rejet dans l'environnement.

Les techniques les plus couramment utilisées dans le traitement des eaux usées sont l'osmose inverse, adsorption, précipitation (Gupta et al., 2004), filtration sur membrane (Yamashita et al 2001 ; Huet al., 2015), photocatalyse (Shang et al.,2014 ; Echavia et al., 2009)et floculation (Ahmed et al., 2016). Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces (Gupta et al., 2004 ; Dabrowski et al., 2001) et plus faisable en raison de sa manipulation rentable et facile (Fan et al., 2013 ; Guo et al., 2015).

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en matière polluante par adsorption. La nature du polluant qui est l'adsorbat ainsi que le matériau adsorbant sont deux critères importants à prendre en considération dans toute performance de la technique d'adsorption.

Depuis longtemps, le matériau le plus utilisé dans ce procédé est le charbon actif. Malgré leurs grandes efficacités, ils restent limités à certains inconvénients tels que leurs couts onéreux et leurs pertes par oxydation pendant les cycles de régénération.

L'adsorption s'est avérée être l'une des méthodes les plus prometteuses et les plus largement utilisées pour éliminer les polluants inorganiques et organiques de l'eau contaminée (khan et al., 2018). L'adsorption sur charbon actif s'est avérée efficace dans le traitement des déchets textiles. Cependant, compte tenu du coût élevé et des problèmes associés de régénération. Des travaux de recherches signalent que l'utilisation de matériaux biologiques pour éliminer les colorants de solutions aqueuses communément appelée biosorption suscite aujourd'hui un vif intérêt de la communauté internationale pour les matériaux durables et écologiques et la production d'absorbants alternatifs. Ces matériaux sont appelés biosorbants (Rafatullahetal., 2010 ; Boudechiche et al., 2016). De nombreux laboratoires s'intéressent aujourd'hui à développer de nouveaux adsorbants qui sont plus économiques et plus efficaces en tant que substituts potentiels du charbon actif (Gusmão et al., 2012) et à base de matériaux naturels notamment ceux à base des matériaux agricoles. Le cas des traitements des eaux est plus qu'une nécessitée pour l'Algérie qui subit un grave stress hydrique. A cet effet, la chimie des substances renouvelables fait l'objet d'une attention particulière en orientant et approfondissant les recherches vers l'utilisation de produits non coûteux, biodégradables et recyclables. D'où l'utilisation des matériaux biosorbants.

Les biosorbants sont pour la plupart des sous-produits ou coproduits agricoles et/ou des fibres végétales dont la principale caractéristique un faible coût à l'achat. Ils présentent également de bonnes propriétés biosorbantes par rapport à certaines résines commerciales.

Ce travail est dirigé vers l'utilisation des fibres de Luffa Cylindrica comme matériau biosorbant dans le traitement des eaux usées chargés en colorants textiles. La fibre naturelle luffa choisie pour la réalisation de ce travail possède des caractéristiques physico-chimiques intéressantes en termes de porosités et surface spécifique. De plus, le luffa local est à l'état brut et traitée.

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'effectuer une étude sur l'élimination de deux colorants en système mono-composé simple et en mélange sur le luffa carbonisé préparé dans notre laboratoire. Les colorants utilisés sont le bleu de méthylène et le rouge méthyle.

Le rapport de cette étude est articulé autour de cinq chapitres et une conclusion

En premier chapitre nous avons initié notre travail par la présentation de quelques généralités sur les colorants, leurs utilisations, leur toxicité ainsi que leur mode d'élimination

quand ils se retrouvent dans les eaux. Ensuite le procédé d'adsorption est décrit en détails partant de son origine, suivi par une discussion de l'aspect physicochimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du mécanisme et de l'équilibre d'adsorption/désorption, les différentes isothermes et cinétiques décrivant ce processus ainsi que les différents facteurs thermodynamiques influençant l'adsorption. Une revue bibliographique sur luffa cylindrica, son origine et ses propriétés physicochimiques et une synthèse actualisée sur les travaux publiés jusqu'à aujourd'hui sur l'utilisation de biomatériaux dans le domaine des traitements des eaux sont présentées.

Le deuxième chapitre comporte les techniques expérimentales employées, les protocoles établis et les conditions de préparation du biosorbant, sa caractérisation physicochimique ainsi que son application dans la biosorption des rejets des industries de colorants textiles. Compte tenu de l'hétérogénéité de la composition des rejets liquides de l'industrie textile, nous avons étudié aussi l'adsorption en mélanges binaires des deux colorants suscités. Ainsi donc, nous avons déterminé les isothermes simples et modifiées concernant la multiadsorption pour le mélange de deux colorants.

Une étude dynamique sur lit fixe a été faite en réalisant le montage dans notre laboratoire afin d'estimer les performances de notre support luffa carbonisé dans l'adsorption en continu des colorants bleu de méthylène et rouge méthyle.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption dans le système monocomposé constitué d'un seul colorant ainsi que leur discussion. Afin d'exploiter encore plus résultats obtenus, nous avons effectué des modélisations mathématiques en se basant sur les modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson afin de déterminer les paramètres liés à chaque modèle.

Un quatrième chapitre discute les résultats de l'adsorption compétitive obtenus dans un système binaire pour le mélange des deux colorants, toujours avec une étude statistique des résultats expérimentaux et en comparaison avec le système monocomposé.

Le dernier chapitre est consacré à l'évaluation des résultats de l'étude dynamique de l'adsorption des colorants sur un lit fixe du luffa carbonisé.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration du matériau utilisé.

# *Chapitre I*

# *Revues bibliographiques*

## I.1. Introduction

Les eaux usées chargés des colorants qui sont rejetés dans les rivières et les lacs affectent le système aquatique, changent la structure et réduisant les effets naturels ce qui provoquant des changements dans les eaux naturelles et causant des maladies chroniques et aiguës (Silva et al., 2012).

L'utilisation des colorants synthétique dans la fabrication et/ou traitement dans les industries dépasse les valeurs maximales. Des études indiquent qu'environ 12% des colorants synthétiques sont perdus pendant les opérations de fabrication et qu'environ 20% sont pénétré dans l'environnement par les rejets des stations d'épuration industrielles (Essawy et al., 2008). Les colorants sont des substances naturelles ou synthétique complexe de structure généralement stable résiste à la lumière, à la chaleur, aux agents oxydants et également à la digestion aérobie (Sun et al., 2003 ; Gupta et al., 2004) dont la propriété de fixer la couleur sur les supports sur lequel elle est appliquée. Ils sont utilisés sont pour colorer les textiles, les produits alimentaires, les encres, les peintures, les vernis, etc. Récemment, des études ont montrés que les colorants contiennent des matières colorantes organiques purs avec différents additifs et agents qui facilitent son utilisation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 780 nm) (Barka, 2008).

## I.2. Généralités sur les colorants textiles

Les colorants synthétiques rencontrent aujourd'hui dans toutes les besoins de notre vie quotidienne. 280 000 tonnes de la production mondiale de colorants textiles sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application (Boucherit, 2016).

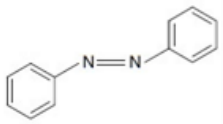
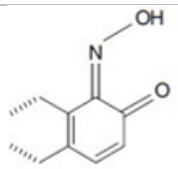
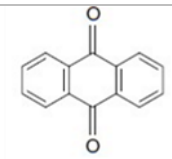
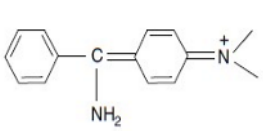
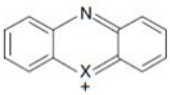
Les colorants textiles synthétiques représentent relativement des composés organiques complexe possèdent quelques propriétés spécifiques, la capacité de fixer et teindre le support ou il s'étale tel qu'une fibre. Cette propriété résultant d'une interaction particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, le type d'interactions qui se forme entre la fibre et la molécule colorante dépend de propriétés de colorant synthétique qui doit répondre à un certain nombre de critères : stabilité des couleurs, résistance à l'abrasion, résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes (Guivarch et al., 2004). Donc les caractéristiques physico-chimiques des colorants accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga et al., 1986).

### I.2.1. Forme des colorants.

En 1876, Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Les chromophores sont donc des groupes aromatiques, conjugués (liaison π) comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, responsable de la coloration des molécules organiques (Capon, 1999).

Le Tableau (I.1) regroupe quelques chromophores et auxochromes responsable de la coloration de la molécule avec une double liaison chromophorique. Les groupes auxochromes permettent de l'interaction de molécule colorante sur le substrat à teindre tel que Les groupes amine ($-NH_2$), hydroxyle (-OH), déméthyle amine ($-NR_2$), methyl amine (-NHR), carboxyl (-COOH), etc. De manière générale, les colorants constituent donc de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques par exemple).

**Tableau I.1 :** Quelques chromophores et auxochromes (Capon, 1999 ; Sandhya, 2010).

| Formule | Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|---|---|---|
|  | N = N : groupe azoïque | $NH_2$<br>Amino |
|  | N = O : groupe nitroso | $NHCH_3$<br>Méthylamino |
|  | C = O : groupe cétonique ou carbonyle<br>Anthraquinones | $N(CH_3)_2$<br>Déméthyleamino |
|  | C=C : groupe vinyl<br>Diphénylméthane | OH: Hydroxyle |
|  | C = X : groupe thiocarbonyle<br>Quinoneimines | OR:Alkoxyl |

### I.2.2. Classification des colorants

#### I.2.2.1. Classification technique

On peut classer les colorants organiques en deux catégories ; les colorants d'origine naturelles soit animale, végétale ou minérale et les colorants synthétiques selon la structure de leurs molécules et la nature des groupes actifs qu'elles contiennent.

Les colorants utilisés dans l'industrie textile constituent dans la plupart des cas des groupes acides sulfoniques qui leur donnent une hydro-solubilité appropriée et permettent à la molécule de se lier ioniquement avec les ions chargés des fibres de tissu (Dore, 1989).

#### I.2.2.2. Classification chimique

En fonction de la structure chimique du colorant, et plus précisément le type de chromophore qu'il contient, les colorants sont classés chimiquement. Quelques colorants chimiques sont résumés dans le tableau (I.2) (Boucherit, 2016).

#### I.2.2.3. Classification tinctoriale

Le teinturier préfère le classement par domaines d'application parce qu'il besoin les critères de solubilité du colorant, son affinité pour diverses fibres et sur la nature de la fixation de colorant sur la fibre. Selon le type de force de liaison colorant-substrat (ionique, hydrogène, covalente ou de Van der Waals), il y a différentes catégories tinctoriales classés dans le tableau (I.2) à différents auxochromes (Shore, 1990).

**Tableau I.2**: Quelques colorants selon les deux types de classification.

| **Classification chimique** | **Classification tinctoriale** |
|---|---|
| Les colorants azoïques<br>Les colorants anthraquinoniques<br>Les colorants indigoïdes<br>Les colorants xanthène<br>Les phtalocyanines<br>Les colorants nitrés et nitrosés | Les colorants acides ou anioniques.<br>Les colorants basiques ou cationiques<br>Les colorants de cuve<br>Les colorants directs<br>Les colorants à mordants<br>Les colorants réactifs<br>Les colorants azoïques insolubles<br>Les colorants dispersés |

**a) Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques sont des sels de composés contiennent des groupes amino ($–NH_2$) ou imino (=NH), et un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. La dissociation de composé dans l'eau produit donc une partie organique de charge positive, c'est le colorant cationique. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du triphénylméthane. La fibre teintée avec ces composés organiques présente des couleurs spécifiques et une teinture assez solide. Pour cela ils sont utilisés pour teinter le cuir, la soie et les fibres acryliques (Meroufel, 2015). Comme exemple de colorant basique le bleu de méthylène ce que nous allons aborder dans notre étude.

Le bleu de méthylène colorant azinique (thiazine) classé dans la famille des colorants cationique, dont le nom scientifique chlorure de bis-(dimethylamino)-3,7 phenazathionium, il est soluble dans l'eau (50g/L) et moins soluble dans l'alcool (10g/L). Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, une masse molaire de 319,852 g/mol, se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé est un dérivé azoté (Fig.I.1).

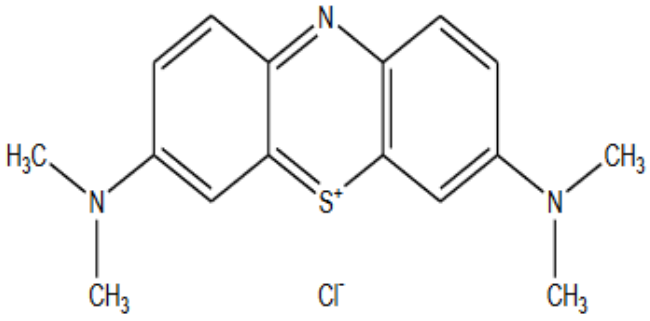



**Figure I.1**. Structure de Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant le plus utilisé dans l'industrie textile pour la teinture du coton, tissus de laine de la soie. Il peut causer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entrainer des cas d'anémie après une absorption prolongée et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Dans le système aquatique, Il détruit les algues et certains animaux de mer à partir des concentrations de 0,1mg/L et 2 mg/L respectivement (Ounissa, 1996 ; Meinket al., 1997).

Différents travaux scientifiques (Wang et al., 2008 ; Weng et al., 2009 ; Rafatullah et al., 2010 ; Salleh et al., 2011 ; Chen et al., 2011 ; Mahmoud et al., 2012 ; Ghaedi et al., 2014 ; Senthil Kumar et al., 2014 et Francisco et al., 2019) sont intéressés d'éliminer le bleu de méthylène des eaux usée.

**b) Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes, (Pandey et al., 2007).

Les colorants azoïques ont le chromophore de groupe N=N. ils sont classés selon le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule en, mono-azoïques, les bis azoïques et les poly azoïques. La molécule de l'azobenzène est la plus petite dans la famille des colorants azoïques (Fig.I.2).

Les colorants azoïques sont largement utilisés dans divers secteurs : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique (Yagub et al., 2014 ; Bhatti et al., 2017). L'industrie textile consomme la quantité maximale de ces colorants par rapport à d'autres domaines (Tan et al., 2015).

La coloration des produits ce fait par l'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques ce qui déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. L'introduction de groupes amines ou phénols a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances (Bizani et al., 2006 ; Mahmoudi et al., 2006).

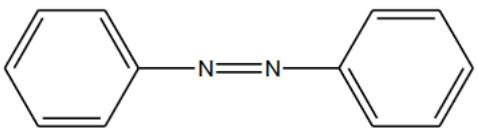



**Figure I.2 :** Structure chimique d'un colorant azoïque

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans diverses classes tinctoriales: les colorants basiques,

acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau.

Le rouge de méthyle est aussi un colorant azoïque commercial largement utilisé dans l'industrie du textile qui sera traité dans cette étude. C'est un indicateur coloré utilisé surtout pour la coloration des textiles. Le rouge méthyle est un colorant typique (Fig.I.3) qui a trois isomères (ortho-MR, méta-MR et para-MR) avec un Groupe -COOH ancrant différentes positions dans le noyau benzénique (Dong et al., 2016). Il est couramment utilisée comme indicateur de pH dans les laboratoires, les industries textiles, l'impression et d'autres produits commerciaux. Le rouge méthyle pourrait provoquer des troubles des yeux, de la peau et du tube digestif par inhalation ou ingestion.

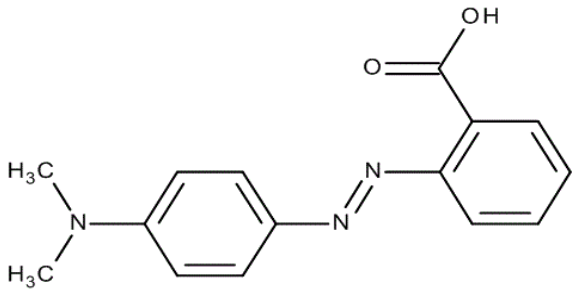



**Figure I.3**. Structure chimique de rouge méthyle

### I.2.3. Toxicité des colorants et nécessite de traitement

Différents travaux ont étudié la toxicité des colorants sur les êtres humains et les différentes organismes vivantes (animaux et milieu aquatique), ils sont prouvés généralement que presque tous les colorants synthétiques ce sont des produits chimiques mutagène, cancérigène et peut être mortelle.

#### I.2.3.1. Toxicité des colorants cationiques

Une étude effectuée sur la toxicité des colorants basique et cationique, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger., 1991). D'autres travaux ont montré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues en effectuant des tests de mortalité des poissons sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques (Greene et al., 1996).

### I.2.3.2. Toxicité des colorants azoïques

Les colorants azoïques font partie des contaminants les plus dangereux dans les environnements aquatiques. La dégradation efficace de ces colorants est devenue une tâche importante et difficile pour les chercheurs en raison de la toxicité et du niveau de contamination (Zoya et al., 2019). Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 µ g/L en colorant azoïque dans l'eau potable (Khalfaoui, 2012).

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 (Brown et al., 1993).

Selon EPA, (1998), la toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituant sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro ($-NO_2$). Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leurs déficiences électroniques, qui est généré par l'électro-attraction des groupes azo (Bae et al., 2007).

## I.2.4. Traitement des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage…) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide -liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles.

### I.2.4.1. Méthodes Chimique

L'oxydation chimique est généralement appliquée pour l'élimination des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, avant le traitement biologiques. Les méthodes chimiques les plus utilisées sont : Oxydation par l'oxygène ou d'autres oxydants, la réduction par $Na_2S_2O_4$, la méthode compléxométrique, résine échangeuse d'ions, etc.

### I.2.4.2. Méthodes biologiques

La méthode biologique est utilisée dans l'autoépuration naturelle des eaux. Il se réaliser selon deux modes: traitements aérobie (en présence de l'oxygène) et traitement anaérobie (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène). Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la transformation microbienne des colorants. Beaucoup d'études ont démontré la biodégradation partielle ou complète de certains colorants par voie biologiques (Adnosinda et al., 2003 et Lopezet al.,2004). Même si ces techniques sont adaptées à un nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents textiles industriels en raison de fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entrainent la destruction des microorganismes ou des boues biologiques à traiter.

### I.2.4.3. Méthodes physiques

Lorsque les eaux usées ne se prêtent pas à une dépollution par voie biologique (effluent peu ou pas biodégradable, température trop faible, valeurs extrêmes de pH, présence de toxiques,..) des procédés physico-chimiques classiques permettent de compenser, soit en se substituant totalement à l'épuration par voie biologique, soit en traitement complémentaire. On peut citer par exemple la coagulation-floculation suivie d'une décantation (clarification), l'échange d'ions ou la filtration membranaire (Taylorand Jacobs, 1996 ; Calobroet al., 1990 et Van der Bruggenet al., 2003). Parmi les méthodes physiques utilisées, il ya l'adsorption qui est un processus de traitement efficace donne des rendements d'élimination élevé des effluents, des eaux résiduelles ou naturelles (Zawlotzkiguivarch., 2004; Bizani., 2006).

**Tableau I. 3**: Avantages et inconvénients des procédés de traitement des effluents textiles ( Pokrel, 2004)

| Méthode | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| Adsorption | Efficace, économique, la régénération des adsorbants n'est pas nécessaire | Les performances dépendent des facteurs extérieurs. |
| Coagulation-floculation | Simple, économique | Grande quantité de boues |
| Séparation membranaire | Très bonne élimination des effluents (haute qualité) | Couteux, nécessite de fortes pressions, ne traite pas de grands volumes, |
| Résines échangeuses d'ions | Régénération facile des résines | Procédé coûteux inefficace pour les colorants dispersés. |
| Oxydation | Procédé rapide et efficace | Nécessite des produits chimiques et beaucoup d'énergies. |

L'adsorption c'est une technique de séparation ou élimination des substances très importante. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et la séparation des liquides dans des domaines très variés, tel que, les industries pétrochimiques, pétrolières, et chimiques. En effet, la biosorption des colorants ou autres composés organique contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas largement utilisé dans notre pays malgré qu'il ait montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces organiques, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels que les dérivés de déchets agricoles. À titre d'exemple, beaucoup de travaux utilisent des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les cendres volantes (Indra et al., 2006), déchet de thé (Amarasinghe et al., 2007), paille de soja (Zhu et al., 2008), la sciure (Sreejalekshmi et al., 2009), déchets du café (Baek et al., 2010) et épis de maïs (Guangqun et al., 2010), pour l'adsorption de différents polluants de l'eau usée.

## I.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface se traduisant par une déposition des molécules d'un liquide appelé adsorbat sur une surface solide c'est l'adsorbant, avec interactions entre les deux phases de nature physique ou chimique (Meroufel, 2015). Pour cela en classe l'adsorption en termes d'interaction en deux types :

### I.3.1. Adsorption physique

L'adsorption et dit physique lorsqu'il existe entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée des forces d'attraction basées sur des liaisons électrostatiques de Van der Waals, les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle induit (forces de Debye), les forces de dispersion (forces de London). L'énergie d'adsorption est comprise entre 0 et 40 KJ/mol (Kouloughli, 2007). L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion (Rouquerol et al., 2014).

### I.3.2. Adsorption chimique

Dans l'adsorption chimique, les molécules de solutés d'un adsorbat créent des liaisons avec les atomes de la surface d'adsorbant. La chimisorption est complète lorsque tous les sites actifs présents à la surface établissent des liaisons avec les molécules de l'adsorbat. On peut trouver deux types de liaisons selon la structure de l'adsorbat et de solide adsorbant, une liaison purement ionique, une liaison covalente. Généralement, l'adsorption chimique se base sur des forces de natures covalentes, dont les effets sont souvent irréversibles ayants des énergies supérieures à 80 kJ/mole (Al Mardini, 2008 ; Errais, 2011). Le tableau I.5 résume les principales caractéristiques de l'adsorption physique et chimique.

**Tableau I.4:** Caractéristiques des deux types d'adsorption.

| **Adsorption physique** | **Adsorption chimique** |
|---|---|
| Formation de monocouche ou de multicouches. | Formation de monocouche seulement. |
| Réaction rapide et réversible. | Réaction lente et irréversible |
| Non spécifique. | Très spécifique. |
| Chaleur d'adsorption faible | Chaleur d'adsorption élevée |
| Formation des liaisons simple<br>Pas d'échange d'électrons. | Formation de liaisons entre l'adsorbat<br>et la surface de l'adsorbant par<br>transfert d'électrons. |

### I.3.3. Cinétique et mécanisme mise en jeu

Des études théoriques de (Weber et al., 1980) propose que le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant passe par trois étapes successives. Chacune de ces étapes peut contrôler le phénomène de fixation des molécules d'adsorbats sur des sites actifs de l'adsorbant dans des conditions précise. On peut résumer ces étapes comme suit (figure I.4) :

**- Diffusion externe du soluté** : Elle correspond au transfert des molécules de soluté de la phase liquide à la surface externe des particules de solide. Donc c'est un transfert de matière qui dépend des paramètres hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

**- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide :** dans cette étape, le soluté ce déplace de la surface externe de solide vers les sites actifs, c'est une diffusion moléculaire de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement traduits par des coefficients de diffusion moléculaire des atomes lors d'un phénomène de migration.

**-Diffusion moléculaire *:*** Pour certains adsorbants caractérisés par un microporosité et misoporosité (charbons actifs, gels de silice, alumines activées, etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface. Il à un influence sur la quantité de matière totale adsorbé sur la surface d'adsorbant.

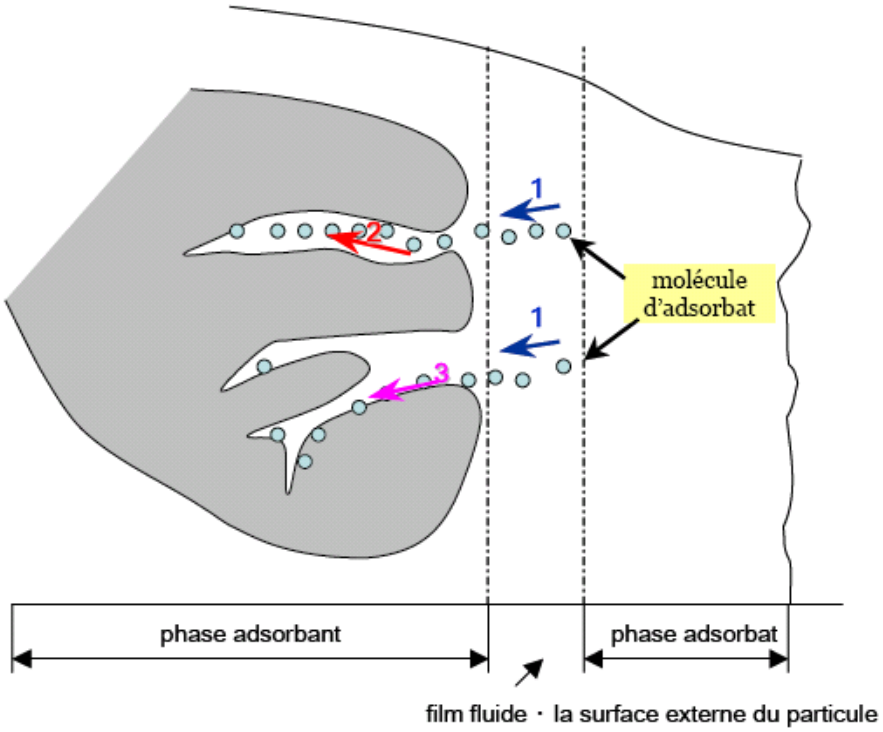



**Figure I.4:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un Grain (Bouberka et al., 2005)
1 – Diffusion externe ; 2 – Diffusion interne (dans les pores) ;
3 -Diffusion de surface

### I.3.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existante, à l'équilibre et à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène d'adsorption dans certaines conditions.

La méthode mathématique utilisée, est de tracé la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. L'exploitation de la courbe nous à permis de donner la quantité maximale d'adsorption à l'équilibre.

### I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont (Giles et al., 1974), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de (Hinz., 2001) et (Limousin et al., 2007) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure I.5)

**-Classe L :** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

**-Classe S :** Les isothermes de type S présentent, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû à l'attraction latérale des molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals,

**-Classe H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Dans ce cas, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

**-Classe C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption (Bennajah, 2007).

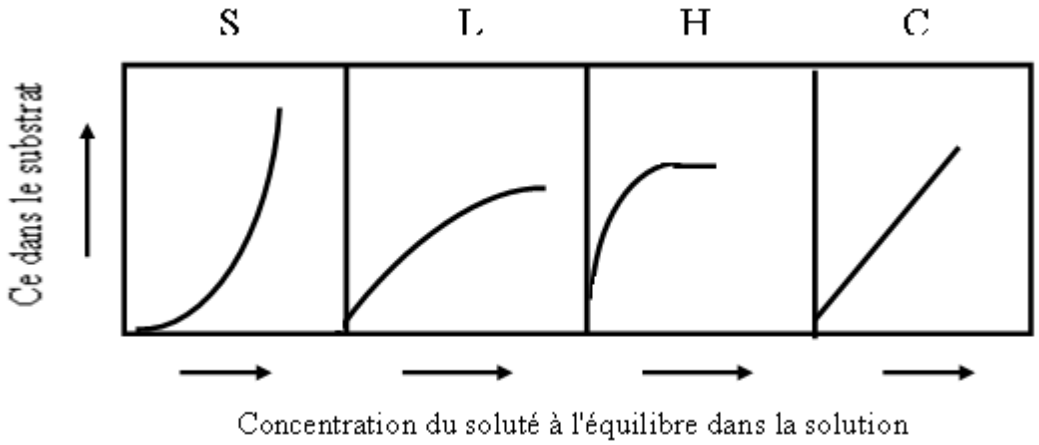



**Figure I.5** : Différents types d'isothermes selon Giles et al (Bennajah, 2007).

Hinzà (Hinz, 2001) dit que, les modélisations de Langmuir, Langmuir – 2 sites, Tóth et Redlich-Peterson sont celles qui décriraient le mieux les données de l'isotherme de type L, alors que le type H serait mieux décrit par les modélisations de Freundlich, Langmuir-Freundlich et Freundlich généralisé.

### I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration (Ofojama, 2008 ; Singh, 2011). Ces modèles sont basés soit sur le volume de solution d'adsorbat qui serait imprégné dans une masse ou surface d'adsorbant, le résultat de cette imprégnation donne la quantité maximale d'adsorption. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par des chercheures, parmi eux en cite, Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich (L -F) et Redlich Peterson (R-P), rapportés dans la littérature de notre étude.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté $C_0$ et la concentration finale du soluté $C_e$. La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre $q_e$ est donnée par l'équation suivante :

$$qe = \frac{V\ (C_0 - Ce)}{m} \qquad \text{(I.1)}$$

Avec:

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

$C_0$: concentration initiale de l'adsorbat (mg/L),

$C_e$: concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

$V$: volume de la solution (L), m: masse d'adsorbant(g)

#### I.3.6.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich

C'est un modèle simple facile et très utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, il considère que le processus d'adsorption s'effectue en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées, leur équation donner par (Limousin, 2007) ;

$$q_e = K_f C_e^n \qquad \text{(I.2)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$K_f$ : constante relative à la capacité d'adsorption

$C_e$ : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (en mg/L)

$q_e$ quantité adsorbée à l'équilibre exprimée (en mg/g)

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Généralement à des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$) (Hamdaoui et al., 2007). Dans certain cas la constante n est remplacé par 1/n ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

La forme exploitée de l'isotherme de Freundlich est le tracé en échelle logarithmique des variations de $q_e$ en fonction de $C_e$ :

$$log\ q_e = log\ K_f + n\ log\ C_e \qquad \text{(I.3)}$$

### I.3.6.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir

C'est le modèle le plus simple (Langmuir, 1918). Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène, c-à-dire chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat à une énergie de liaison constante. il propose dans le modèle de Langmuir que l'équation est réversible et que le nombre de molécules d'adsorbats qui arrivent à la surface d'adsorbant est égal à celui de molécules qui la quittent (Abd El Hafez et al., 2016).

L'équation de ce isotherme est présentée sous la forme suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_1 \ C_e}{(1+K_1 \ C_e \ )} \qquad \text{(I.4)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_e$ : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g)

$q_m$ : quantité maximale d'adsorption après extrapolation (mg/g)

$K_1$ : constante d'équilibre de l'adsorption (L/mg)

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

La linéarisation de l'isotherme de Langmuir donne l'équation sous la forme (Hamdaou et al., 2007) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_1 \ q_m} \qquad \text{(I.5)}$$

un facteur constant de séparation ($R_L$) ,qui dépend de paramètres de ce isotherme est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" (lorsque $0<R_L<1$ ) ou "défavorable" (pour des valeurs de $R_L$ >1. Ce facteur de séparation, est défini par l'équation suivante : (Ho et al., 2002)

$$R_L = \frac{1}{(1+K_1 \ C_0 \,)} \qquad \text{(I.6)}$$

### I.3.6.3. Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est un modèle à trois paramètres, elle est de la forme (Hinz, 2000 ; Hamdaoui et al., 2007).

$$q = \frac{b \ q_m C_e^{\frac{1}{n}}}{1+b \ C_e^{\frac{1}{n}}} \qquad \text{(I.7)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

q: capacité d'adsorption (mg/g).

$q_m$: capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b (1/mg), n: deux paramètres du modèle.

$C_e$ : concentration finale de soluté à l'équilibre (mg/L).

Généralement le modèle (Langmuir-Freundlich) c'est le plus adapté pour caractériser l'équilibre d'adsorption en tenant compte des distributions homogènes et hétérogènes des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant quelque soit la concentration initiale de l'adsorbat.

#### I.3.6.4. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson base aussi sur trois paramètres mais il est plus utilisé dans la littérature par rapport au modèle décrit précédemment parce qu'on peut les s'appliquer sur une large gamme de concentration. Le modèle empirique combine les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Le modèle est appliqué en première fois par Redlichet Peterson, 1959, sur l'adsorption en phase gazeuse. Apres des chercheures ont développées le modèle dans l'adoption liquide/solide pour obtenir l'expression suivante : (Srivastava et al., 2006 ; Kumar et al., 2007; Hamdaoui et al., 2007)

$$q_e = \frac{A\ C_e}{[1+K_1(C_e)^n]} \qquad \text{(I.8)}$$

A et $K_1$, constantes de Redlich-Peterson

### I.3.7. Principaux paramètres influençant l'adsorption

Les principaux paramètres pouvant affectés l'adsorption d'une substance sur un support sont les suivants :

#### I.3.7.1. Nature de l'adsorbat

**a) Solubilité**

D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Aussi, d'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série linéaire (Tchobanoglous et al., 2002).

**b) Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques), en solutions aqueuses, est importante avec les adsorbants

hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, etc).

**c) pH**

L'adsorption est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant en terme de morphologie et à la charge. La charge de surface nette est obtenue généralement par une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des $H^+$ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire ($OH^-$ élevés) la charge nette de surface sera négative (Reffas, 2010**)**. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pHpzc (pH du point de charge nulle). En effet le pHpzc représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.
pH <pHpzc : la charge de surface nette est positive.
pH>pHpzc: la charge de surface nette est négative

### I.3.7.2. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De façon générale, l'adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale (Sylvain., 2017).

### I.3.7.3. Température

L'adsorption est un phénomène qu'est favorisée à température ambiante. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température allant de 5 à 20 °C (Masschelein, 1996). Mais l'élévation de la température peut augmenter la quantité adsorbée selon le type de système adsorbant/adsorbat,

### I.3.7.4. Nature de l'adsorbant

**a) Surface spécifique**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale. La surface spécifique peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiple davantage sa porosité totale (Masschelein, 1996).

**b) Porosité**

Elle est liée à la taille des pores et reflète la structure interne des adsorbants poreux (Ubago-Perez et al., 2006), De manière générale, les dimensions de la molécule ne doivent pas dépasser les dimensions des pores de l'adsorbant.

### I.3.8. Modèles cinétiques d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lesquels nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre (1) ; le modèle de pseudo- second ordre (2) et le modèle de diffusion intra particulaire.

Dans notre étude on mentionne les deux modèles (1), (2) les plus utilisés.

#### I.3.8.1. Modèle du pseudo premier-ordre de Lagergreen

Lagergreen fut la première personne en 1898 à décrire la cinétique d'adsorption pour les systèmes solide-liquide, son modèle est largement utilisé, son expression est comme suit (Trifi, 2012 ; Azouaou, 2012) :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(I.9)}$$

L'intégration de l'équation (I.8) aux conditions (t=0, q=0) et (t=t, q=$q_t$) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - \frac{k_1\, t}{2.303} \qquad \text{(I.10)}$$

où :

t : temps de contact ;

$k_1$ : constante de vitesse du pseudo premier-ordre ($min^{-1}$), elle peut être obtenue en traçant

Ln ($q_e$ – $q_t$) en fonction du temps ;

$q_e$ : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$: capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

#### I.3.8.2. Modèle de pseudo second ordre

En 1995, Ho a proposé une loi de vitesse du pseudo second-ordre qui illustre la dépendance de la vitesse sur la capacité d'adsorption dans le solide et son indépendance sur la concentration de la substance adsorbée (Trifi, 2012 ; Azouaou, 2012). Son expression est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(I.11)}$$

Où $k_2$ est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g /mg min), $q_e$ et $q_t$ (mg /g) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement. En intégrant l'équation (I.11) aux conditions aux limites (t=0, q=0) et (t=t, q=$q_t$), cette dernière devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(I.12)}$$

### I.3.9. Dynamique d'adsorption

Dans la plupart des industries, l'utilisation des colonnes à lit fixe qui fonctionnent en contenu devient nécessaire tel que les réactions catalytiques, l'adsorption-désorption, régénération thermique, etc.

La réalisation d'une unité d'adsorption sur colonne à lit fixe demande des études des paramétrés physico-chimique et hydrodynamique qui dépend de l'adsorbat et de l'adsorbant tel que, porosité et affinité de l'adsorbant, débit du liquide (adsorbat), temps de séjour, concentration, etc. ces paramètres sont décrit à travers le concept d'une courbe de percée (Figure I.6) , qui est obtenue en traçant la concentration de fluide en sortie de la colonne par la concentration initiale ($C / C_0$) en fonction de temps (t) (N'guessan Joachim, 2010 ; Ziati, 2012).

A partir de ce courbe en peut conclure le temps de percée $t_p$, qui correspond au temps à partir de quel la concentration de sortie atteint la limite fixée par l'opérateur, sachant à $t_p$, le lit est partiellement saturé. En effet, la meilleure efficacité du procédé d'adsorption correspond au plus grand temps de percée (Creanga, 2007). des études à montrer que l'allure des courbes de percée dépend de la diffusion interne, du transfert externe, de la dispersion axiale de l'adsorbat à travers le lit et de l'isotherme d'adsorption.

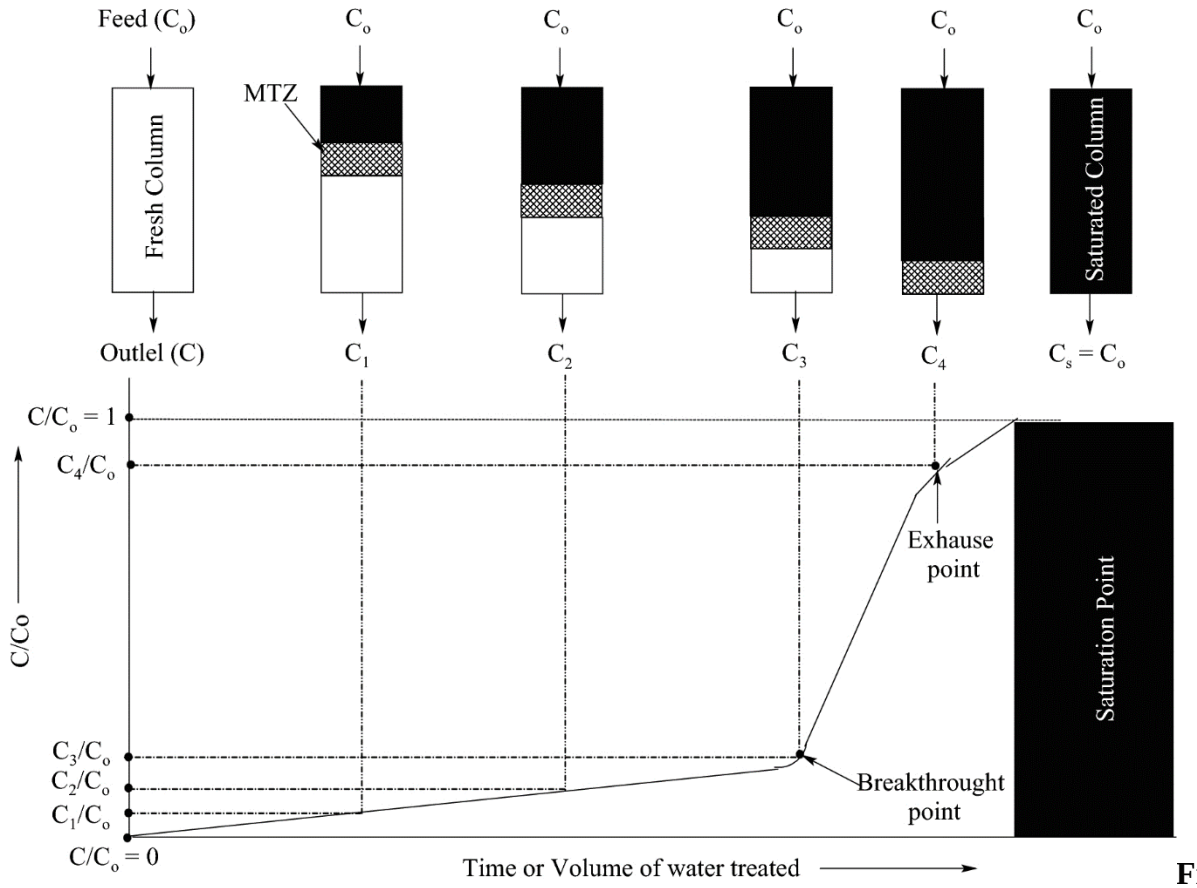



**Figure I.6** : Courbe de percée pour un lit fixe ; $C_i$ - concentration en sortie de lit fixe ; $C_0$ – concentration initiale ; $C_3$ - concentration maximale au temp au $t_p$ (Himanshu, 2019)

### I.3.9.1. Modèle de Thomas

Parmi les modèles mathématiques le plus utiliser pour décrire la cinétiques d'adsorption à travers une colonne à lit fixe est le modèle de Thomas, qui est un modèle simple. Le modèle de Thomas suppose une cinétique d'adsorption-désorption de Langmuir sans aucune dispersion axiale, des chercheurs (Thomas, 1944 ; Ayoob et al., 2009, etc.) ont proposé que la force motrice d'adsorption obéit à la cinétique de réaction réversible de second ordre. Le modèle de Thomas est écrit par l'équation suivante (Thomas, 1944 ; Ayoob et al., 2009) .

$$\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = 1 + exp\left(\frac{k_{th}}{Q}(q_0 m - C_0 t)\right) \qquad \text{(I.13)}$$

La forme linéiare de l'equation (I.12) donne ;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th} q_0 m}{Q} - K_{th} C_0 t \qquad \text{(I.14)}$$

Avec :

$C_0$ : Concentration initiale du polluant (mg/l).

$C_t$ : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg/l)

m : Masse du l'adsorbant (g).

$K_{th}$: Constant de Thomas (l/mg. h).

q: Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg/g).

Q: Débit d'alimentation en solution de la colonne (l/h)

t : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (h).

En traçant la courbe en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes $K_{th}$ et q .

## I.4. Types d'adsorbants

Récemment l'utilisation des adsorbants naturels porte une importance assai grande d'après les chercheurs. L'utilisation des fibres naturelles et en particulier de fibres végétales comme matériaux de décontamination, présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à faible coût. D'autre part, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport aux composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables, neutres vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone ($CO_2$) et demandant peu d'énergie pour être produites. Dans les pays peu industrialisés, les fibres végétales constituent donc une alternative à faible coût économique et surtout écologique aux fibres synthétiques conventionnelles (minérales ou polymériques). (Bouhank, 2017)

### I.4.1. Définition de luffa cylindrica

La *Luffa cylindrica*, ou l'éponge végétale de loofah, est une plante fibreuses, cultivée et commercialisée en Amérique central, Chine, Corée, Inde et au Japon (Bal et al., 2004). Leurs feuilles de cette plante sont utilisées contre certain maladies tel que ; l'hémorroïde, l'hypertension artérielle et l'asthme ; les jeunes fruits sont comestibles (Sangh et al., 2012). La luffa entre également dans la confection de textiles à cause de leur effet absorbants tel que les serviettes, les gants et les disquettes pour le nettoyage du visage (Oboh et al., 2009 ; Farda et al., 2018).



**Figure I.7** : luffa cylindrica (Niharika, 2016).

### I.4.2. Morphologies et composition chimique

**a) Morphologie**

Les informations scientifiques disponibles sur ce fruit sont limitées dans la littérature concernant la structure et ses propriétés. Selon Manjishtha et Susanta (Manjishtha et al., 2014), la Luffa cylindrica est une plante herbacée annuelle monoïque se reproduisant à la suite d'une pollinisation croisée.

La luffa cylindrica, possède un système de filet ligneux dans lequel natte naturelle. Ce système vasculaire fibreux est composé de fibrilles collées avec des matériaux résineux naturels d'origine végétale. Le fruit mûr est brun et sec, qui se développe comme une structure spongieuse. Les fruits non mûrs sont généralement récoltés au stade jeune comme source végétale, alors que le fruit entièrement mûr est non comestible et très fibreux dans la nature. Le réseau fibreux de fruits secs mûrs de ces plantes sont appelées éponge de luffa ou fibres de luffa cylindrica constituent de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine dans un rapport approximatif de 6: 3: 1 (Gianpietroet al., 2012). L'éponge de luffa présente des capacités importantes de rigidité, de résistance et d'absorption comparables à celles de divers matériaux cellulaires.

**Tableau I.5** : Composition chimique de fibres de *Luffa cylindrica* .(Cherifi, 2009)

| **Composant** | **Quantité (%)** |
|---|---|
| α-cellulose | 65.5 |
| Hémicellulose | 17,5 |
| Lignine | 15.2 |
| Cendres | 0.7 |
| Extraits | 3.1 |

**b) Composition chimique**

C'est un réseau de fibres interconnectées composées principalement de cellulose (66%), d'hémicellulose (17%) et de la lignine (15%) (Cherifi, 2009 ; Guimarães et al., 2009 ) formant des 5 microcanaux avec un diamètre de 10-20 µm et des macropores allant jusqu'à 800 µm (Chen et al., 2006 ; Zampieri et al., 2006). La porosité de ces fibres est très importante de l'ordre de 79-93%, de densité (0,82-0,92 g/cm$^3$) (Satyanarayana et al., 2007; Tanobe et al., 2005) et le volume poreux spécifique est de 21-29 cm$^3$/g.

Des recherches sont effectuées des études de stabilité sur ces fibres, montrent que la Luffa cylindrica est stable dans l'intervalle de pH de 1 à 10 et montrent aussi sa résistance comme matériau pouvant être utilisé en bio-transformation (Ogbonna et al., 1994). De ce fait, les résultats de ces recherches indiquent qu'il s'agit d'un matériau alternatif potentiel pour les emballages (Mazali et al., 2005), absorption d'eau (Bal et al., 2004 ; Demir et al., 2006) et les déchets, traitement de l'eau (Laidani et al., 2011; Oboh et al., 2011 ; Cherifi et al., 2013). Les fibres de luffa ont également été utilisées comme fibres de renforcement-ciment (Ghali et al., 2009; Paglicawan et al., 2005; Tanobe et al., 2005) et d'immobilisation de cellules pour la biotechnologie (Chen et al., 2005; Zampieri et al., 2006 ; De Sousa et al., 2008).

Ces constatations permettent de conclure que la luffa peut présenter un matériau de base dans divers domaines industrielle, malgré que le potentiel de ce fibre n'a pas encore été exploré, dans le présent travail, l'objectif principal est de préparer un biosorbant à base de ces fibres pour les valoriser dans le traitement des effluents industriels

### I.4.3. Source géographique et propriétés

La Luffa cylindrica est une plante végétale qui pousse couramment en été. La cession des zones indigènes d'espèces de luffa avec précision est un processus difficile. Il conserve une large histoire de plantation dans les régions tropicales du monde (Asie et Afrique) (Kodjovi et al., 2016; Ujjwal et al., 2015). Indo Burma était connu comme le point focal de la diversité pour l'éponge de luffa. La Chine, la Corée, l'Inde, le Japon et l'Amérique centrale figurent parmi les principaux pays de production commerciale (Oboh et al., 2009).

Les propriétés attrayantes de ces fibres naturelles incluent une porosité plus élevée et un volume de pore précis, des propriétés somatiques constantes, non toxicité et une biodégradabilité (Labeeba et al., 2019).

### I.4.4. Traitement physico-chimique de luffa

Différents chercheurs ont essayé de modifier et d'améliorer les propriétés des fibres de luffa cylindrica pour augmenter son potentiel dans divers domaines. Afin de rendre les fibres de luffa plus utiles en tant que produit, les caractéristiques somatiques des fibres de luffa ont été améliorées par des modifications chimiques ou physiques.

Dans le domaine de traitement de effluents, des laboratoires sont intéressés à traiter des fibres de *Luffa Cylindrica* et d'autres fibres végétales afin de les rendre active et améliorer le rendement d'élimination de ces polluant. Les précurseurs carbonés d'une matière végétale peuvent être activés par voie chimique ou par voie physique. L'activation physique consiste à carboniser une matière première et à ouvrir les pores bouchés par la pyrolyse par réaction avec de l'eau ou du dioxyde de carbone à partir de 800°C (Majoli, 2005). Des fonctions oxygénées sont obtenues en surface du carbone par oxydation à l'eau et au $CO_2$. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé.

L'activation chimique est généralement réalisée en une seule étape à une température inférieure à 700°C par ajout d'un réactif (acide phosphorique, soude, potasse, chlorure de zinc, etc.) qui ouvre les pores et oxyde la surface (Joseph, 2009).

L'activation chimique permet d'obtenir une surface spécifique plus importante jusqu'à 2000 $m^2/g$ par $ZnCl_2$ (Viswanathan et al., 2009), mais nécessite une étape de lavage supplémentaire du carbone activé. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges, et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. En générale l'activation physique a été opéré à une température élevée et à un temps d'activation très langue (Demirbas., 2009).

Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique ($H_3PO_4$), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique ($H_2SO_4$) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant (Malik,2007). Les conditions d'activation (Température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc), conduisant ainsi à un meilleur rendement.

### I.4.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption des colorants sur la Luffa Cylindrica

En réalité, les effluents de textiles et tenture en générale contiennent normalement une concentration élevée de colorant. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga et al., 1986). D'autre part, Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile. Il y' a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir de *luffa cylindrica*et des résidus d'agriculture, nous allons présenter quelques études avec des résultats de leurs études.

Dans l'études de Demir et al., en 2008, les fibres naturelles de Luffa cylindrica ont été utilisés dans l'élimination du bleu de méthylène de solution aqueuse à différentes températures et concentrations. La surface spécifique par la méthode de BET des fibres a été calculée à 123 $m^2/g$.

La thermodynamique et la cinétique d'adsorption ont également été étudiées. Les isothermes d'adsorption sont trouvées bien obéit avec le modèle de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de bleu de méthylène (MB) ont indiqué que l'adsorption est exothermique et spontanée. La capacité moyenne d'adsorption de MB a été établie à 49 mg / g et

De leur coté Abdelwahab, en 2008, a préparé deux charbons actifs à partir de luffa cylindrica utilisant une activation chimique par des solutions acide. Les structures de surface de LC1 et LC2 ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). La capacité des LC1 et LC2 à éliminer le colorant orange réactif (RO) des solutions aqueuses par adsorption a été étudiée. Une série d'expériences ont été menées pour évaluer l'effet de pH initial, la concentration initiale et la température. Les résultats ont montré que l'adsorption du colorant était maximale à la valeur de pH la plus basse (pH = 1) et que la température de sorption la plus appropriée était de 25°C avec des capacités maximales de 38,3 et 50 mg / g pour LC1 et LC2 respectivement. La cinétique d'adsorption suit un modèle cinétique pseudo-premier ordre. En outre, divers paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs standard (G), l'enthalpie standard (H), l'entropie standard (S) et l'énergie d'activation ($E_a$) ont été calculés. Le processus de sorption du colorant orange réactif (RO) sur différents charbons actifs préparés à partir de luffa s'est révélé être un processus spontané et exothermique.

Oliveira et al., 2010 ont examiné l'adsorption des colorants réactifs Red Procion HE-7B (RP) et Jaune Procion H-4R (YP) sur la Luffa cylindrica brute. L'effet d'un certain nombre de paramètres expérimentaux a été évalué en utilisant la technique du lot. Les meilleures conditions de pH pour la l'adsorption et la désorption sont de 2,5 et 12. Les capacités d'adsorption sont respectivement 12,2 et 13,9 mg / g pour YP et RP.

Les travaux de AylinAltınışı et al., 2010 sur l'application de Luffa Cylindrica dans l'élimination du vert de malachite (MG) d'une solution aqueuse ont permis de mettre en évidence l'effet du temps de contact, du pH et de la température sur l'élimination du vert de malachite. En effet, les auteurs ont montré que lorsque le pH a augmenté de 3 à 5, la quantité de vert de malachite adsorbée a également augmenté. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. La nature spontanée et endothermique de l'adsorption a été obtenue en raison de la valeur négative de l'énergie libre ($\Delta G$) et de la valeur positive de l'enthalpie ($\Delta H$).

Dans le même contexte López–Vásquez et al., 2012 ont optimisée l'adsorption de bleu de méthylène sur les fibres de Luffa Cylindrica. Les concentrations optimales de colorant et de pH se sont avérées être de 97,25 mg /L et de 4,17mg/L respectivement pour une adsorption maximale du

bleu de méthylène (83,44 mg / g). Un modèle quadratique a été obtenu pour l'adsorption de colorant grâce à cette conception. Les valeurs expérimentales étaient en bon accord avec les valeurs prédites et le modèle était hautement significatif.

De leur côté, Jun-xia et al., 2013 se sont intéressés à étudier l'adsorption en mélanges des colorants cationiques sur luffa modifiée qui ont été préparées par une simple méthode de greffe chimique. Les résultats expérimentaux ont montré que les quantités maximales de magenta basique et de bleu de méthylène chargées dans les luffas modifiés étaient de 83,5 et 85,5 mg /g, et pour le luffa non modifié, elles étaient de 22,2 et 33,7 mg /g, respectivement. L'adsorption pour les deux colorants pourrait atteindre l'équilibre après 300 min. Pour ce système binaire ils ont montré que l'adsorption des colorants était réduite par la présence de l'autre et que les deux colorants pouvaient être éliminés efficacement lorsque les concentrations initiales étaient inférieures à $5{,}0 \times 10^{-5}$ mol/ L. Ils ont trouvé aussi que Le modèle de Langmuir était le plus approprié pour prédire l'isotherme d'adsorption du système binaire.

Olaseni Segun Esan et al., 2014 ont utilisé les fibres de Luffa Cylindrica pour éliminer le vert Brilliant (BGD) de l'effluent aqueux par lots. L'élimination optimale de la BGD a été trouvée à pH 8,2 et l'équilibre a été atteint en moins de 3 heures. Les données cinétiques sont analysées à l'aide de plusieurs modèles, dont la fonction de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, elovich simple, diffusion intraparticulaire et film liquide. Ils ont montré que le mécanisme du processus d'adsorption était mieux décrit par pseudo-deuxième ordre. Ils ont trouvés que les propriétés thermodynamiques spontané, endothermique et réalisable dans la gamme de températures de 303 à 313 K

Ramakrishna et al., 2015 ont utilisé les fibres de maïs et les pelures de luffa pour éliminer les ions de métaux lourds toxiques et les colorants organiques dissous dans l'eau. Ils ont montré que, les fibres de maïs et les pelures de luffa présentaient une efficacité d'extraction maximale dans la gamme de pH de 4 à 10 et l'adsorption atteignait un état stable en 2 à 3 heures. Les fibres de maïs et les pales de luffa ont adsorbent 159 mg/ g et 90 mg /g de bleu alcalin, 70 mg /g et 124 mg/ g de bleu de méthylène, 50 mg/ g et 108 mg/ g de rouge neutre, ainsi que 35 mg/ g et 40 mg/ g de bleu brillant, respectivement. Le modèle de Langmuir a donné les meilleurs résultats pour les données obtenues dans leur étude.

Aida Kesraoui et al., 2015, ont développés une méthode d'élimination utilisant des fibres ligno cellulosiques, la Luffa Cylindrica, pour la biosorption d'un colorant anionique, le bleu d'alpacide. Les paramètres optimaux pour une quantité maximale de colorant ont été atteints après

2 h de traitement dans un système discontinu utilisant une concentration de colorant initiale de 20 mg / L, La quantité de colorant retenue est de 2 mg / g et le taux de rétention est de 78% à pH de 2. Ils ont trouvé aussi que le modèle de pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire leur phénomène et le modèle de Freundlich est le plus approprié pour une biosorption du colorant bleu alpacide par les fibres de L. cylindrica.

Boudechiche et al en 2016, ont utilisé la Luffa cylindrica brute pour éliminer le bleu de méthylène. Leurs résultats indiquent que la Luffa cyllindrica pourrait constituer une biomasse intéressante de matériaux alternatifs par rapport aux adsorbants plus coûteux utilisés actuellement pour éliminer les colorants.

Guanyu Ding et al., 2016, ont étudiés l'adsorption simultanée de rouge de méthyle et bleu de méthylène sur un charbon actif à différentes concentrations. Ils ont trouvé que le modèle mixte de Langmuir pourrait bien décrire l'adsorption à de faibles concentrations. Ils ont montré que l'interaction entre les molécules de colorants remplacerait la compétition sur l'adsorbant en tant que principal facteur influant sur l'adsorption lorsque la quantité adsorbé était supérieure à celle requise pour former une monocouche sur tous les sites d'adsorption de l'adsorbant.

Récemment, A. Kesraoui et al., 2017, ont réalisées la biosorption de carmin d'indigo (IC) et de bleu de méthylène (MB) sur la Luffa cylindrica. Les paramètres optimaux de la biosorption des colorants ont été obtenus après 150 min et à un pH de 10 pour MB et à 525 min et à un pH de 2 pour IC.

Des études de Yu Feng et al., 2018, porte sur l'adsorption d'un antibiotique, la norfloxacine (NOR) dans les eaux usées sur un charbon actif préparer à partir de luffa cylindrica (BC). Cette matrice a absorbé 99,86% du NOR avec une quantité maximale de 250 mg/g. Ces résultats démontrent que le charbon de luffa peut éliminer efficacement le NOR des solutions aqueuses.

Othmani et al en 2019, ont synthétisés la Luffa Cylindrica avec de Zinc. Des caractérisations physico-chimiques, morphologiques et structurelles des matériaux adsorbant ont été effectuées. L'efficacité des matériaux hybrides a été optimisée en fonction de leurs performances en dépollution de l'eau. Le bleu de méthylène (MB) et les eaux usées des textiles industriels étaient les modèles de polluants étudiés.

# *Chapitre II*

# *Procédure expérimentale méthodes de mesure et de calcul*

## II.1.Introduction

L'objectif de cette étude consiste à la préparation de deux matrices absorbantes à base d'un produit naturel d'origine algérienne notamment les fibres de Luffa Cylindrica afin d'éliminer simultanément des colorants largement utilisés dans l'industrie textiles : le méthyle rouge (RM) et le bleu de méthylène (MB).

La première partie présente la caractérisation des fibres de Luffa Cylindrica carbonisée par les deux méthodes. Eventuellement l'analyse des propriétés texturales comme l'évaluation de la surface spécifique par la méthode de BET et l'analyse des propriétés structurales, superficielles et morphologiques (la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB).

La deuxième partie, décrit le protocole expérimental utilisé, pour les expériences d'adsorption en mode batch et dynamique des deux colorants le méthyle rouge (RM) et le bleu de méthylène (MB) dans le système monocomposé simple.

L'adsorption du bleu de méthylène et rouge méthyle en compétition ont été étudiées aussi pour évaluer l'existence d'un co-adsorbat. Les différents résultats obtenus seront modélisés en utilisant quelques modèles mathématiques adéquats afin d'accéder aux paramètres de chaque modèle ciblé.

## II.2. Préparation de la luffa cylindrica carbonisée

La luffa cylindrica carbonisée est préparé par activation thermique et chimique afin de minimiser les composés chimiques. Une activation chimique suivies par une carbonisation à une température de 500°C pour oxyder et éliminer les impuretés volatiles , qui consiste à augmenter le pouvoir absorbante, notamment en éliminant les molécules chimiques qui obstruent les pores. Les étapes de préparation des fibres carbonisées par les deux méthodes sont résumées selon l'organigramme de la figure II.1

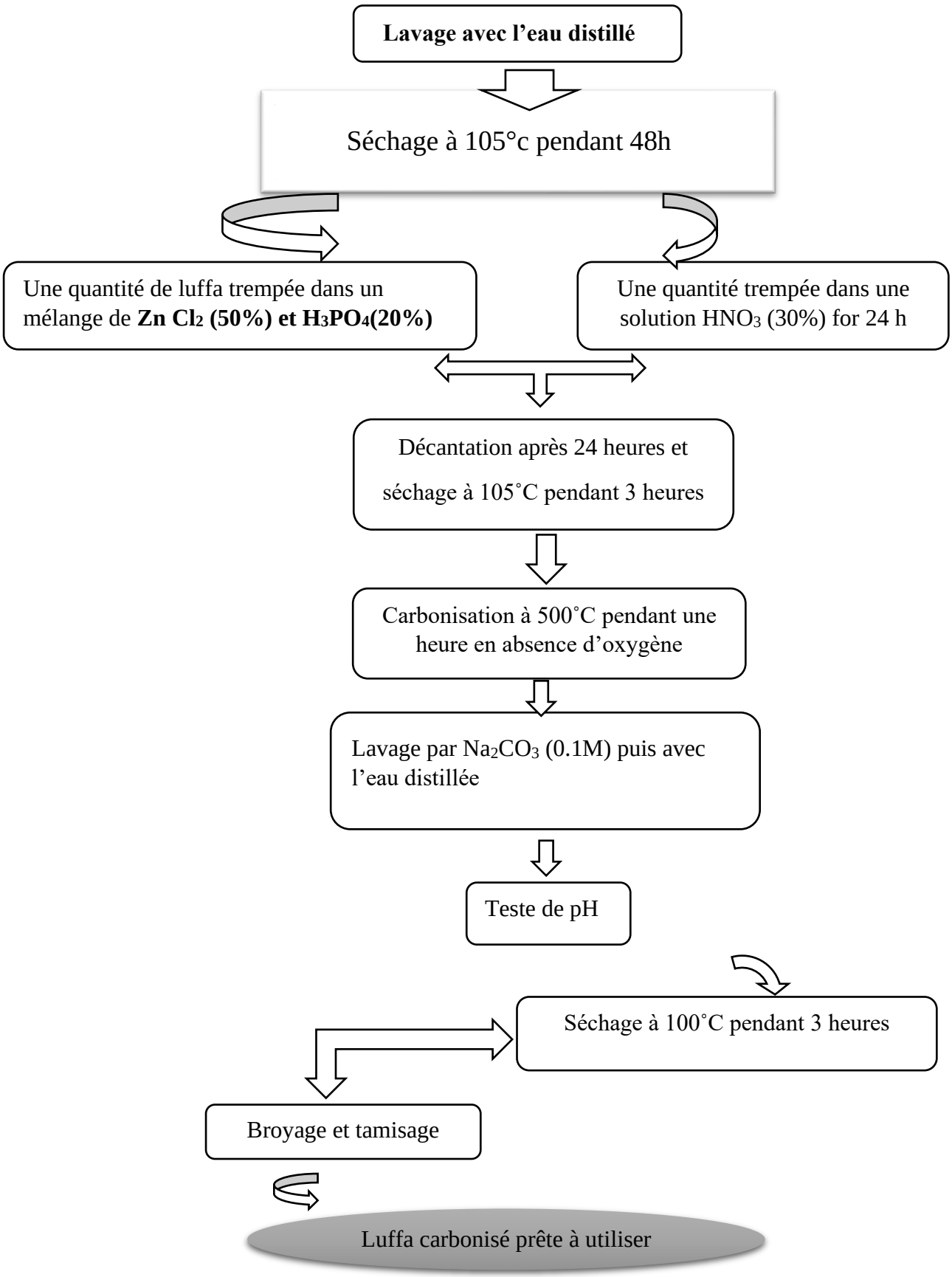



**Figure II.1**. Étapes de la préparation de luffa carbonisée

## II.3. Caractérisation de luffa brute et carbonisée

### II.3.1. Caractérisations physico-chimiques

#### II.3.1.1. Masse volumique réelle

La détermination de la masse volumique apparente consiste à mettre l'adsorbant dans une étuve pour le déshydrater. Une quantité de l'adsorbant $m_0$ (g) correspond à $V_0$ ($cm^3$) est mise dans un pycnomètre taré qui va être rempli de méthanol et ensuite pesé. Le vide existant entre les particules de l'adsorbant solide à été comblé par un volume $V_e$ ($cm^3$) de masse $m_e$ (g) de méthanol. Connaissant la tare et la masse volumique du méthanol ($\rho_m$ = 0,792 g/$cm^3$), en peut déterminer la masse volumique réelle de l'adsorbant (g/$cm^3$) à partir de la relation (II.1).

$$\rho_r = \frac{m_0}{V_0 - V_e} = \frac{m_0}{(V_0 - \frac{m_e}{\rho_m})} \qquad \textbf{(II.1)}$$

#### II.3.1.2. Taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenue dans un matériau, par rapport au poids du solide sec. Ce dernier a été mesuré en utilisant un appareil Karl Fisher.

#### II.3.1.3. Porosité externe

C'est le rapport du volume des vides au volume total de l'adsorbant. Pour déterminer la porosité (ε) de l'adsorbant, nous avons rempli une éprouvette de 10 ml avec l'adsorbant jusqu'à un volume $V_2$ correspondant à une masse $m_1$, puis nous avons ajouté du méthanol à un volume $V_T$ correspondant à une masse $m_2$. La porosité de l'adsorbant (ε) est calculée à partir de la relation (II.2).

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\frac{m_2 - m_1}{\rho_m} - V_2}{V_T} \qquad \textbf{(II-2)}$$

**Avec :**

$m_1$ : la masse du méthanol à ajouter à $m_0$ pour remplir le pycnomètre (en g) ;

$m_2$ : la masse du méthanol remplissant le pycnomètre (en g) ;

ρ : la masse volumique de l'eau (ρ = 1 g/$cm^3$).

$V_1$, le volume du vide en $cm^3$

$V_2$, le volume du solide en $cm^3$

$V_T$, le volume total en $cm^3$ ;

$\rho_m$, le masse volumique du méthanol en g/cm3.

#### II.3.1.4. pH de point de charge nulle (pHpzc)

pH du point de charge nulle est un paramètre très important qui donne une explication chimique (relation ionique et forces électrostatiques) de la phénomènes d'adsorption. Elle représente la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Dans cette étude, le $pH_{PZC}$ a été déterminé par la méthode de première bessectrice. Pour déterminer le pHpzc on place 50 ml de NaCl (0.1M) dans des flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M à l'aide d'un pH-mètre type HANNA (instruments HI8519N). Ensuite, on ajoute à chaque flacon 50mg d'échantillon de matériau à caractériser (notre adsorbant luffa carbonisée). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $pH_f = f(pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique (Maazou et al., 2017).

### II.3.2. Caractérisations structurales

#### II.3.2.1. Structure morphologique et analyse élémentaire

Les surfaces des échantillons de la luffa brute et carbonisée ont été caractérisées par une microscopie électronique à balayage (MEB) type JEOLJSM 6460 LA.

#### II.3.2.2. Études par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels présente sur la surface de l'adsorbant. Ces groupes fonctionnels peuvent être responsables à la formation des liaisons adsorbant-adsorbat.

Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) de luffa brute et luffa carbonisée ont été effectuées sur un spectromètre FTIR (SHIMADZU FTIR-8400) à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 $cm^{-1}$, résolution de 2 $cm^{-1}$). Des pastilles constituées d'un mélange de 0,6 mg de luffa carbonisée et de 200 mg de KBr ont été pressées à 350 MPa, et séchées au four pendant 48 h à 110°C avant l'analyse.

### II.3.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline présentes dans un solide ainsi que la structure minéralogique de cette substance. Les échantillons de ce travail sont analysés par diffraction des rayons X, son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg ( Gravereau, 2011):

$$2\,d\sin\theta = p\lambda \qquad \textbf{(II.3)}$$

Où :

λ: La longueur d'onde du faisceau incident (λ = 1.54181A°)

d: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

θ: L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 40°.

Les analyses par diffraction des rayons X des carbones préparées ont été réalisée sur un diffractomètre de type BRUKER AXS D8, en utilisant la raie Kα (λ = 0,15418 nm). Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 40° (2θ).

### II.3.2.4. La texture poreuse par adsorption/désorption de $N_2$

Les isothermes d'adsorption–désorption de $N_2$ de luffa carbonisée préparé à été mesurée par un sorptomètre type (2020 V3.04 H). Les surfaces spécifiques de luffa carbonisée ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Alloul, 2012).

## II.4. Procédure expérimentale

### II.4.1. Choix de l'adsorbat

Deux colorants appartenant à deux familles différentes seront tester sur la luffa carbonisée Le premier est le bleu de méthylène, qui est un colorant cationique et le deuxième est le rouge de méthyle, qui appartient à la famille des colorants azoïque anioniques. Le colorant bleu de méthylène a été traiter par des nombreux matériaux telles que le charbon actif ( Iqbal et al., 2007), zéolite (Wang et al., 2007), la bentonite (Bulut et al., 2008), , le gel de silice (Samiey et al., 2010) coquilles d'amande (Benmeziane et al., 2017), déchets cellulosique (Smahi, 2017), etc.

Concernant le rouge de méthyle, seulement quelques travaux ont été réalisé pour éliminer ce colorant par adsorption. On peut citer l'adsorption par les fibres de banane (Rosemal et al., 2009), par sciure de bois et coquilles de noix de coco (Tumlos et al., 2011)

et récemment, par charbon activé (Equbal Ahmad Khan et al., 2018), par montmorillonite modifié (Wuhui Luo et al., 2018).

### a) Colorant bleu de méthylène

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. Le BM, pris comme polluant modèle est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé. Les principales caractéristiques de ce colorant sont remuées dans le tableau II.1

**Tableau II. 1** : Principales propriétés du bleu de méthylène (BM) (Saaidia, 2018)

| | |
|---|---|
| **Famille chimique** | Colorant cationique |
| **Formule chimique** | Chlorure detétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.) |
| **Formule brute** | $C_{16}H_{18}N_3SCl$ |
| **Appellation chimique** | Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino)phénazathionium |
| **Masse molaire** | 319.85 g/mol |
| **Longueur d'onde ($\lambda_{max}$)** | 665 |

### b) Colorant rouge méthyle

Rouge de méthyle c'est l'acide diméthyl-amino-4 phénylazo-2 benzoïque. Ce colorant existe sous forme de poudre cristalline rouge ou violette. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éthanol, acétone, acide acétique, le benzène, le chloroforme et les bases alcalines diluées. Les propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle sont regroupées dans le tableau II.2

**Tableau II.2**. Principales propriétés du rouge de méthyle RM (Rouessac et al., 1998)

| | |
|---|---|
| **Famille chimique** | Anionique |
| **Formule brute** | $C_{15}H_{15}N_3O_2$ |
| **formule chimique** | acide diméthylamino-4 phénylazo-benzoïque |
| **Appellation chimique** | C.I. Acide Red2 |
| **Masse molaire** | 269,29g/mol |
| $\lambda_{max}$ | 525 nm |

### II.4.2. Dosage des polluants

Les différentes solutions destinées aux essais, sont préparées à partir d'une solution mère, celle-ci est obtenue par dissolution d'un gramme (1g) de colorant dans un litre d'eau distillée. La dilution de différentes proportions déterminées des solutions mère à un volume d'eau distillée donnée, nous fournit des solutions à différentes concentrations allant de 1 à 350 mg/l

Le choix de la méthode d'analyse est porté sur le dosage par spectrophotométre UV - visible, cette méthode d'analyse est la plus appropriée pour le dosage de ce type de substances, c'est une méthode simple et rapide, elle convient très bien pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons. La spectrophotométrie UV–Visible est une méthode spectroscopique qui utilise l'interaction rayonnement–matière. Grâce à la loi de Beer–Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'un constituant selon la relation :

$$A = \varepsilon . l . C \qquad \textbf{(II.4)}$$

Par la mesure de la densité optique de la solution.

A : absorbance (ou densité optique D.O) ;

$\mathcal{E}$ : coefficient d'extinction (L/molcm ) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;

C : concentration de la solution à doser (mol/L).

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV−Visible type SHIMAZDU « UV mini 1240 » à double faisceaux, piloté par un ordinateur. C'est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques à la longueur d'onde $\lambda$= 665 et 436 nm, respectivement pour le BM et RM. Deux cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur sont utilisées : une contenant la solution à doser et l'autre contenant la solution de référence. La concentration des colorants non adsorbé sont déterminées directement à l'aide des courbes d'étalonnages qui sont données en Annexe (N° 01).

### II.4.3. Etude de l'adsorption en batch

#### II.4.3.1. Systèmes monocomposés simples

**a) Cinétique d'adsorption**

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention à la surface de l'adsorbant. Donc nous avons déterminé la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, pour trouver le temps d'équilibre qui est un facteur plus important de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués (Ghaedi et al., 2011).

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités retenues de l'adsorbat choisi (bleu de méthylène et rouge de méthyle) depuis sa mise en contact jusqu'à l'obtention de l'équilibre adsorbant-adsorbat. Les concentrations en micropolluant ainsi que les masses de l'adsorbant utilisées sont toutes identiques.

Toutes les expériences ont été réalisées dans des réacteurs à cuve statique avec agitation. Une masse (0.5g) du luffa carbonisée a été utilisée dans une solution aqueuse des colorants(bleu de méthylène, méthyle rouge) de concentration différente $C_0$. Après agitation, les échantillons ont été filtrés sous vide puis analysés par spectrophotomètre UV-Visible. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

Le pH des solutions a été ajusté par addition de solutions de HCl ou de NaOH. Le suivi des pH finaux de ces différentes suspensions a été réalisé par un pH mètre (modèle HANNA instruments pH211).

La quantité adsorbée de colorant à l'équilibre; $q_e$ (mg/g) a été calculé par l'équation, Eq.5:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\,V}{m_s} \qquad \textbf{(II.5)}$$

$C_0$ et $C_e$ : sont les concentrations initiales et en équilibre de colorants (mg/L) respectivement,

V : le volume de solution (L)

$m_s$ : le poids sec des adsorbants ajoutés (g).

Le pourcentage d'élimination du colorant (R (%)) a été calculé par Eq.6:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{(II.6)}$$

**b) Effet de pH**

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer, la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (Nandi et al., 2009).

Pour étudier L'influence du pH sur l'adsorption du BM et du RM par Luffa brute et luffa carbonisée en utilisant 100ml de chaque colorant de concentration 50mg/l pour des pH différents, une température 22°C pendant le temps d'équilibre, la quantité de luffa carbonisée utilisée est 0.5g.

**c) Effet de la masse d'adsorbant**

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité de luffa carbonisée sur l'adsorption de ces colorants, nous avons reporté sur l'évolution des pourcentages d'élimination des adsorbats de la phase aqueuse en fonction de la dose d'adsorbant. En réalise l'expérience dans les mêmes conditions de température, pH de milieu, vitesse d'agitation et volume d'adsorbat.

**d) Isotherme d'adsorption.**

Afin d'évaluer les performances de notre biosorbant luffa carbonisée, nous avons établi les isothermes d'adsorption de colorant sur notre carbone activé, d'une part pour chaque colorant et d'autre part, pour le mélange de colorants. La réalisation de cette expérience a été faite en batch pour chaque colorant, nous agitons avec une vitesse de 250tpm, dans un volume de 100ml de solution de colorant et une masse de 0.5g à des concentrations initiales allant de 20mg/L à 350mg/L, au pH de la solution et à différentes températures.

### II.4.3.2. Etude de l'adsorption compétitive dans le mélange binaire

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet survenir des interactions compétitives entre les deux colorants qui vont modifier les performances du biosorbant luffa carbonisée.

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbat dans l'adsorption de chaque colorant (BM et RM) sur notre adsorbant, nous avons étudié d'abord les cinétiques d'adsorption puis les isothermes d'adsorption dans le mélange binaire (RM/BM). Dans ce volet, nous avons examiné les influences de certains paramètres liés essentiellement au pH, à la température et à la concentration initiale pour des rapports massique adsorbat/co-adsorbat (RM/BM), r=1 et r=1/3 qui pourraient mettre en évidence les effets de compétition.

**a) Cinétique d'adsorption**

Les cinétiques d'adsorption sont effectuées en mélangeant des suspensions de mélange binaire (RM/BM) avec des masses de 1 g d'adsorbant (AC) pour un rapport massique adsorbat/co-adsorbat (r = RM/BM = 1 et 1/3) et concentrations initiales $C_0$= 20mg/L et 100mg/L, nous avons utilisé les mêmes conditions que celles utilisées dans le procédé relatif aux systèmes monocomposés simples présenté antérieurement.

**b) Isotherme d'adsorption**

C'est la même procédure que pour les isothermes simples sauf que la solution étudiée se compose du mélange de colorant (bleu de méthylène et rouge méthyle) dont la concentration varie de 20 mg/Là 100 mg/L.

### II.4.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples a été effectuées en appliquant quatre modèles (Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson) présentent dans le chapitre bibliographie. Les résultats ont été obtenus grâce à l'emploi du logiciel STATISTICA en appliquant les équations analytiques des itérations pour trouver les paramètres de chaque modèle.

### II.4.4. Etude de l'adsorption en contenu (lit fixe)

L'objectif de cette étape est d'évaluer les performances d'une colonne à lit fixe d'adsorbant luffa cylindrica dans l'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge méthyle

en fonction de divers paramètres opératoires tels que la concentration initiale, le débit d'alimentation et la hauteur du lit.

### II.4.4.1. Procédure expérimentale

L'adsorption en lit fixe en continu a été réalisée dans une colonne de verre de hauteur 60 cm et diamètre intérieur 1.6 cm, qui contient une masse m( g) de luffa carbonisé limité en bas et en haut par des billes en verres. Les solutions de colorants ont été transmise en continu à travers le lit de AC stationnaire. Le débit a été régulé avec une pompe péristaltique. Des échantillons ont été prélevés de l'effluent à des intervalles de temps et la concentration en BM et RM (C) sont déterminée. La variation de la hauteur de lit, la concentration de l'adsorbat et le débit d'alimentation ont été étudié jusqu'à ce qu'une concentration en effluent presque constante a été obtenue.

En présentant les résultats graphiquement sous forme du courbe de percé qui représente l'évolution de la concentration du polluant à la sortie par apport à la concentration initiale ($C/C_0$) en fonction du temps (t), tout en gardant constants les autres paramètres.

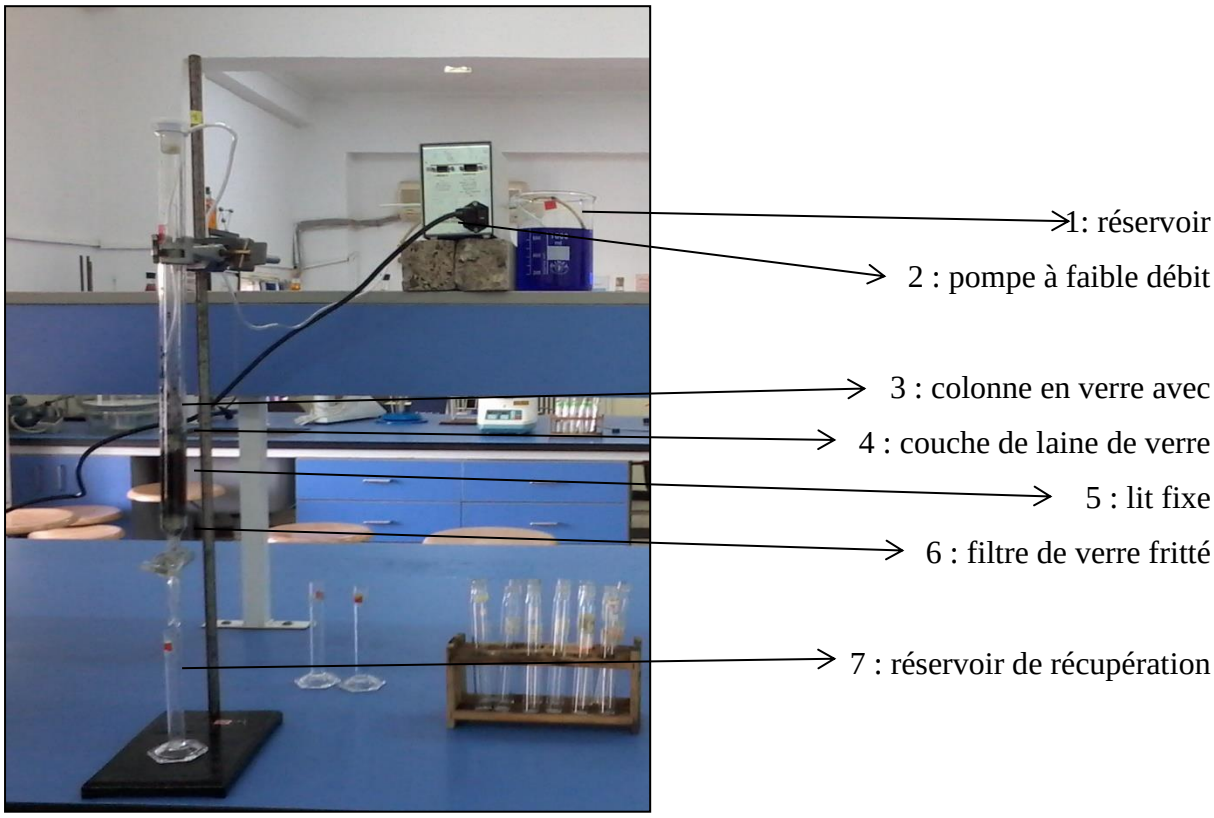



**Figure II.2 :** Montage de l'adsorption dynamique sur lit fixe

### II.4.5. Analyse statistique

La vérification des modèles proposés pour décrire la cinétique et l'isotherme d'adsorption est basée sur quelques méthodes d'analyse statistiques de régression et de corrélation, le coefficient de détermination $R^2$, l'écart de l'erreur relative moyenne ARED, qui permis de minimiser la distribution des erreurs fractionnaires sur toute la gamme de concentration étudiée, SSE est la somme des carrés d'erreurs et la variance R. Les fonctions et les constantes de toutes les analyses d'erreur sont présentées dans les tableau II.3 (Cherifi et al., 2009 ; Nimibofa et al., 2017; Badis et al., 2018) :

**Tableau II.3** : les fonctions d'erreurs et leurs équations mathématiques

| Fonction d'erreur | Abbreviation | Equation |
|---|---|---|
| **Coefficient de determination** | $R^2$ | $1-\frac{\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-q_{calc})^2}{\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-\overline{q_{calc}})^2}$ |
| **Ecart relative moyenne** | ARED | $\frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\lvert(q_{exp}-q_{calc})/q_{exp}\rvert)$ |
| **Variance** | R | $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-\overline{q_{calc}})^2$ |
| **Somme des carrés d'erreurs** | SSE | $\sum(q_{calc}-q_{exp})^2$ |

Ou ;

n : est le nombre de points des données expérimentaux

$q_{exp}$ : est la quantité d'adsorption expérimentale (mg/g)

$q_{calc}$ : est la quantité d'adsorption calculée théoriquement (mg/g)

# *Chapitre III*

# *Caractérisation de l'adsorbant et adsorption en batch*

# III. RESULTATS ET DISCUSSION

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des polluants organiques, la caractérisation physico-chimique et structurale de chaque adsorbant utilisé est inévitable.

- En mode batch la méthodologie suivie repose sur trois étapes :

  - Etude paramétrique ;
  - Etude cinétique ;
  - Etude de l'équilibre d'adsorption.

- En mode compétitive, la suite du mode mono-composé sera suivie

- En mode dynamique, l'étude sera limitée à l'incidence de deux paramètres jugés importants, la porosité du lit et le débit de l'effluent.

## III.1. Caractérisation des adsorbants

### III.1.1. Caractérisation physico-chimique des adsorbants

Les propriétés physico-chimiques de luffa avant et après traitement déterminées sont regroupées dans le tableau ci-dessous (III.1).

**Tableau III.1 : Les paramètres physico-chimiques de luffa carbonisé**

| Paramètres mesurés | Luffa non traité | Luffa traité |
|---|---|---|
| Diamètre moyen (µm) | - | 200 |
| Densité réelle $d_r$ (g/cm$^3$) | 1.50 | 1.175 |
| Densité apparente $d_{app}$ (g/cm$^3$) | 0.75 | 0.253 |
| Porosité externe ($\varepsilon_e$) | 0.770 | 0.803 |
| Teneur en eau h (%) | 7.01 | 5.70 |

### III.1.2. Point de zéro charge ($pH_{pzc}$)

D'après les figures ( III.1 et 2), la valeur du $pH_{PZC}$ obtenue par cette étude est égale à 6,5 et 5.80 respectivement pour AC1 et AC2. En dessous de cette valeur, la surface de charbon carbonisé est chargée positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, elle est chargée négativement.

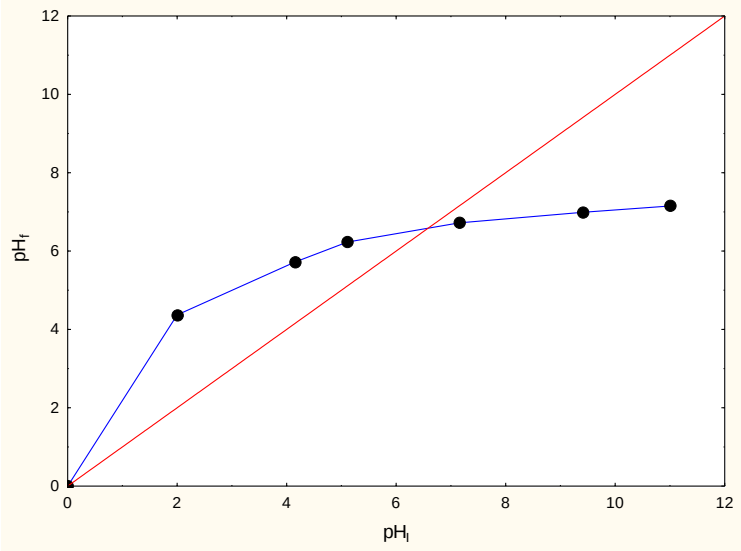



**Figure III.1**: Détermination de $pH_{Pzc}$de luffa carbonisée AC1

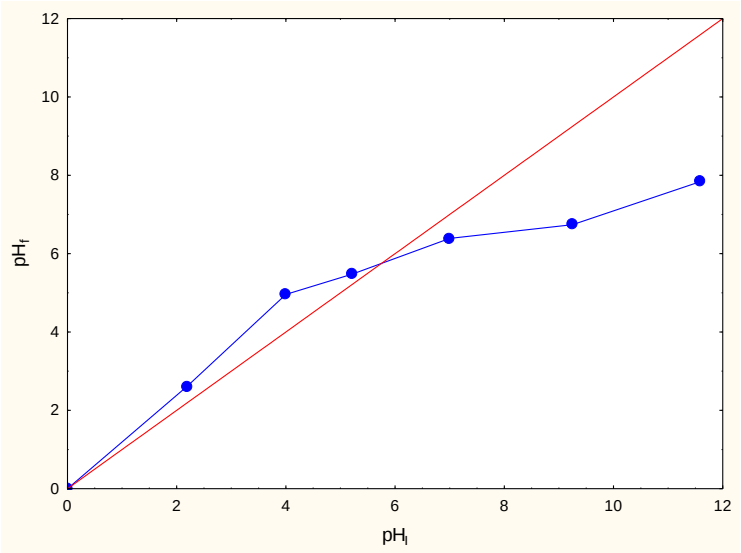



**Figure III.2** : Détermination de $pH_{PZC}$ de luffa carbonisée AC2

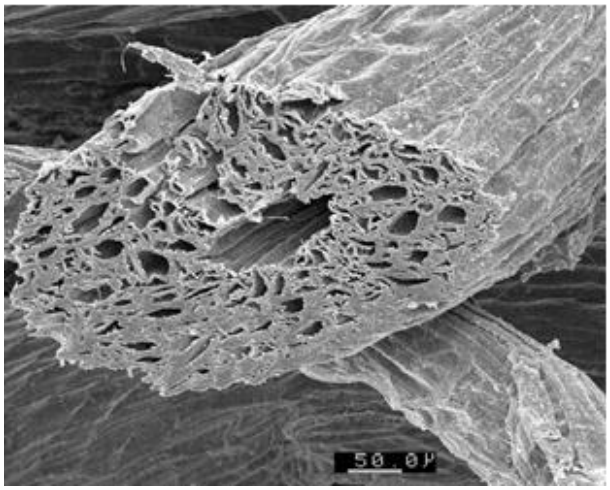
Le $pH_{PZC}$ de la surface de l'adsorbant influe directement sur l'adsorption des deux colorants et sur le pH de la solution finale. Des valeurs supérieures de $pH_{PZC}$ correspond à des capacités d'adsorption plus élevée dans un milieu basique, tandis-que et dans un milieu acide le $pH_{PZC}$ faible correspond aussi àune capacité d'adsorption plus grande.

## III.2. Caractérisation structurale des adsorbants

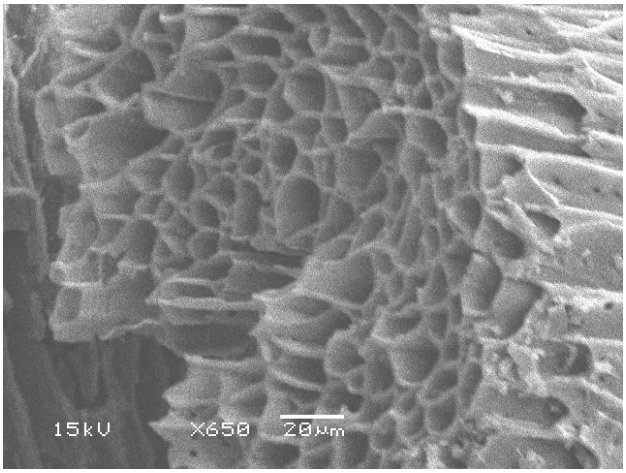
### III.2.1. Analyse par microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage donne des informations morphologiques indispensables de la surface. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

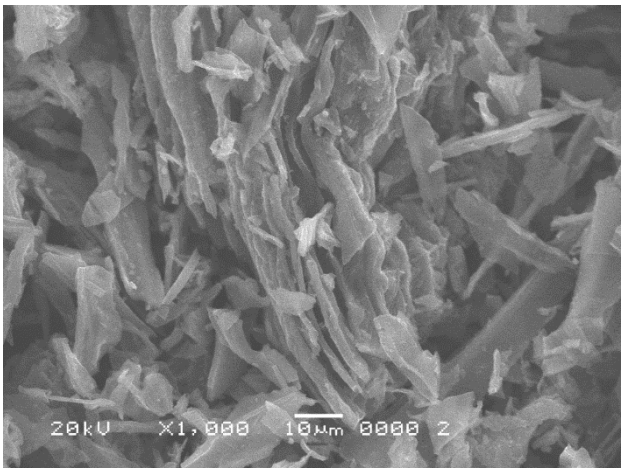
Les figures (III.3.a, b et c) représentent des images au microscope électronique à balayage (MEB) de la luffa brute et carbonisé par la première et la deuxième méthode respectivement avec un grossissement de 20,50 et 100 µm. Les trois figures montrent la structure fibreuse du luffa. La figure (III.3.a) montre la présence de grands pores de taille différente irrégulière, rugueuse et hétérogène. Les cordons des fibres, quelque soient leurs localisations sont constitués de plus d'une centaine de fibres allongées à parois épaisses et lignifiées, à large lumen, avec des formes tordues et irrégulières. Cependant, la figure (III.3b) de luffa carbonisé est traité par le mélange de $ZnCl_2$ et $H_3PO_4$ et figure (III.3c) de luffa carbonisé et traité par $HNO_3$ montrent une structure riche en pore qui ce forme apres l'activation chimique. Les mesopores se développent avec une structure légèrement cristalline (cas de AC1), qui pourrait être due à la formation d'espèces de phosphate et de polyphosphate à l'intérieur des structures des pores ou à la formation de carbone graphitique.




(a)




(b)




(c)

**Figure III.3** : Luffa observé par microscope électronique à balayage (a) luffa brute, (b) luffa traité par la première méthode AC1et (c) luffa traité par la deuxième méthode AC2

### III.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge(IRTF)

L'analyse FTIR a été réalisée dans cette étude pour fournir des informations sur la structure moléculaire des adsorbants utilisés Les résultats d'enregistrement du spectre infrarouge appliqué à l'échantillon de luffa brute et luffa traité par deux méthodes sont donnés dans les figures (III. 4, 5.et 6). De ces figures, on détermine la transmittance en % en fonction de la fréquence ($cm^{-1}$).

### III.2.2.1. Luffa brute

Pour la luffa brute (Tableau III.2, Fig. III.4), les bandes les plus intense sont reportés dans la large bande d'adsorption vers 3278 $cm^{-1}$ qui représente les vibrations d'étirement de groupement OH. Le groupement C=C: On trouve sur le spectre deux bandes qui se situent dans l'intervalle (1400 – 1600) $cm^{-1}$, la première à 1404 cm-$^{1}$ et la deuxième à 1558 $cm^{-1}$ ; elles sont dues aux liaisons du cycle aromatique (phénol) et aux liaisons C−O.

**Tableau III.2 : groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur luffa brute**

| Fréquences ($cm^{-1}$) | Groupement fonctionnel |
|---|---|
| 1100.3 - 1404 | C−O, C−C, C−N |
| 1697.2 (cétone aliphatique) | C = O |
| 2360.7 | C−H |
| 3278(alcool) | O-H |
| 1404-1558 | C=C (aromatique), C−H, C−O |

### III.2.2.2. Luffa carbonisée par deux méthodes

Les résultats des spectres d'adsorption des deux luffa carbonisées AC1 et AC2 (Fig. III.5 et 6 respectivement) indiquent que la surface de AC2 contient davantage de groupes acides contenant de l'oxygène, tels que les groupes carboxyle, phénol, hydroxyle, lactone et carbonyle.

Les larges pics d'absorption autour de 3400 $cm^{-1}$ étaient indicatifs de l'existence des groupes hydroxyle liés à la surface du matériau de Luffa. Le pic à 1260 $cm^{-1}$ était attribué à la vibration de flexion des groupes carboxyliques dans AC2. Les petits pics observés entre 2300, et 2350 $cm^{-1}$ dans AC1 et 2360 $cm^{-1}$ dans AC2 correspondent aux vibrations d'étirement C≡C et−COOH de l'alcyne et de l'acide carboxylique. Les bandes apparaissant vers 1600 à 1750$cm^{-1}$ pourraient être attribuées à la vibration C−C aromatique. Des petit pic observé à 1187dans AC1 et 1057 $cm^{-1}$ dans AC2 sont attribués à C−O (ester, éther et phénolique).

Les spectres du luffa carbonisé présentent dans les figures (III.5, III.6) étaient différents de celui du luffa brute (figure III.4). De nombreuses bandes ont disparu alors que certaines d'autres ce trouve beaucoup plus dans les luffas carbonisés (surtout AC1), telle que les groupements carbonyles.

**Tableau III.3** : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur luffa traitée AC1 et AC2

| **La fréquence $cm^{-1}$** | **Groupements fonctionnels** | **AC1** | **AC2** |
|---|---|---|---|
| (1000 – 1200) | C – N, C – O (Ester,étherphynolique) | Existe | Existe |
| 1400.2 (1400 – 1600) | C = C | Existe | Existe |
| 1697.2 | C – C(aromatique) | Existe | Existe |
| 2360.7 (2240 – 2646) | C=N, C≡C et −COOH | Existe | Existe |
| (3400 – 3640) | O−H (alcool), N−H (amine) | Existe | Existe |
| (1000-600) | Halogénure | Existe | Existe |
| (400- 500) | Métal- oxygène, métal-hydroxyle | Existe | Existe |

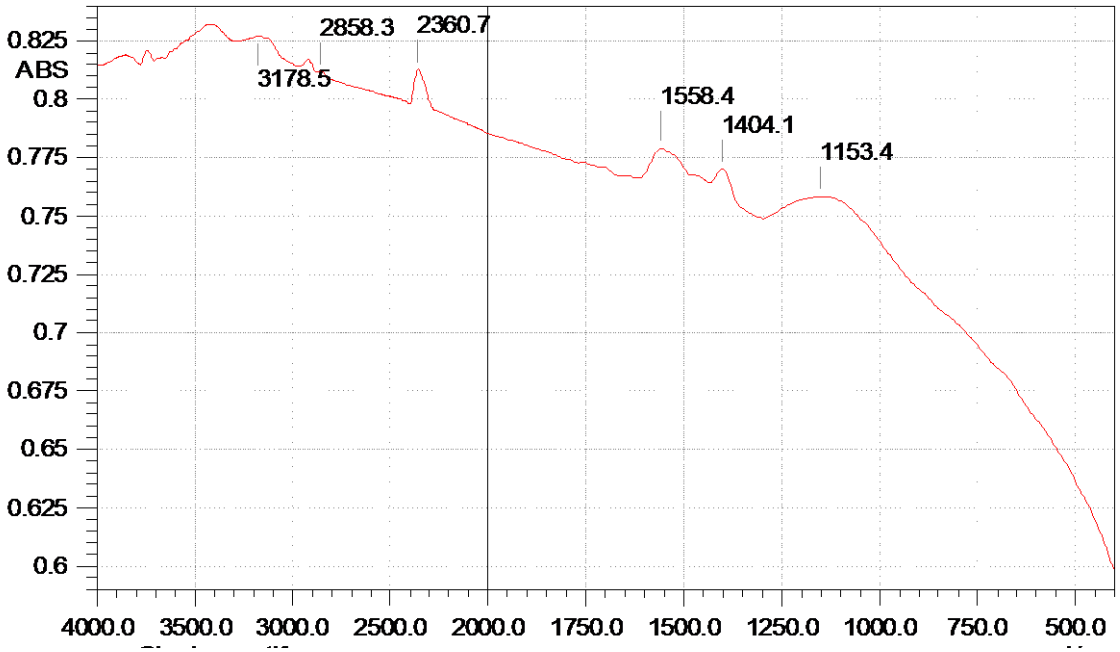



**Figure III.4** : Spectre infrarouge de luffa brute

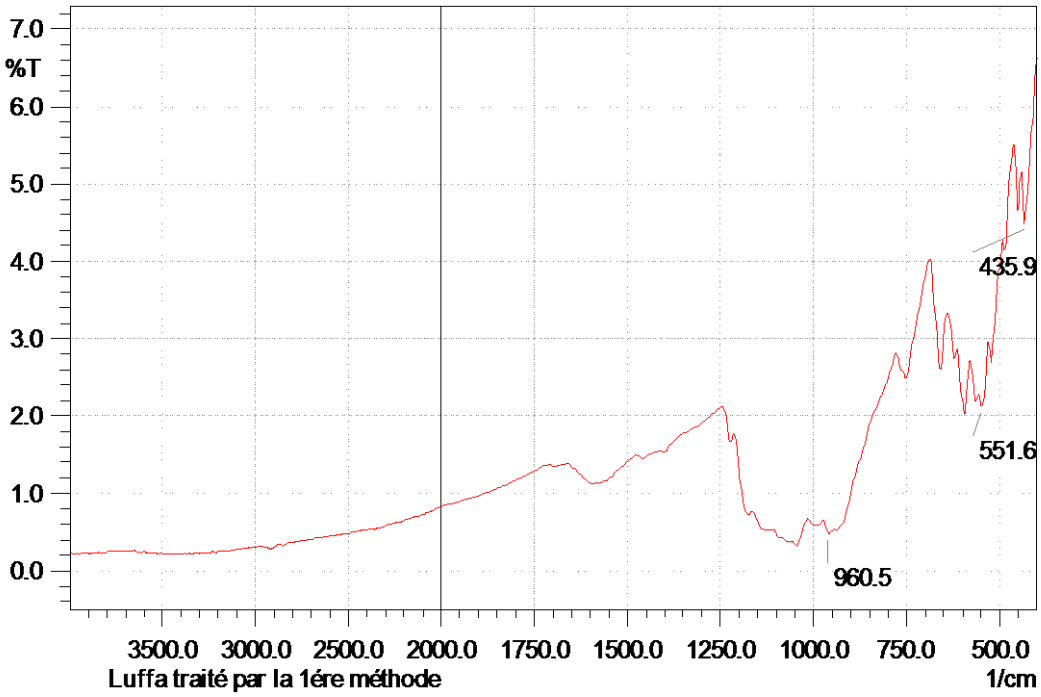



**Figure III.5** : Spectre infrarouge du luffa traité par la première méthode AC1

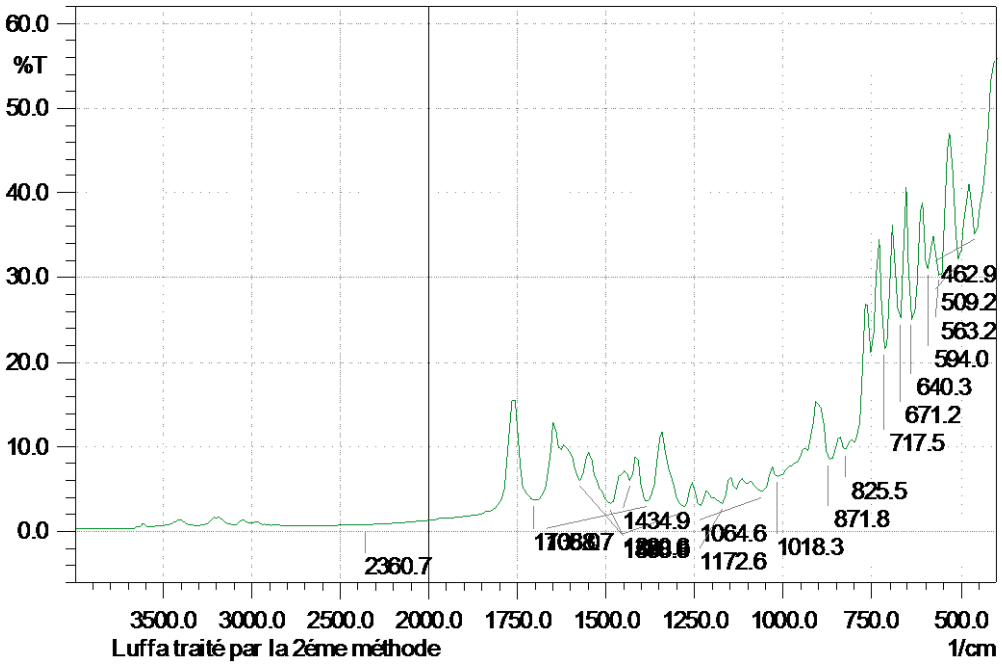



**Figure III.6** : Spectre infrarouge du luffa traité par la deuxième méthode AC2

### III.2.3. Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX)

#### III.2.3.1. Composition chimique élémentaire de la luffa brute

On a tenté d'avoir une idée sur les éléments constituants la luffa Cylindrica. Pour cette raison, nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X (DRX) sur ce matériau. D'après la figure (III.4), on a trouvé que la luffa est constituée de carbone, oxygène, hydrogène, nitrogène et des traces de Ca, de Na sous forme de chlorures ou de sulfates. Ces substances minérales peuvent également exister sous forme d'oxydes comme par exemple la silice $SiO_2$.

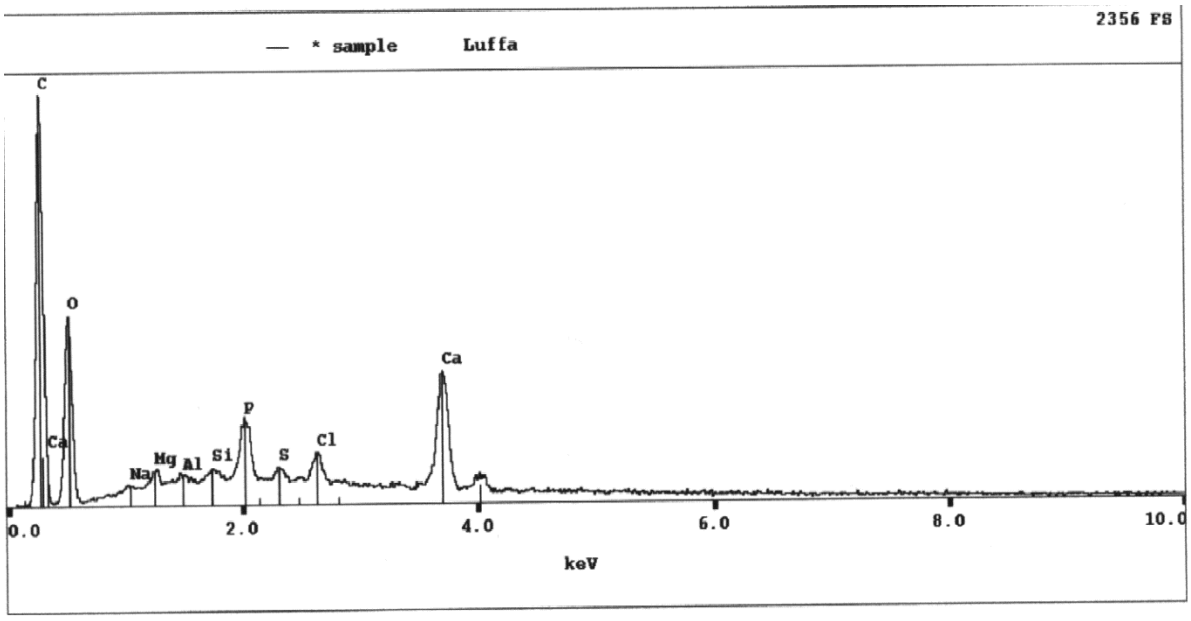



**Figure III. 7** : Composition élémentaire de Luffa brute par DRX.

#### III.2.3.2. Composition chimique élémentaire du luffa carbonisé

Les figures (IV.8 et .9) représentent les diagrammes DRX de luffa traité par les deux méthodes AC1 et AC2, l'identification de la structure cristalline de support par DRX apparue sous forme des pics qui sont plus étroits et plus intenses dans AC2 et avec deux pic larges dans $2\Theta = 7°$ et $23°$ qui peuvent être correspond à la présence de cellulose. La cristallinité de notre support après traitement justifie par la dissolution d'une partie des matériaux amorphes contiennent de la fibre de luffa cylindrica comme il a été démontré par les résultats de MEB et l'FTIR.

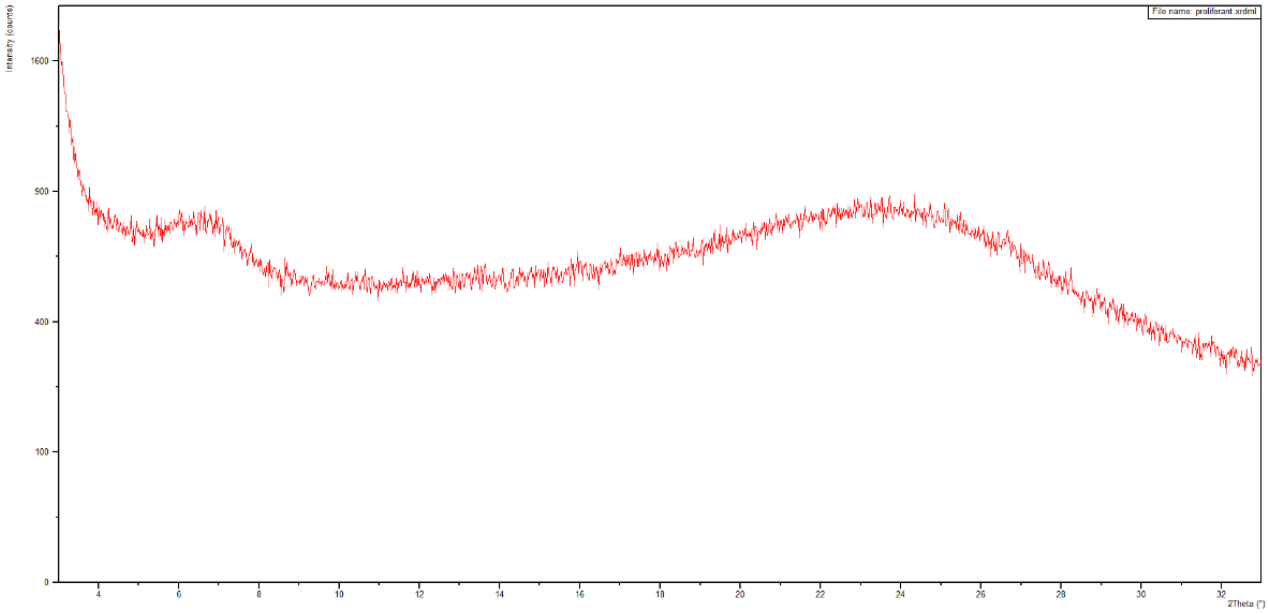



**Figure III.8** : Diagramme de diffraction des rayons X de luffa AC1

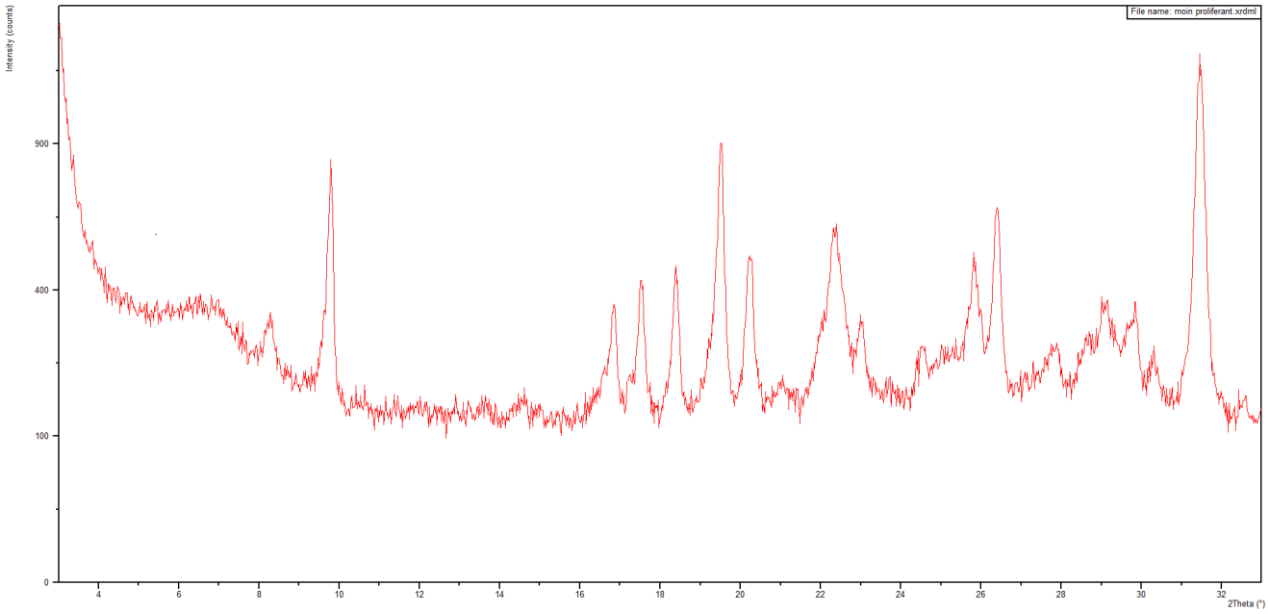



**Figure III.9 :** Diagramme de diffraction des rayons X de luffa traité par AC2

### III.2.4. Surface spécifique par la méthode de BET

Les surfaces spécifiques de la luffa traitée par la première AC1 et la deuxième méthode AC2 déterminées par l'adsorption désorption de $N_2$ sont représentées sur le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Surfaces spécifiques des adsorbants préparés luffa carbonisée

| Adsorbant | AC1 | AC2 |
|---|---|---|
| Surface BET ($m^2/g$) | 918 | 745 |

## III.3. Adsorption batch dans les systèmes mono-composés simples

Les résultats de l'adsorption batch obtenus dans cette partie permettent d'évaluer l'efficacité de ce support, la luffa carbonisée, vis-à-vis de chaque colorant utilisé dans les différents systèmes mono-composés simples. L'adsorption des deux colorants MB et RM a été étudiée séparément pour chaque constituant en solution aqueuse. Dans un premier temps, il est important de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide – solide étudié.

### III.3.1. Etude de la cinétique

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption, nous mesurons la quantité de soluté absorbé sur la luffa carbonisée au cours du temps. Le temps de contact correspondant à l'équilibre de l'adsorption servira à la planification temporaire des expériences d'adsorption sur l'adsorbant.

Les figures (III. 10 et III. 11) représentent la variation de la quantité adsorbée de BM et de RM sur luffa carbonisé en fonction du temps, respectivement, pour différentes concentrations initiales des colorants. Les résultats montrent que la cinétique d'adsorption des colorants est subdivisée en deux phases : la première est rapide qui s'étend de t= 0 min jusqu'à t=10 min pour des faibles concentrations (20 mg/L et 50 mg/L) et de t=0 à 40 min pour des concentrations initiales de 100 et 200 mg/L. La seconde phase est lente, elle exprime l'équilibre de la réaction, d'où ce dernier est atteint au bout de 60 min.

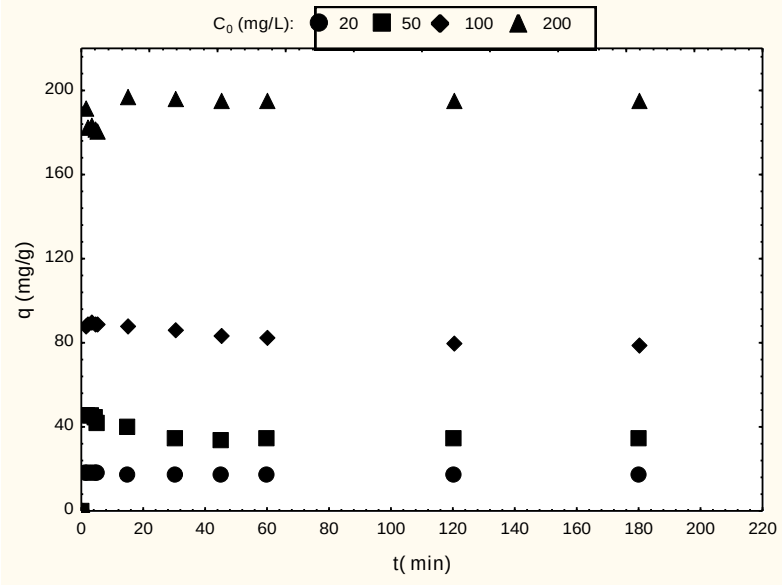



**Figure III.10** : Cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène à différentes concentrations (pH=7.45 ,T=22°C, V=250tpm)

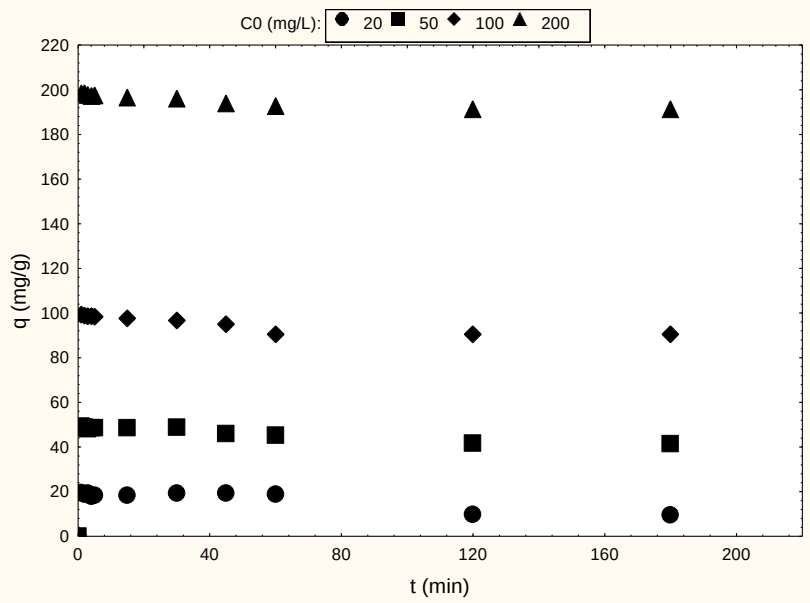



**Figure III.11** : Cinétique de l'adsorption de rouge méthyle à différentes concentrations. (pH=7.45 ,T=22°C, V=250tpm)

Le taux d'élimination augmente rapidement à 94.65% et 98.6% pour RM et BM respectivement dans les 10 premières minutes avec des quantités adsorbés de l'ordre de 191.2mg/g et 195.4 mg/g notamment à la concentration la plus élevée ($C_0$ = 200 mg/L) en raison de l'adsorption des molécules BM et RM sur des sites actifs vacants, qui fournissent également une force motrice élevée pour le processus d'adsorption (Kong et al., 2017). Après 60 minutes,

le taux d'élimination devient constant, indiquant que l'adsorption a atteint un état d'équilibre. Cela se produit parce que le nombre de sites actifs vides progressivement diminue avec le temps, l'interaction entre les molécules BM et RM et les particules internes de luffa carbonisé produit la répulsion (Nagda et al., 2009 ; Li et al., 2009), et la surface de Luffa carbonisé devient saturée avec des molécules de colorants adsorbées. Le temps d'équilibre de l'adsorption de BM et RM par AC est donc 60 minutes. Un profil similaire a été rapporté dans la littérature pour l'effet du temps et de la concentration initiale sur l'élimination des colorants sur éponge de luffa (Kong et al., 2017).

### III.3.2. Effet de la concentration initiale des colorants

Pour déterminer l'impact de la concentration sur l'adsorption des deux colorants BM et RM en solution aqueuse au contact des deux adsorbants, la luffa brute et carbonisée, nous avons suivi la quantité des deux colorants adsorbée pour différentes concentrations initiales. La figure (III.12) montre que les capacités d'adsorption des deux colorants BM et RM sont plus élevées lorsque les concentrations initiales sont élevées et que l'intensité de rétention du colorant par luffa carbonisé augmente avec la concentration initiale de chaque colorant dans des solutions aqueuses.

La figure (III.13) montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'élévation de la concentration initiale jusqu'à $C_0$=100 mg/L, Au-delà de cette concentration, l'efficacité d'élimination de la luffa brute est diminuée en raison du nombre limité de sites actifs vides et de la saturation de surface d'adsorbant. Un grand nombre de molécules sont donc en compétition pour des sites de surface limités (Qi et al., 2016).

Pour CA, la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants BM et RM, mais l'efficacité d'adsorption ne s'améliore pas pour des concentrations élevées car le nombre de sites actifs est insuffisant pour répondre à la demande d'un nombre aussi important de molécules. Une concentration initiale de 20 mg/L, 50 mg/L et 100 mg/L ont donc été utilisée dans des expériences ultérieures. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouver par d'autre études (Yu Feng et al., 2019).

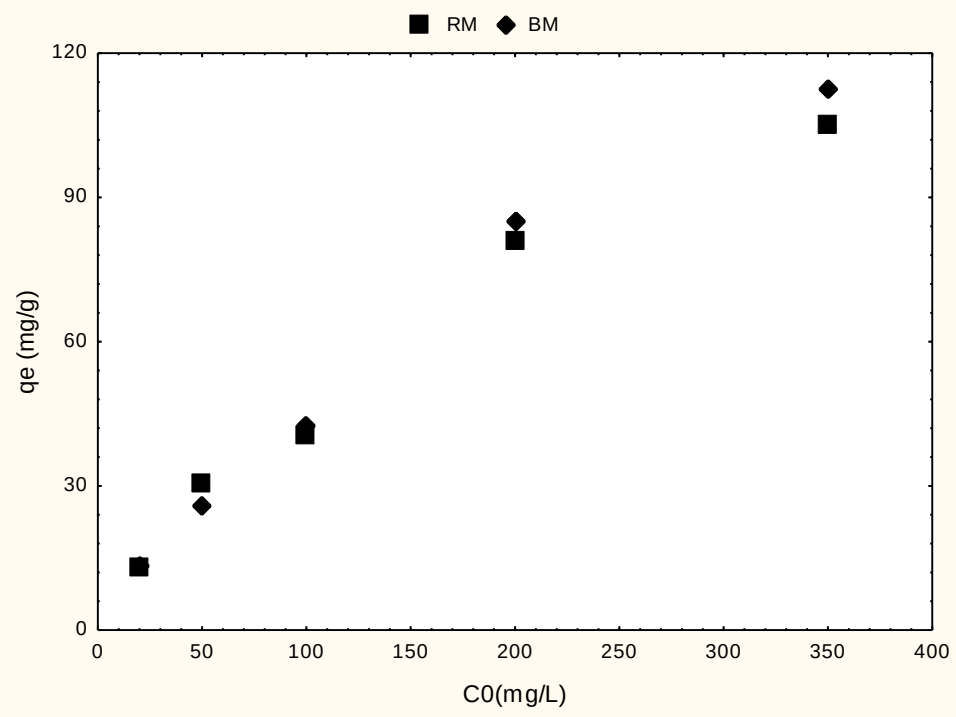



**Figure III.12** : Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée du BM et RM sur la luffa carbonisée (pH=7.45, T=22°C, V=250tpm).

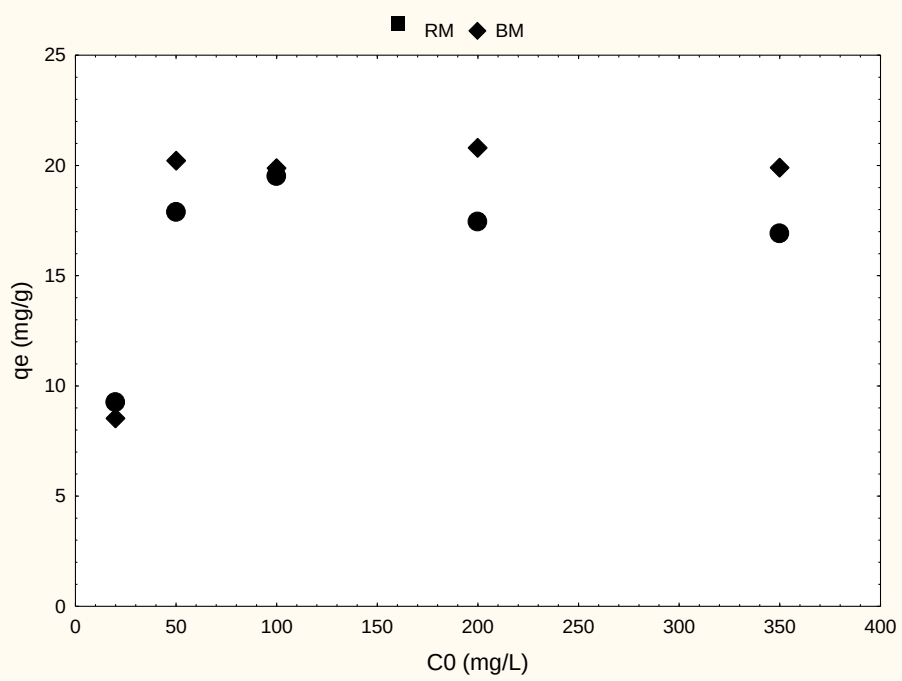



**Figure III. 13**: Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée du BM et RM sur la luffa brute (pH=7.45, T=22°C, V=250tpm).

### III.3.3. Effet de la concentration de l'adsorbant

Les essais ont été réalisés en varient de la concentration de la luffa carbonisée de [0.5 g/L à 1.5g/L]. Les figures (III.14 et III.15) représentent respectivement les quantités et les rendements d'élimination des deux colorants (bleu de méthylène BM et rouge méthyle RM) sur la luffa carbonisée.

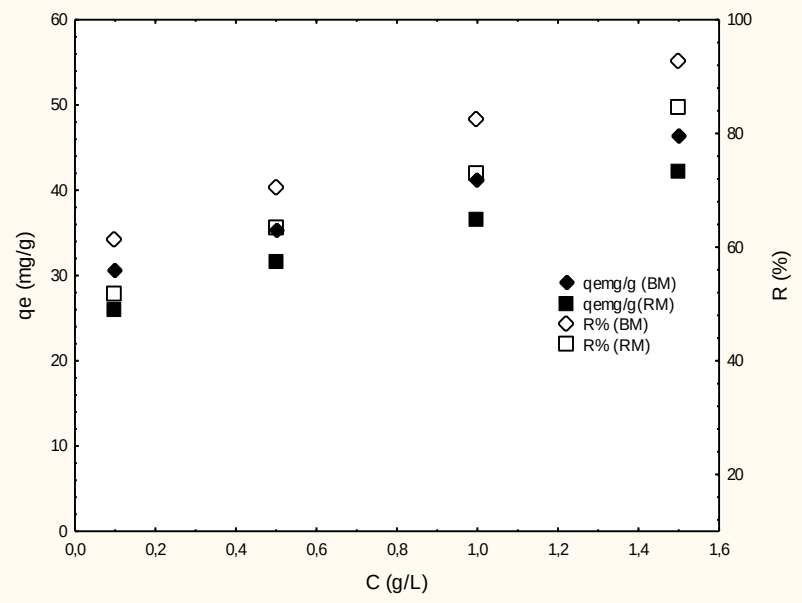



**Figure IV.14** : Effet de la concentration de luffa carbonisé sur l'adsorption de bleu de méthylène et rouge méthyle (pH=7.45, T=22°C, V=250tpm).

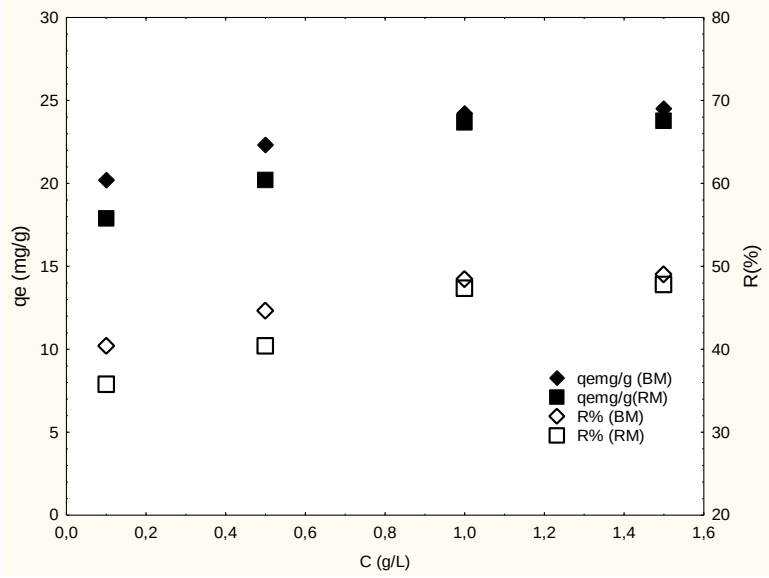



**Figure III.15**: Effet de la concentration du luffa brute sur l'adsorption du bleu de méthylène et rouge méthyle (pH=7.45 ,T=22°C, V=250tpm)

Nous observons une augmentation de la capacité d'adsorption lorsque la concentration d'adsorbant augmente, pour une masse de 1.5g du luffa brute et luffa carbonisé, le rendement maximal atteint 92% et 84% pour le BM et RM respectivement, et pour la luffa brute le rendement atteint 49 % et 47.78% pour le BM et RM dans l'ordre. Ce justifie par l'augmentation de nombre des molécules adsorbés avec l'augmentation des quantités de AC, ce qui réduit une compétition entre les molécules BM et RM (Yu Feng et al., 2019). Cependant, l'adsorption à l'équilibre diminue avec l'augmentation de taux d'élimination parce que le taux d'élimination s'approche de 100%, le reste des molécules de BM et RM ne peut pas être adsorbée sur des sites plus actifs, ce qui entraîne plus de postes vacants sur les sites actifs. Comparativement avec la luffa brute en trouve les même résultats avec des valeurs optimales d'adsorption et de taux d'élimination plus faibles par rapport au luffa traité.

Donc une augmentation supplémentaire de la dose a entraîné une adsorption insignifiante. Des résultats similaire ont été trouvés par d'autres chercheurs sur l'adsorption de BM ou de RM sur d'autres adsorbants (Kong et al., 2017 ; Ahmad Khan et al., 2018). Une concentration d'adsorbant de 0,5 g/L a donc été choisie dans notre étude pour évaluer l'efficacité de luffa.

### III.3.4. Effets du pH

L'effet du pH sur la quantité adsorbée de BM et RM sur AC a été étudié en modifiant les valeurs de pH dans l'intervalle de pH compris entre 1 et 9 et les résultats correspondants sont présentés aux figures (III. 16, III.17).

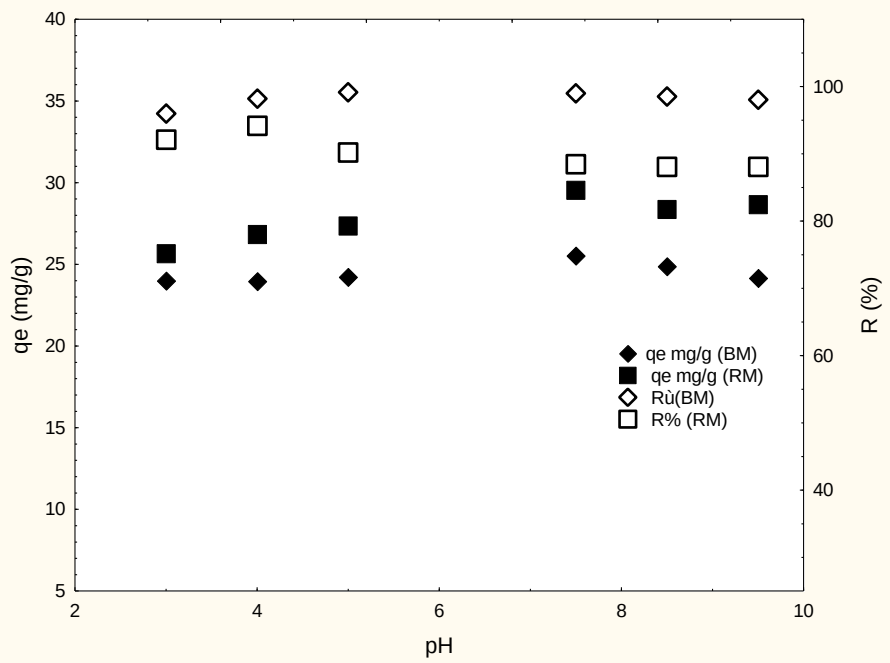



**Figure III. 16** : Effet de pH sur la quantité adsorbée des colorants BM et RM sur la luffa carbonisée ($C_0$ =50mg/L, T=22°C, V=250tpm).

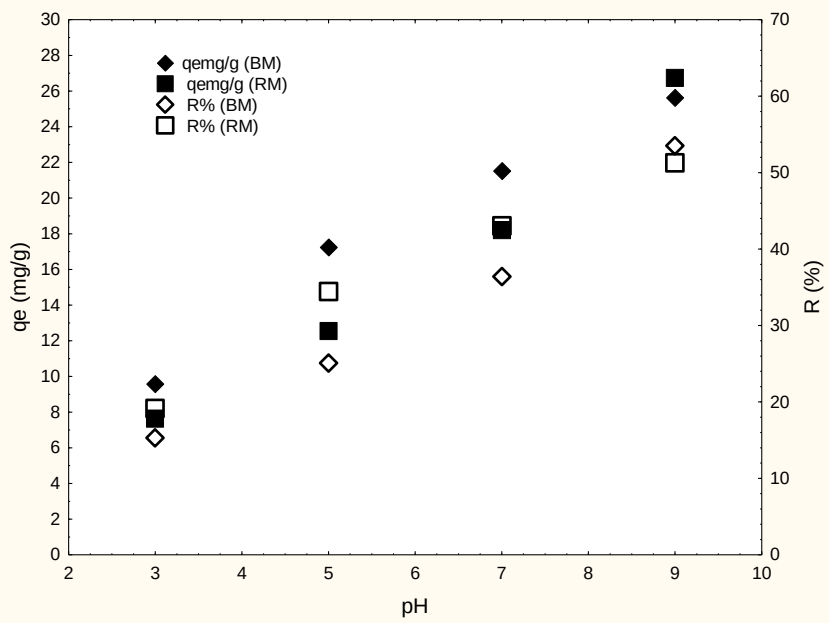



**Figure III. 17** : Effet de pH sur la quantité adsorbée des colorants BM et RM sur la luffa brute ($C_0$ =50mg/L, T=22°C, V=250tpm).

L'examen de la figure (III.16) révèle que la capacité d'adsorption du BM et RM augmente légèrement à des pH ≤ 7, une capacité d'adsorption maximale étaient de 25.45 mg /g et 29.54 mg/g respectivement, pour BM et RM. Au-delà de ces valeurs la capacité d'adsorption diminue aussi légèrement. Cela est dépend de pH de solution et point de zéro charge de notre

adsorbant luffa carbonisé, car lorsque le pH est inférieure au $pH_{pzc}$ de AC ( $pH_{pzc}$=6.5), la surface du matériau est chargée positivement alors que les molécules de colorant RM portent des charges négatives, donc il y a une attraction entre la surface de solide et les molécules d'adsorbat. Ainsi, l'adsorption du BM ne peut pas être seulement contrôlée par des interactions électrostatiques.

Les travaux de Faria et al. (Faria et al., 2004) ont montré que les charbons basiques présentent toujours de meilleures performances pour l'adsorption des colorants cationiques par rapport aux charbons acides. De même, Qian et al. ( Qian et al., 2008) ont confirmé que la présence des groupes fonctionnels acides sur la surface du charbon actif n'est pas favorable pour l'adsorption de colorant basique et que l'élimination de BM peut être augmentée en appliquant une température élevée de dégazage pour les charbons actifs. D'un autre côté, Faria et al. ((Faria et al., 2004) ont expliqué la meilleure adsorption des charbons basiques par le rôle dominant joué dans le mécanisme d'adsorption par les interactions dispersives entre les électrons π délocalisés sur la surface des charbons actifs basiques et les électrons libres de la molécule de colorant présents dans les cycles aromatiques et les liaisons multiples.

La figure (III.17) montre une augmentation contenu de capacité d'adsorption des colorants sur luffa brute avec l'élévation de pH ce qui confirme le caractère basique de l'adsorbant luffa brute

C'est pourquoi le pH des solutions sera fixé dans le domaine 7 pour toutes les expériences qui suivent.

### III.3.5. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes reliant la concentration de la substance en solution Ce(mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide qe(mg/g). Pour un couple adsorbant– adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration initiale. Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à différentes températures.

#### III.3.5.1. Isothermes d'adsorption du système BM/luffa carbonisé

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes températures et une masse de m=0.5g de luffa carbonisé. Les résultats sont représentés sur la figure (III.18).

.

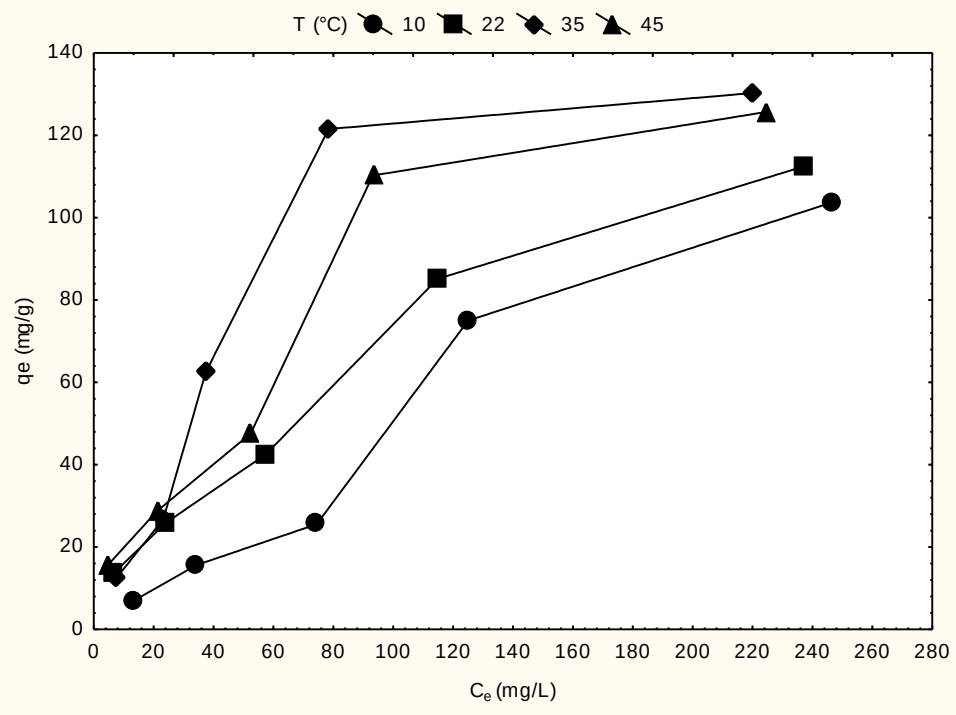



**Figure III.18**: Isotherme d'adsorption du système BM/ luffa carbonisée (pH=7,45, 250tpm)

Cette représentation graphique montre que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type L.

### III.3.5.2. Isothermes d'adsorption du système RM/luffa carbonisée

La figure (III.19) représente l'isotherme d'adsorption de colorant RM sur luffa carbonisée. Les mêmes résultats sont obtenus pour le colorant RM. La figure montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L selon la classification de Giles et al (Giles et al., 1974), pour les différentes températures étudiées. Elle indique une adsorption en couche monomoléculaire avec une faible compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites actifs.

La température à un effet favorable sur l'adsorption des colorants dans le domaine de 20°C à 35°C, les quantités adsorbées de bleu de méthylène et rouge méthyle arrivent à des valeurs maximales égales à 130.25 mg/g et 111 mg/g respectivement. Au-delà de 45°C, la quantité diminue lorsque la température augmente, les quantités maximales adsorbées sont égales à 125.66 mg/g et 97 mg/g respectivement pour le bleu de méthylène et rouge méthyle.

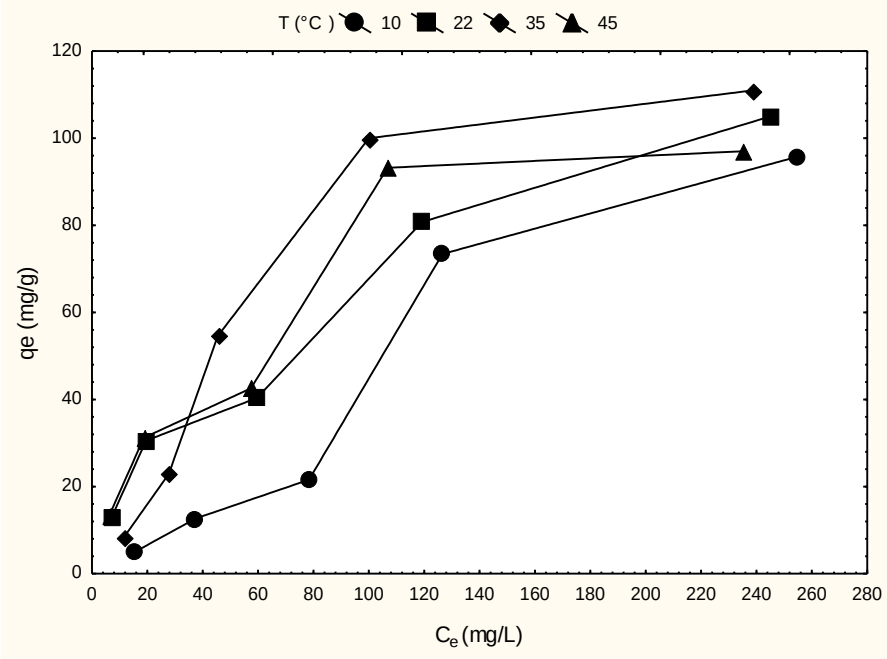



**Figure III.19**: Isotherme d'adsorption du système RM/ CA (pH=7,45,250tpm)

## III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de modélisation des isothermes d'adsorption obtenues pour les deux colorants à température ambiante selon les modèles des Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson sont représentés dans les figures (III.20, III.21). Les modèles de Langmuir et Langmuir-Freundlich semblent se rapprocher des résultats expérimentaux, les coefficients de corrélation et les valeurs des paramètres obtenus à partir de la modélisation de l'adsorption ainsi que les erreurs statistiques sont présentés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5** : Paramètres des isothermes d'adsorption des deux systèmes BM et RM/CA

| Modèle | | Bleu de méthylène | | | | Rouge méthyle | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **T=10° C** | **T=22° C** | **T=35°C** | **T=45°C** | **T=10° C** | **T=22° C** | **T=35° C** | **T=45° C** |
| **Freundlich** | $R^2$ | 0.9666 | 0.9877 | 0.9061 | 0.9449 | 0.9508 | 0.9842 | 0.9362 | 0.9354 |
| | R | 0.9403 | 0.9750 | 0.8295 | 0.8927 | 0.9039 | 0.9689 | 0.8579 | 0.8832 |
| | SSE | 420.270 | 173.573 | 2062.756 | 1050.328 | 626.755 | 179.216 | 174.714 | 660.467 |
| | $K_f$ | 0.791 | 4.0877 | 9.876 | 7.134 | 0.6423 | 5.0639 | 5.8600 | 6.4088 |
| | n | 1.120 | 1.6344 | 2.015 | 1.846 | 1.0954 | 1.7992 | 1.8050 | 1.9461 |
| **Langmuir** | $R^2$ | **0.9728** | **0.9999** | **0.9523** | **0.96** | **0.9547** | **0.9797** | **0.9641** | **0.9547** |
| | R | 0.9463 | 0.9811 | 0.9068 | 0.9223 | 0.9115 | 0.9599 | 0.9295 | 0.9115 |
| | SSE | 377.604 | 131.540 | 1073.144 | 761.253 | 577.687 | 230.408 | 583.007 | 500.594 |
| | $q_m$ | 454,774 | 190.451 | 184.606 | 193,009 | 436.673 | 160,403 | 168.134 | 133,418 |
| | $K_1$ | 0.0012 | 0.0061 | 0.0142 | 0.0094 | 0.0011 | 0.0076 | 0.0099 | 0,0133 |
| | $R_L$ | 0.7042 | 0.3190 | 0.1675 | 0.2331 | 0.7220 | 0.2732 | 0.2239 | 0.1768 |
| **Langmuir-Freundlich** | $R^2$ | **0.9918** | **0.9907** | **0.9927** | **0.96** | **0.9716** | **0.9999** | **0.9918** | **0.9618** |
| | R | 0.9640 | 0.9843 | 0.9854 | 0.8804 | 0.9441 | 0.9632 | 0.9578 | 0.9245 |
| | SSE | 253.376 | 128.825 | 168.716 | 606.776 | 364.961 | 296.235 | 485.256 | 350.213 |
| | $q_m$ | 147,264 | 219.254 | 136,525 | 153.43 | 126.472 | 205.01 | 115.148 | 124.681 |
| | b | 0.00026 | 0.0071 | 0.0001 | 0.0021 | 0.0013 | 0.0065 | 0.00016 | 0.0076 |
| | n | 1.6510 | **0.9185** | 2.4620 | 1.459 | 1.7583 | **0.96** | 2.259 | 1.1600 |
| **Reudlich-Peterson** | $R^2$ | 0.9692 | 0.9909 | 0.9810 | 0.9683 | 0.9559 | 0.9909 | 0.9747 | 0.9802 |
| | R | 0.9393 | 0.9819 | 0.9656 | 0.9375 | 0.9136 | 0.9314 | 0.9502 | 0.9377 |
| | SSE | 427.214 | 125.471 | 245.32 | 611.799 | 563.431 | 394.167 | 411.786 | 362.732 |
| | a | 0,1566 | 1,0587 | 1,9547 | 1,4716 | 0.5000 | 0.8671 | 1.3912 | 0.8981 |
| | b | - | 0,0018 | 0,0003 | 0,0007 | 0.00025 | 0.00001 | 0.00068 | - |
| | n | - | 1,19065 | 1,6698 | 1,4303 | 1.2744 | 2.0341 | 1.2977 | 3.807 |

D'après le tableau III.5, les valeurs des constantes de modèle de Langmuir et Langmuir-Freundlich , indiquent que ces modèles représentent bien le processus d'adsorption des deux colorants ,avec de coefficients de corrélation proche de l'unité (0,99). Ainsi des quantités

adsorbées maximales de 136.65 mg/g et 115.14 mg/g respectivement pour BM et RM proches de celles obtenues expérimentalement (130.25 mg/g et 111 mg/g respectivement pour BM et RM). Les valeurs des facteurs de séparation ($R_L$) des deux modèles appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1) où l'adsorption est favorable. Les faibles valeurs de SSE et le pourcentage de variance qui sont proche de l'unité notamment à la température ambiante 22°C renforcent la validité du modèle de Langmuir et Langmuir-Freundlich qui propose que l'adsorption des colorants est réalisée en monocouche sur des sites d'adsorptions énergétiquement homogènes et sans interaction entre les entités adsorbées sur des sites de même nature (Mingyu Liu et al., 2019).

Le facteur d'hétérogénéité n est inférieur à 1 à la température ambiante, indique que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Alors en peut dire que l'adsorption de bleu de méthylène et rouge de méthyle par la luffa carbonisée est favorable à ces conditions.

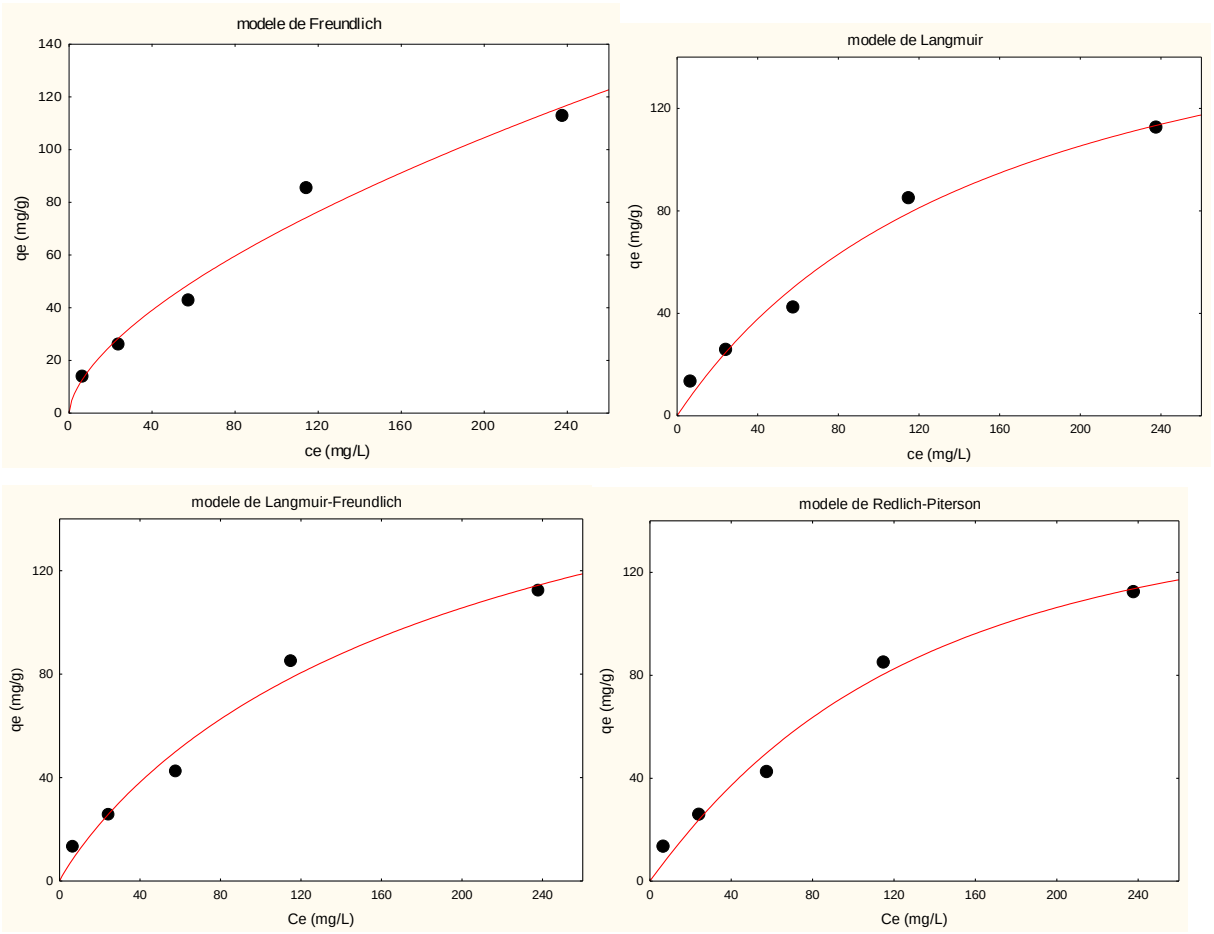



**Figure III. 20** : Modélisation des isothermes d'adsorption du système BM/luffa carbonisé

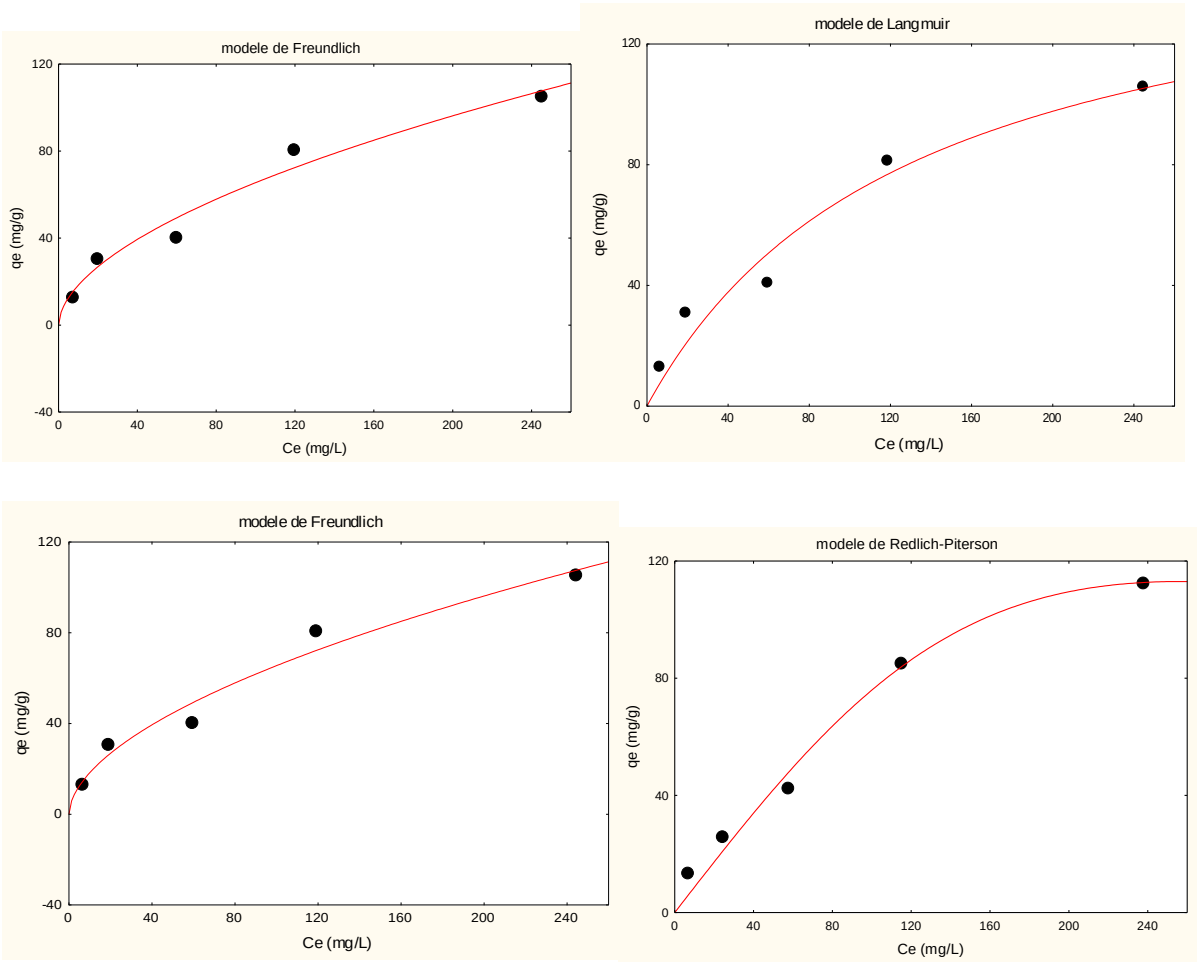



**Figure III.21**: Modélisation des isothermes d'adsorption du système RM/luffa carbonisée

## III.5. Etude thermodynamique

Les études thermodynamiques liées au processus d'adsorption sont essentielles pour déterminer si le processus se produira spontanément ou non. Alors que le critère fondamental de la spontanéité d'un phénomène d'adsorption doit confirmer par le calcul de changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG), si la valeur de G est négative, la réaction se produira spontanément. Ainsi, l'étude de l'influence de la température et sa relation avec le coefficient de distribution $k_d$, permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques (ΔH et ΔS). Les paramètres thermodynamiques: énergie libre de Gibbs (ΔG), variation d'enthalpie (ΔH) et la variation d'entropie (ΔS) de l'adsorption du bleu de méthylène et rouge de méthyle sur la luffa carbonisée ont été déterminés à différentes températures et à différentes concentrations initiale de colorant en utilisant les équations suivantes (Liu et al., 2012) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \textbf{(III.1)}$$

$$\mathbf{\Delta G = -RT \ln K_d} \qquad \textbf{(III.2)}$$

Où

T : est la température en degrés Kelvin.

R :(8.314 KJ/mole.K) est la constante des gaz parfaits.

$K_d$ : est le coefficient de distribution déterminé comme suit :

$$\mathbf{K_d = q_e / C_e} \qquad \textbf{(III.3)}$$

Avec :

$q_e$: Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$C_e$ : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L)

ΔH et ΔS sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection du tracé de ( $\ln K_d$) en fonction de 1000/T en utilisant l'équation de Van't Hoff (Laidler et Meiser., 1999):

$$\mathbf{Ln\ K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT} \qquad \textbf{(III.4)}$$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption obtenues sont présentées dans les tableaux (III.6, III.7).

**Tableau III.6** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du système BM/AC.

| $C_0$ (mg/L) | ΔS (J/mole.K) | ΔH (KJ/mole) | ΔG (KJ/mole) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | T= 22°C | T= 35°C | T=45°C | T= 55°C |
| 20 | 54.711 | 14.68 | -1.456 | -2.168 | -2.715 | -3.262 |
| 50 | 26.628 | 7.727 | -0.128 | -0.475 | -0.740 | -1.006 |
| 100 | 31.322 | 9.508 | 0.2745 | -0.132 | -0.445 | -0.758 |
| 200 | 54.796 | 16.573 | -0.407 | -0.305 | -0.853 | -1.401 |
| 350 | 15.156 | 6.222 | -1.62 | -1.417 | -1.261 | -1.105 |

**Tableau III.7** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du système RM/luffa carbonisée.

| $C_0$ (mg/L) | ΔS (J/mole.K) | ΔH (KJ/mole) | ΔG (KJ/mole) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | T= 22°C | T= 35°C | T=45°C | T= 55°C |
| 20 | 13.55 | 2.95 | -1,0325 | -1,208 | -1,343 | -1,478 |
| 50 | 8.23 | 1.419 | -1,00885 | -1,11584 | -1,19814 | -1,28044 |
| 100 | 8.996 | 3.531 | -0.877 | -0.760 | -0.670 | -0.580 |
| 200 | 26.295 | 8.696 | -0.940 | -0.598 | -0.335 | -0.072 |
| 350 | 7.925 | 4.408 | -2.069 | -1.966 | -1.887 | -1.808 |

D'après les tableaux III.6 et 7, les valeurs négatives de l'énergie libre à des concentrations faibles indiquent que le processus d'adsorption de bleu de méthylène (BM) et rouge méthyle (RM) est faisable et spontané (ΔG < 0). Les résultats indiquent aussi que le processus d'adsorption favorise la diminution de température puisque les valeurs de ΔG ont augmenté à mesure que la température augmentait, ce qui suggère que l'adsorption pourrait être plus spontanée à une température faible et des concentrations faibles. L'enthalpie standard est positif (ΔH >0) explique l'endothermicité de processus d'adsorption, et l'entropie (ΔS > 0) suppose les interactions entre les ions adsorbés et non adsorbés qui augmente avec l'agitation créant une augmentation de désordre et/ ou changement de structure colorant/adsorbant (Zoya et al., 2019).

En termes de valeur, l'énergie libre (ΔG) pour la physisorption est comprise entre −20 et 0Kj/ mol (Su et al., 2011) et l'enthalpie standard est inférieure à 40,0 kJ / mol Cela indique en outre que l'adsorption de BM et RM sur AC se fait par physisorption. Des résultats similaires ont été trouvées par Tehrani et al (Tehrani et al., 2011) et Khan et al (Khan et al., 2018).

## III.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Deux équations cinétiques simplifiées sont largement utilisées comme modèle de connaissance du processus ou de phénomène d'adsorption des deux systèmes : les équations de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre. L'équation du pseudo premier ordre (Lagergren et al., 1898 ; Hoand McKay., 1999) est la suivante :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (\frac{K_1}{2.303})t \qquad \textbf{(III.5)}$$

L'équation du pseudo-second ordre (Weber et al., 1963 ; Ho and McKay., 1999) est donnée par l'équation III.6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \qquad \textbf{(III.6)}$$

Où : $k_1$ ($min^{-1}$) et $k_2$ (g/mg.min) : sont les constantes du taux d'adsorption du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, respectivement. $q_e$ et $q_t$ : sont les quantités de colorant adsorbé (mg / g) à l'équilibre et au temps t (min).

Les paramètres des deux équations pour les deux colorants ont été déterminés et présentés dans le tableau (III.8), ces résultats nous ont permis de calculer la quantité adsorbée théorique. Les figures (III.22-25) mettent en évidence les résultats de l'application des deux modèles cinétiques à notre système. Il montre que l'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge méthyle soit bien représentée par le modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est à noter que nous arrivons à la même conclusion pour toutes les concentrations étudiées en BM et RM.de plus, les valeurs obtenues des coefficients de corrélations et des fonctions d'erreurs ARED et R sont significatives ($R^2$ et R sont proche de l'unité et des faibles valeurs de ARED). Le modèle de pseudo-second ordre indique que l'adsorption impliquant des forces de valence par échange ou partage d'électrons contrôle le taux d'adsorption et que l'adsorption est rapide et intense dans les premiers temps de la réaction de fixation des molécules de colorant sur la surface d'adsorbant, ce qui confirme l'étude précédente du temps d'équilibre. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'adsorption de BM sur luffa modifié (Jun-xia et al., 2013 ;Boudechiche et al., 2016), coquille d'amande (Trachi et al., en 2014), tiges de Scolymus Maculatus L (Smahi en 2017) et RM sur la vase brute (Ouadjenia, 2015).

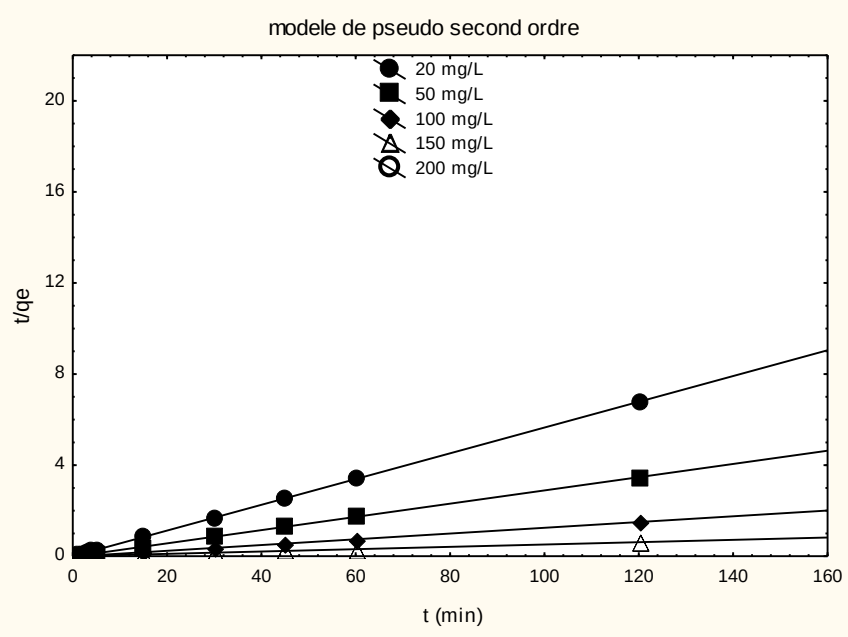



**Figure III.22** : Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour le système BM/AC

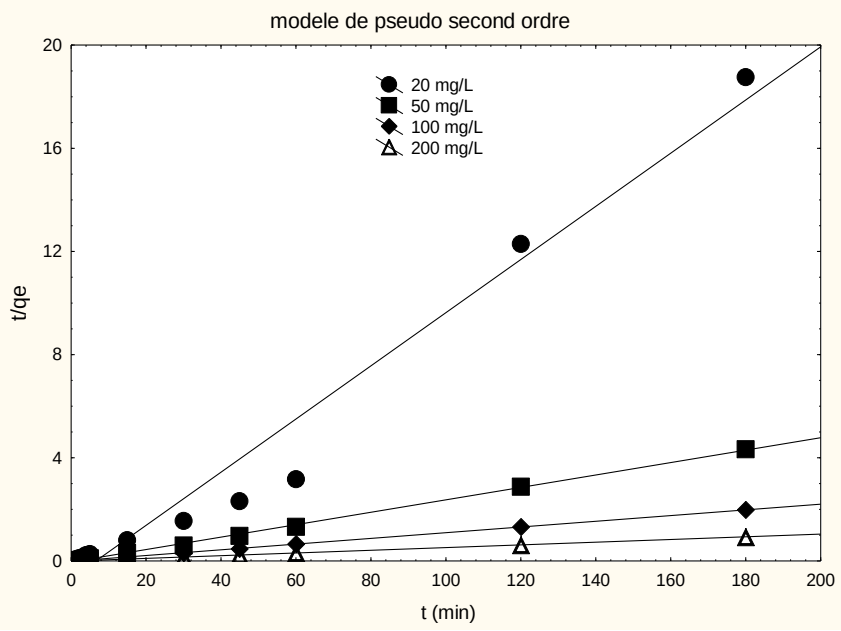



**Figure III.23** : Application du modèle du pseudo second ordre pour le système RM/AC

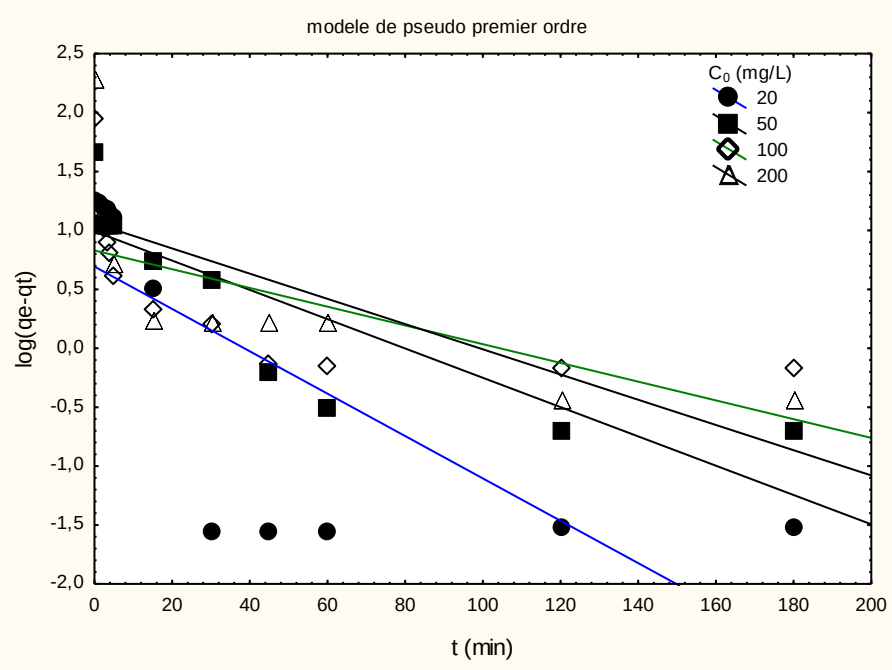



**Figure III. 24** : Application du modèle du pseudo-premier ordre pour le système BM/AC.

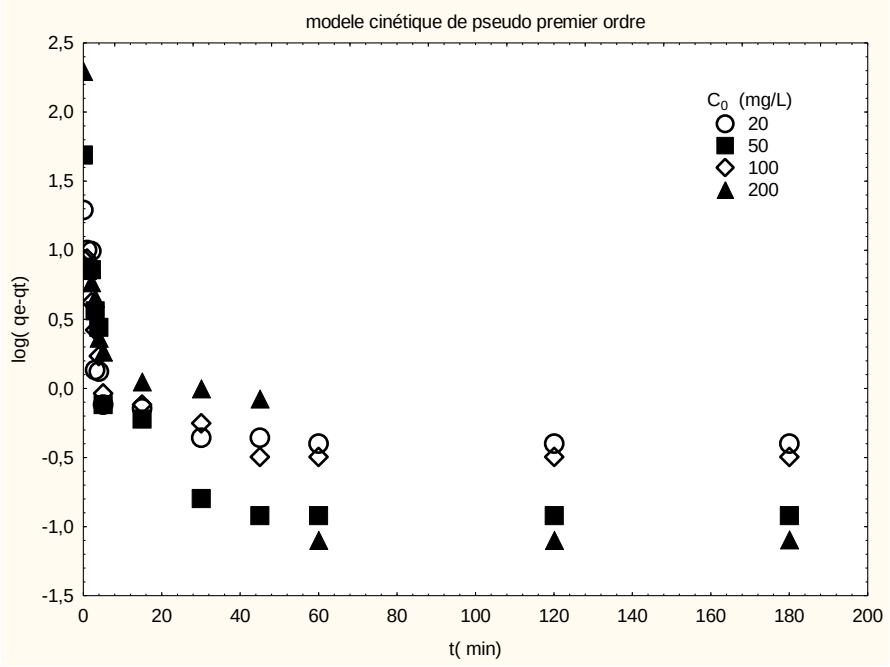



**Figure III.25** : Application du modèle du pseudo premier ordre pour le système RM/AC

**Tableau III.8** : Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM et RM sur luffa carbonisé

| | **Modèle du pseudo-second ordre** | | | | | **Modèle du pseudo-premier ordre** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **BM** | | | | | | | | | |
| **$q_{exp}$ (mg/g)** | $K_2$ ($min^{-1}$) | $R^2$ | R | ARED | $q_{théo}$ (mg/g) | $K_1$ ($min^{-1}$) | $R^2$ | R | ARED | $q_{théo}$ (mg/g) |
| **17.710** | $6.37.10^{-6}$ | 1 | 0.999 | 0.4350 | 17.6991 | 0.0414 | 0.7750 | 0.600 | 30.189 | 3.9174 |
| **34.5700** | $1.33.\ 10^{-5}$ | 0.9999 | 0.999 | 7.6556 | 34.3642 | 0.0276 | 0.9101 | 0.828 | 37.081 | 9.817 |
| **82.4200** | $1.69.\ 10^{-6}$ | 0.9997 | 0.992 | 3.3854 | 79.3650 | 0.0184 | 0.3370 | 0.113 | 66.584 | 6.7452 |
| **195.400** | $0.12.\ 10^{-7}$ | 1 | 0.999 | 0.2315 | 196.078 | 0.0230 | 0.3464 | 0.120 | 51.802 | 11.508 |
| | **RM** | | | | | | | | | |
| **19.2800** | 0.0026 | 0.9696 | 0.6994 | 10.595 | 9.6993 | 0.0138 | 0.322 | 0.2158 | 68.597 | 2.2750 |
| **48.7600** | $1.56\ 10^{-5}$ | 0.9989 | 0.9816 | 3.8982 | 41.4937 | 0.0230 | 0.452 | 0.2602 | 72.440 | 2.3878 |
| **98.3600** | $1.03\ 10^{-4}$ | 0.9998 | 0.9943 | 2.328 | 90.0900 | 0.0138 | 0.458 | 0.190 | 69.797 | 2.0941 |
| **197.3600** | $2.56\ 10^{-5}$ | 0.9999 | 0.9992 | 0.860 | 192.3076 | 0.0299 | 0.572 | 0.442 | 62.745 | 4.5814 |

## III.7. Etude de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire utiliser dans cette étude est celui proposé par Weber et Morris, (Weber et Morris., 1992). De façon générale, ce modèle est admis aux points suivants : lorsque la diffusion intra-particulaire domine la vitesse globale de l'adsorption, la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant est proportionnelle à $t^{1/2}$. De plus, si la droite $qt = f(t^{1/2})$ passe par l'origine, alors la diffusion intra-particulaire constitue l'étape limitante du processus total de l'adsorption (Feng et al., 2017). Dans le cas d'ordonnée à l'origine non nulle, les lignes de chaque étape représentent la résistance au transfert externe de matière et de diffusion intra-particulaire. L'épaisseur de la couche limite est considérée être d'autant plus importante que l'ordonnée à l'origine est importante. Ainsi, l'équation (III.7) généralement utilisée dans le cadre de la diffusion intraparticulaire, s'écrit :(Srivastavaetal.,2006).

$$\mathbf{q = k_{diff} t^{1/2} + C} \qquad \textbf{(III.7)}$$

Ou, q : Quantité de colorant fixé (mg/g). $k_{diff}$ : Constante de vitesse de diffusion interne (mg/g.min).

C : est une constante qui représente l'épaisseur ou la résistance de la couche limite

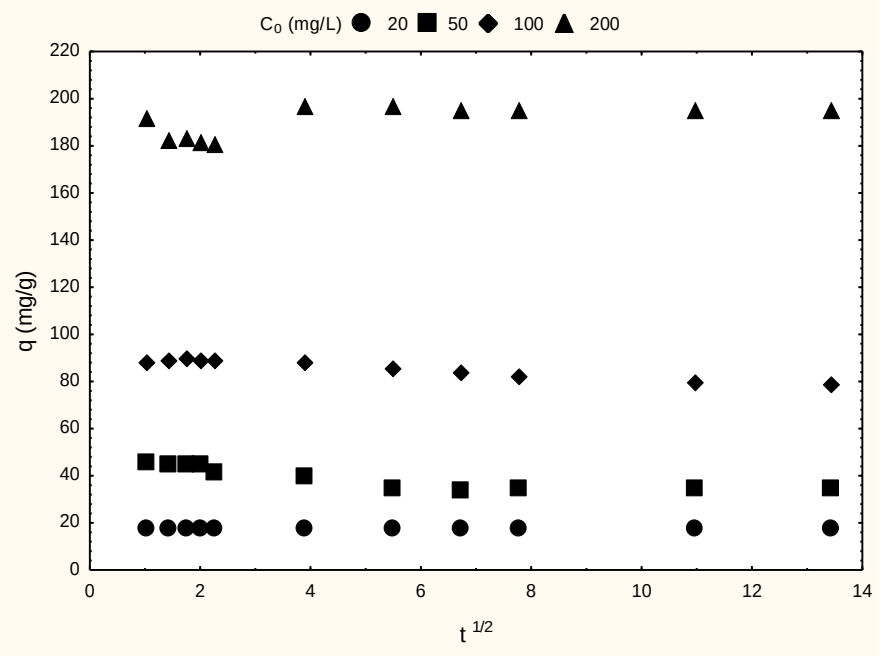



**Figure III.26**: Représentation de modèle de Weber et Morris ¨pour le système BM/AC

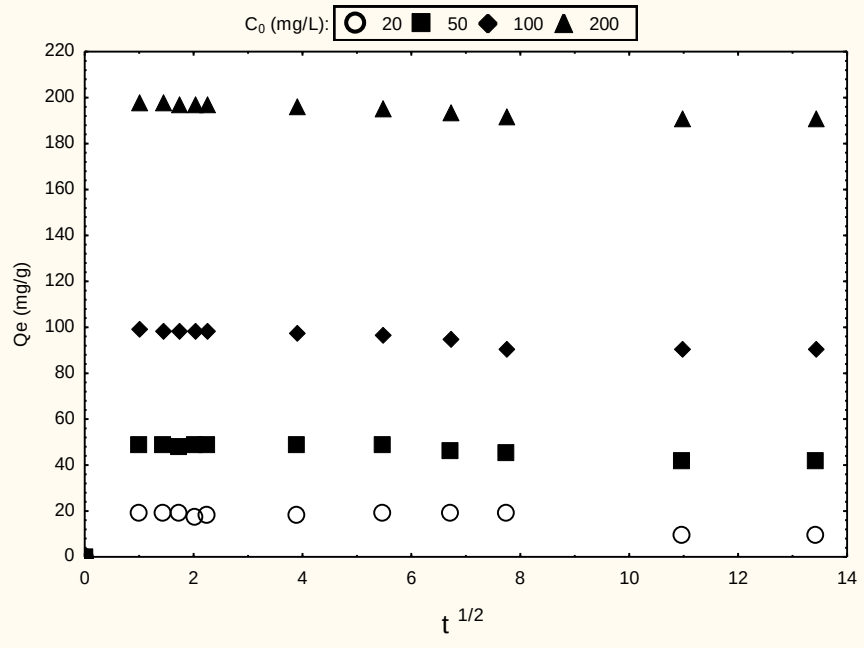



**Figure III.27:** Représentation de modèle de Weber et Morris pour le système RM/AC

Les figures (III.26 ; III.27) montrent que les lignes linéaires ne sont pas passées par l'origine pour les deux colorants, ceci est due au mécanisme de transfert de masse au cours de l'adsorption des colorants sur la luffa carbonisée.

La multi-linéarité des courbes se devise en trois parties, cela indiquant l'existence de trois étapes d'adsorption. La première jusqu'à 15 min représente la diffusion à la surface externe de l'adsorbant et la deuxième partie correspond à la diffusion intra-particulaire jusqu'à l'équilibre à environ 60 min. La dernière partie, la diffusion d'intra-particule commence à diminue avec la diminution de la concentration en colorant dans la solution. Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($k_{diff}$), l'épaisseur de la couche limite (C) et le coefficient de corrélation ($R^2$) sont calculées à partir de la deuxième partie de diffusion intra-particulaire. Ils sont présentés dans le tableau III.9.

Les valeurs de coefficient de corrélation $R^2$ pour ce modèle sont proches de l'unité pour BM, ainsi que les faibles valeurs des fonctions d'erreurs ARED indiquant que l'adsorption de BM suit la diffusion d'intra-particulaire. Cette étape de diffusion a été débutée après un temps de contact égal à 15 minutes pour BM.

**Tableau III.9 ;** Les paramètres du modèle de diffusion intra particulaire du BM et RM

| | **RM** | | | | | **BM** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$C_0$ (mg/L)** | **$K_{dif}$ (mg/g. $min^{1/2}$)** | **C** | **$R^2$** | **R (%)** | **ARED** | **$K_{dif}$ (mg/g. $min^{1/2}$)** | **C** | **$R^2$** | **R** | **ARED** |
| **20** | 0.130 | 17.345 | 0.747 | 55.71 | 1.321 | 0.033 | 18.051 | 0.914 | 0.8360 | 0.2408 |
| **50** | 0.632 | 50.310 | 0.814 | 65.67 | 1.186 | 0.823 | 45.823 | 0.919 | 0.8452 | 3.395 |
| **100** | 0.734 | 100.00 | 0.821 | 67.37 | 0.876 | 1.281 | 92.420 | 0.978 | 0.9567 | 0.441 |
| **200** | 0.782 | 199.083 | 0.945 | 98.25 | 0.214 | 2.932 | 175.707 | 0.972 | 0.5349 | 1.620 |

# *Chapitre IV*

# *Adsorption compétitive en mélange binaire*

En réalité, les effluents de l'industrie textiles contiennent un mélange de plusieurs colorants. Afin de procéder à l'application effective de loofa carbonisée, nous avons entamé l'adsorption compétitive d'un mélange binaire de colorant bleu de méthylène et rouge méthyle avec deux concentrations initiales de 20 et 100 mg/L.

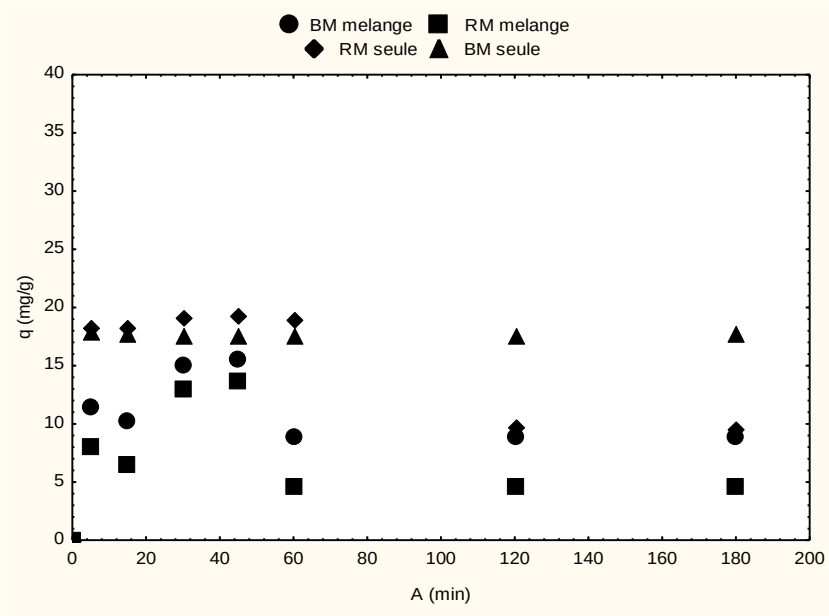
Les quantités adsorbées ont pu être comparées aux expériences monocomposées dans la mesure où les conditions de température et de concentration initiale ont été fixée pour les études des adsorbats en mélange et en monocomposé.

## IV.1. Cinétique d'adsorption dans le mélange binaire

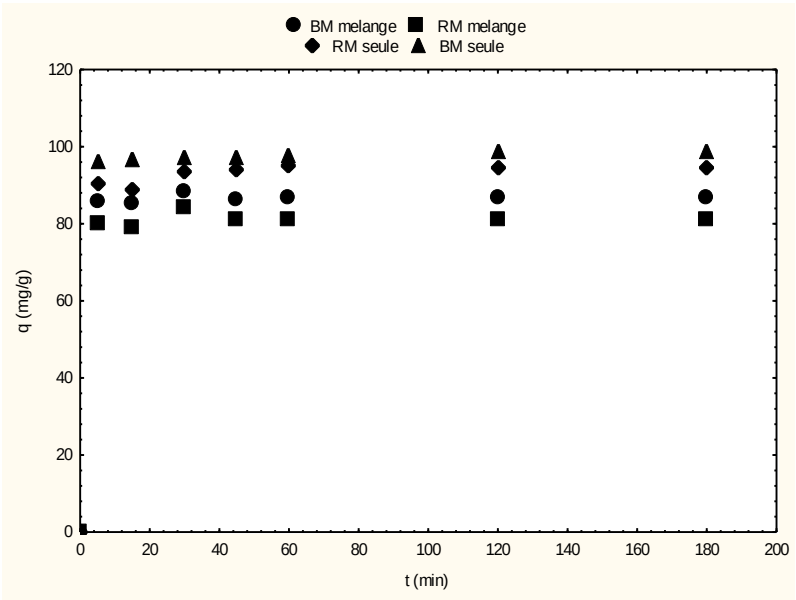
L'étude de la cinétique d'adsorption en mélanges binaires a été réalisée sur notre support carbonisé dans le but d'examiner le phénomène d'adsorption des polluants en présence d'autres espèces chimiques. La capacité et le rendement d'adsorption compétitive du bleu de méthylène et rouge méthyle sur la luffa carbonisée ont été étudiées pour deux rapports massique des deux colorants RM/BM : r=1/1 et r=1/3.

Les figures (IV.1 et IV.2) montrent que l'équilibre est rapidement atteint avec BM plus que RM, avec un temps de pseudo-équilibre de 10 min. En fait, dans les mêmes conditions de température et de pH, les molécules de bleu de méthylène étaient préférentiellement adsorbées sur la surface du biosorbant par rapport à celles de rouge méthyle et ceci pour les deux rapports massiques RM/BM (1/1 et 1/3). Cette biosorption sélective expliquée par la différence de taille de molécule de bleu de méthylène et rouge méthyle, la polarité et la solubilité des deux colorants.

Les quantités adsorbées de BM et RM à l'équilibre sont légèrement faible pour le mélange binaire que pour l'adsorption monocomposé ($q_e$(BM) = 98.96 mg/g et $q_e$(RM)=90.23 mg/g dans le système monocomposé contre $q_e$(BM)= 86.6 mg/g et $q_e$(RM) =81.26mg/g en mélange binaire) notamment à la concentration initiale $C_0$=100 mg/l. Ces résultats indiquent un effet de compétition entre les colorants bleu de méthylène et rouge méthyle vers les sites actifs de l'adsorbant. Pour r=1/1

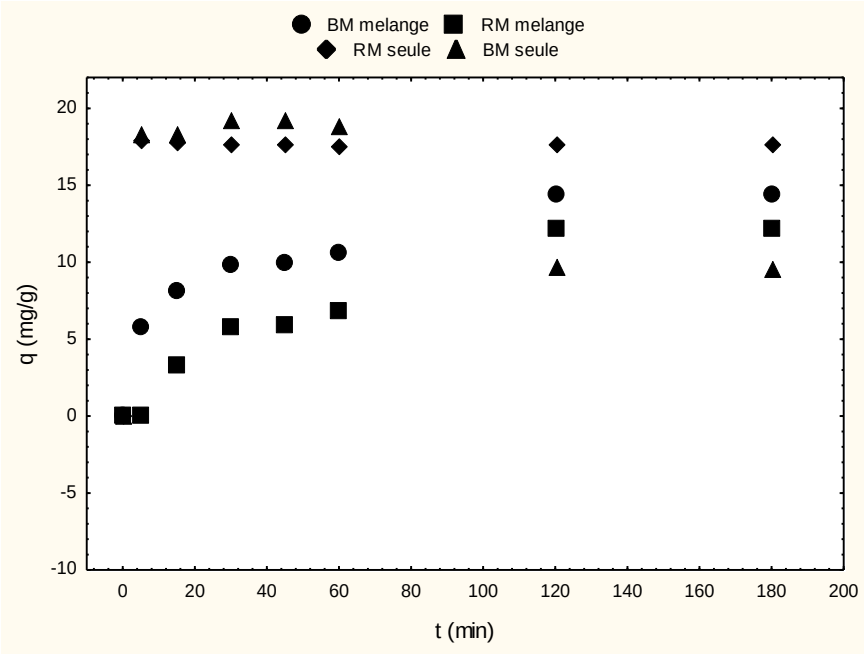



(a)

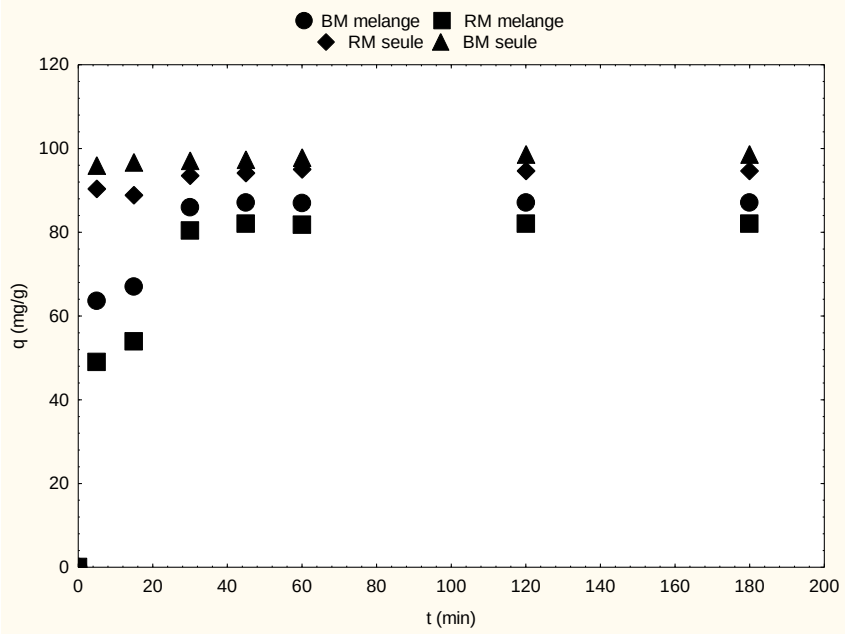



(b)

**Figure IV.1** : Effet de temps de contact sur l'adsorption compétitive avec :
r=1/1, pH=7.45, T=25°C, 250 tpm
(a ) : $C_0$=20 mg/L,
(b): $C_0$= 100 mg/L,.




(a)




**( b)**

**Figure IV.2** : Effet de temps de contact sur l'adsorption compétitive avec :
r=1/3, pH=7.45, T=20°C, 250tpm
(a) : $C_0$=20 mg/L,
(b) : $C_0$=100mg/L,

## IV.2. Effet de pH sur l'adsorption compétitive

Nous avons étudié l'influence de pH de milieu sur l'adsorption compétitive de mélange binaire de BM et RM, en effectuant la même procédure expérimentale de système monocomposé. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (IV.3, IV.4).

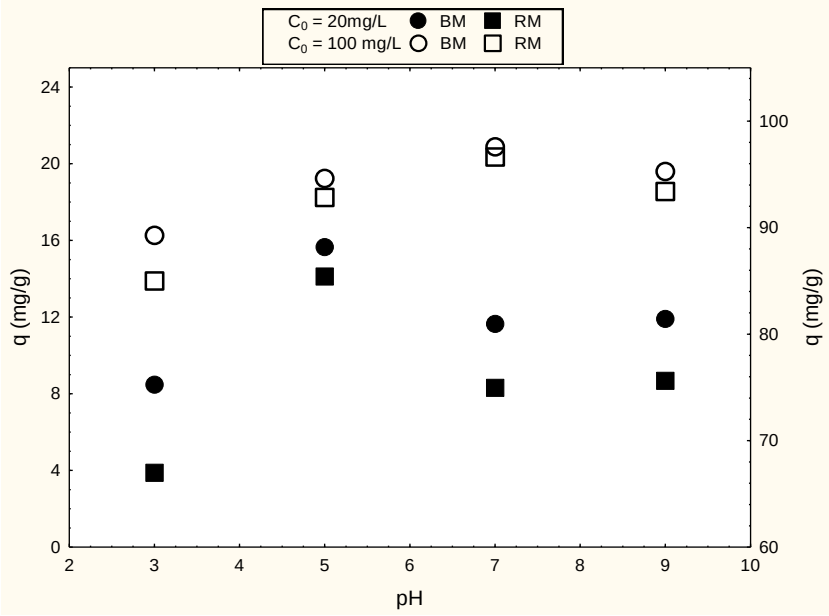



**Figure IV. 3 :** Effet de pH sur l'adsorption compétitive des colorants BM et RM ($C_0$=20mg/L, $C_0$=100mg/L, r=1/3, V=250trm)

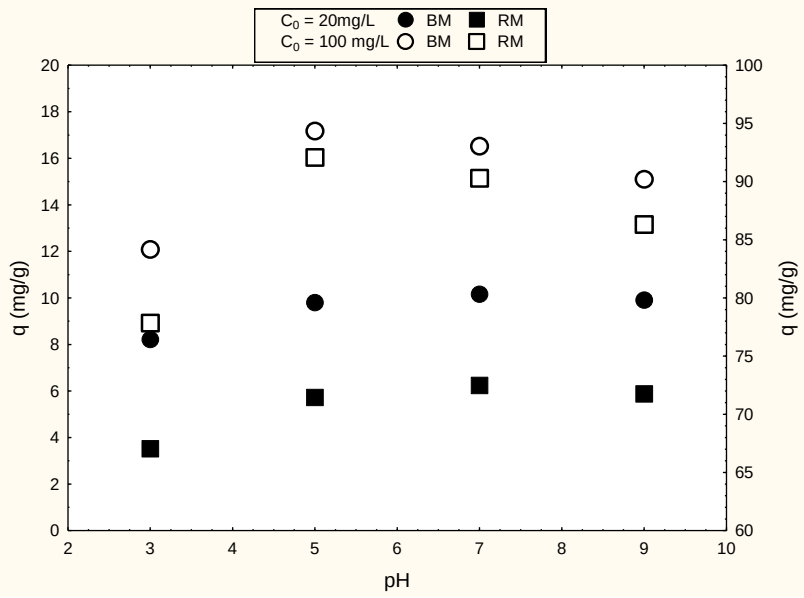



**Figure IV. 4 :** Effet de pH sur l'adsorption compétitive des colorants BM et RM ($C_0$ =20mg/L, $C_0$=100mg/L, r=1/1, V=250trm)

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que ce paramètre n'affecte pas le processus d'adsorption compétitive d'une manière considérable pour les deux rapports massiques RM/BM (1/1 et 1/3). Une faible augmentation de quantités adsorbées est toujours vers des pH neutre, par conséquence, la valeur de pH=7 va être utilisée pour les expériences qui suivent.

## IV.3. Effet de la température sur l'adsorption compétitive.

Cette étude va nous servir à voir l'influence de la température sur l'adsorption compétitive

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de mélange des colorants des concentrations de 20 et 100 mg/L à pH= 7. Les solutions sont immergées dans un bain marie pour garder la température constante. Les températures étudiées sont les suivantes : 20, 35, 45, 60 et 80°C.

Les résultats de l'effet de température sur l'adsorption des deux colorants bleu de méthylène et rouge méthyle en mélange sont représentés sur les figures (IV.5 et IV.6).

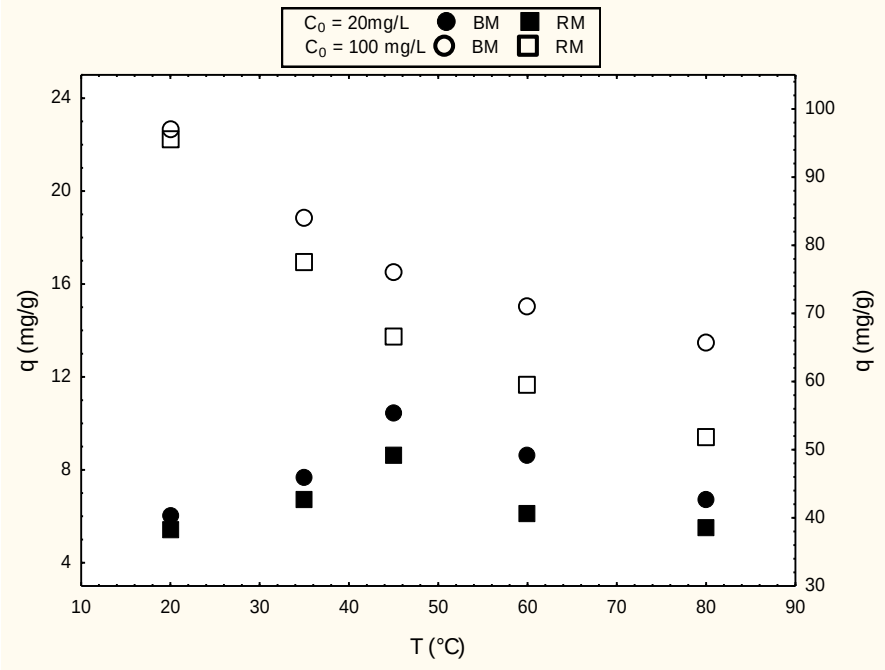



**Figure IV. 5 :** Effet de la température sur l'adsorption compétitive des colorants BM et RM, (r=1/1, $C_o$=20 mg/L, $C_0$=100 mg/L, pH=7.45, 250 tpm).

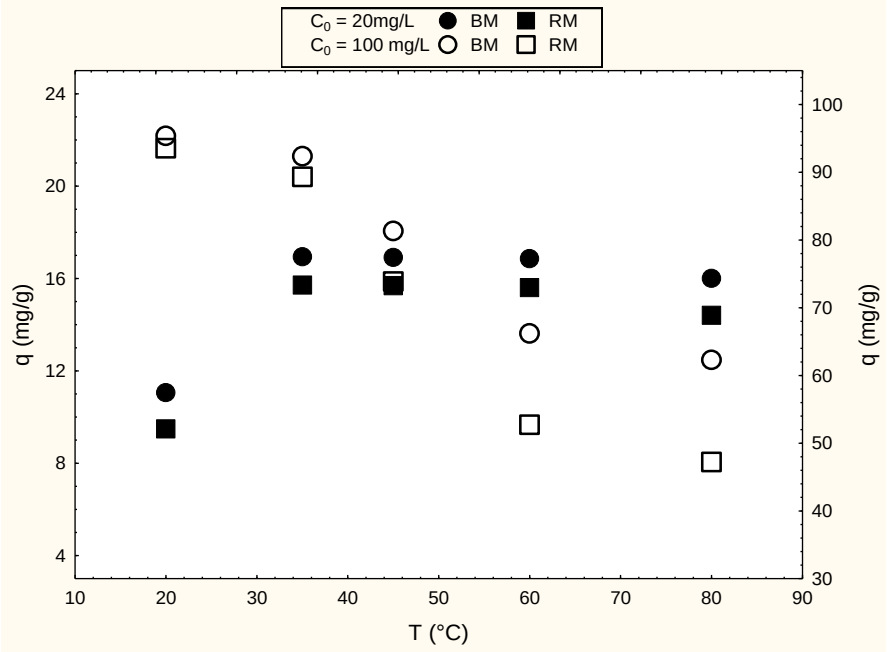



**Figure IV.6:** Effet de la température sur l'adsorption compétitive (r=1/3, $C_0$ = 20 mg/L, Co=100mg/L, pH=7.45, 250 tpm).

D'après les graphes (figures IV.5 et IV.6), Nous remarquons un effet significatif de la température sur l'adsorption des deux colorants lorsqu'ils se trouvent en mélange. L'augmentation de la température de 20°C à 35°C favorise l'augmentation de la quantité adsorbée du BM et du RM sur les fibres carbonisées pour les deux rapports RM / BM (1 et 1/3) avec une concentration initiale de 20 mg/L. Tandis qu'une augmentation de la concentration initiale de polluants rend le phénomène d'adsorption exothermique, l'augmentation de la température de 20 à 80 ° C réduirait rapidement la capacité d'adsorption des fibres de Luffa. La température donc influence directement sur les interactions électrostatique adsorbat-co-adsorbat/adsorbant, l'élévation de la température peut déstabiliser les forces physiques mises en jeu (Kuzmichov et al., 2003).

## IV.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Dans cette partie, nous avons effectué des tests d'adsorption du r = (RM/BM) en mélange binaire sur luffa carbonisée dans les conditions :

-rapport adsorbat/co-adsorbat r= RM/BM = r = 1/3.

- La concentration initiale $C_0$ = 20 à 100 mg/L.

- pH= 7, température ambiante et V= 250 tpm.

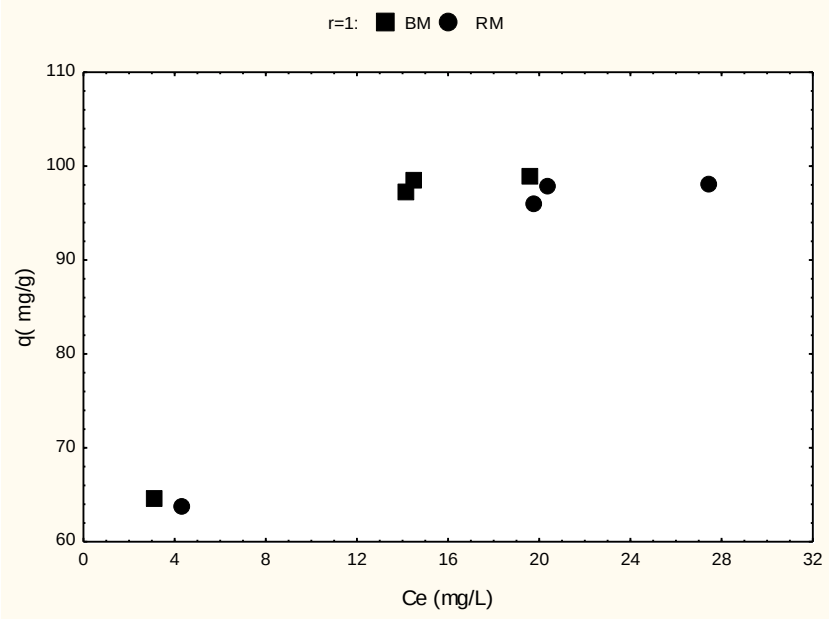



**Figure IV.7** : Les isothermes d'adsorption des colorants RM/BM en mélanges pour r=1/1

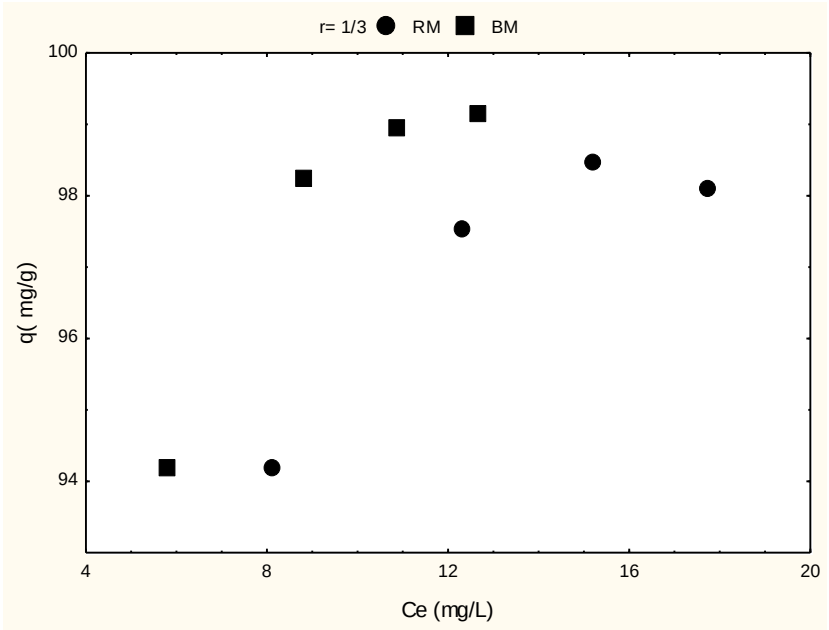



**Figure IV.8** : Isothermes d'adsorption des colorants RM/BM dans le mélange pour r=1/3

.Les figures (IV.7 et IV.8) montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et que l'isotherme correspond à un type L selon la classification de Giles et coll (Giles et al., 1974). On pourrait donc dire que les mécanismes d'adsorption n'ont pas été affectés dans les conditions de compétition et les courbes montrent

l'affinité la plus élevée de l'adsorbat pour l'adsorbant. Donc, on trouve les mêmes résultats obtenus dans le système monocomposé simples.

Les modèles de Langmuir nom modifié et étendu et de Freundlich étendu sont les plus fréquemment utilisés pour étudier les données d'équilibre de l'adsorption dans notre système.

## IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption en mélange binaire RM/BM

Dans le cas de la présence d'un deuxième colorant, en systèmes binaires, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté reste favorisée au détriment de l'autre. Certains des isothermes qui sont couramment utilisés pour décrire l'adsorption d'un seul colorant sur le biosorbant comprennent les modèles Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson qui sont utilisé dans notre travail. Étant donné que ces modèles ont été principalement développés pour les systèmes monocomposé simple, ils ne décrivent pas correctement le comportement de l'adsorption pour les systèmes binaire et complexes (Kumar et al., 2008). Des études intérieures ont donc développé d'autres modèles empiriques pour décrire l'adsorption pour ces systèmes complexes. Il s'agit notamment du modèle de Langmuir compétitif (Ofomaja et al., 2010), du modèle Competitive Hill (Sellaoui et al., 2017). Parmi ces modèles, les modèles de Langmuir non modifiéer, Langmuir et Freundlich étendu sont le plus utilisées pour tester l'adsorption en mélange, en raison de leur simplicité dans l'application et l'interprétation des données, ainsi que la détermination de la capacité d'adsorption maximale des biosorbants.

### IV.5.1.Modèle de Langmuir non modifié et étendu.

Pour un mélange des composés, les données d'équilibre expérimentales des systèmes sont difficiles à obtenir. Souvent, le moyen pratique d'estimer les équilibres d'adsorption est d'utilisé les données des isothermes des composés simples.

L'isotherme de Langmuir non modifié donné par l'équation (IV.1), avec les paramètres de Langmuir $q_{mi}$ et $K_{Li}$ sont dérivés des isothermes monocomposées simples. (Inga Hilbrandt et al., 2019)

$$q_{ei} = \frac{q_{mi}\, K_{Li}\, C_{ei}}{1+\sum_{j=1}^{N} K_{Li} C_{ei}} \qquad \text{(IV.1)}$$

L'isotherme de Langmuir étendu est aussi donner par l'équation (IV.2) avec une capacités d'adsorption maximale totale des deux composants $q_{max}$(mg /g) et les coefficients de Langmuir $K_i$ et $K_j$ des deux composants : (E.Padilla-Ortega et al., 2013)

$$q_{ei} = \frac{q_{max}\, K_i\, C_{ei}}{1+\sum_{j=1}^{N} K_i C_{ei}} \qquad \text{(IV.2)}$$

**Où**

I : est le nombre des adsorbats,

$C_{ei}$ : est la concentration d'équilibre du composant i dans la solution (mg /l),

$q_{ej}$ est la quantité adsorbé à l'équilibre du composant i (mg/g)

**Tableau IV.1** : Les paramètres des isothermes de Langmuir étendu et non modifié de l'adsorption compétitive de bleu de méthylène et rouge méthyle.

| **Langmuir non modifié** | **$q_{mi}$** | **$K_i$** | **$R^2$** | **R** | **SSE** |
|---|---|---|---|---|---|
| **BM** | 29.6370 | 5.7652 | 0.9797 | 0.9597 | 0.6506 |
| **RM** | 47.0197 | 3.0804 | 0.9650 | 0.9312 | 0.7983 |
| **Langmuir étendu** | **$q_{max}$** | **$K_i$** | **$R^2$** | **R** | **SSE** |
| **BM** | 21.2400 | 0.464 | 0.9797 | 0.9597 | 0.6506 |
| **RM** | 47.0197 | 0.949 | 0.9650 | 0.9312 | 0.7983 |

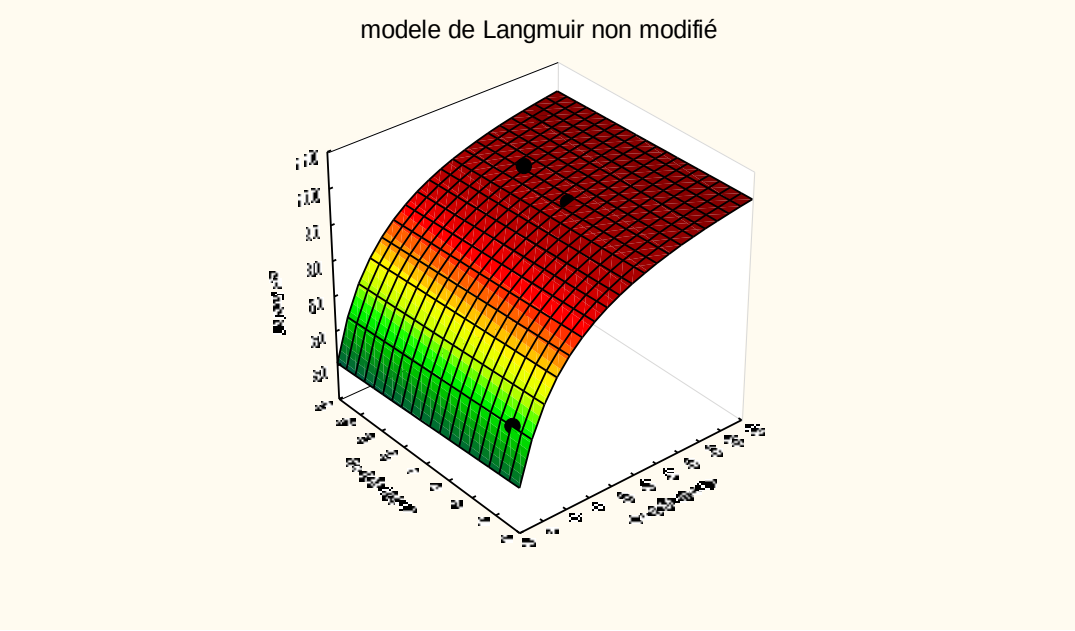



**Figure IV. 9** : Modèle de Langmuir non modifie dans l'adsorption en mélange de RM/BM sur luffa carbonisé

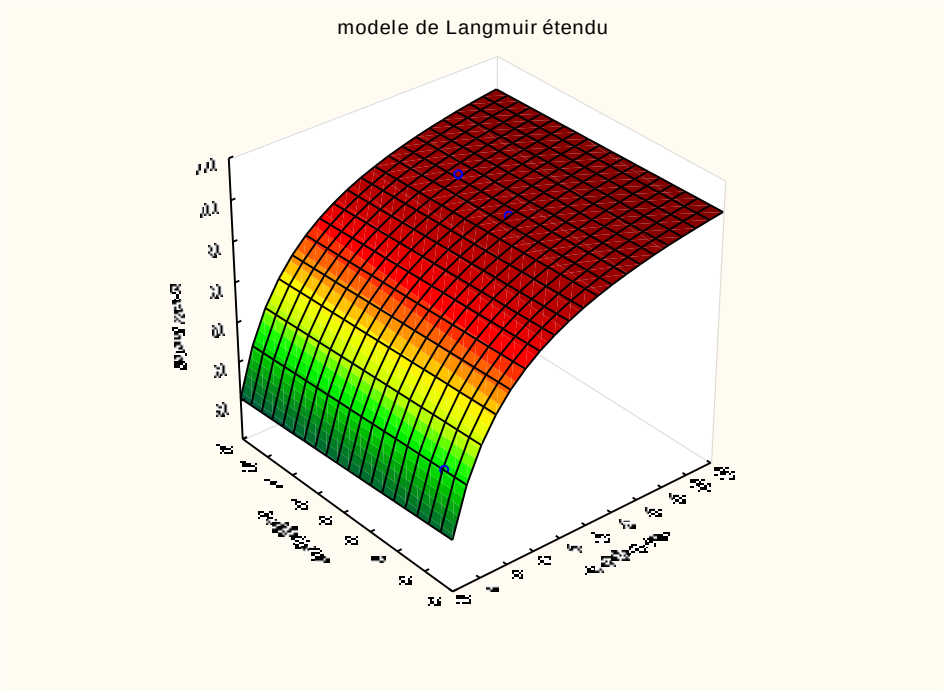



**Figure IV. 10** : Modèle de Langmuir étendu dans l'adsorption en mélange de RM/BM sur luffa carbonisé

### IV.5.2. Modèle de Freundlich étendu

Le modèle de Freundlich étendu prend la forme des équations du (IV.3 et IV.4), avec $K_{F1}$, $K_{F2}$ et $n_1$, $n_2$: sont les paramètres de Freundlich de colorant BM et RM respectivement de l'isotherme monocomposé simple et xi, yi et zi : sont les coefficients d'ajustement dans le système binaire (Noroozi et al., 2013).

$$q_{e1} = \frac{k_{F1} C_{e1}^{(n1+x1)}}{C_{e1} x_1 + y_1 C_{e2}^{z1}} \qquad \text{(IV.3)}$$

$$q_{e2} = \frac{k_{F2} C_{e2}^{(n2+x2)}}{C_{e2} x_2 + y_2 C_{e1}^{z1}} \qquad \text{(IV.4)}$$

**Tableau IV.2** : Les paramètres des isothermes de Freundlich étendu de l'adsorption compétitive de bleu méthylène et rouge méthyle.

| Freundlich étendu | $K_{fi}$ | $n_i$ | $x_i$ | $y_i$ | $z_i$ | $R^2$ | R | SSE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **BM** | 13.3866 | 0.0667 | - | - | - | 0.9552 | 0.9125 | 1.4149 |
| **RM** | 11.4542 | 0.0558 | 1.5525 | - | 1.5525 | 0.9325 | 0.8757 | 1.4438 |

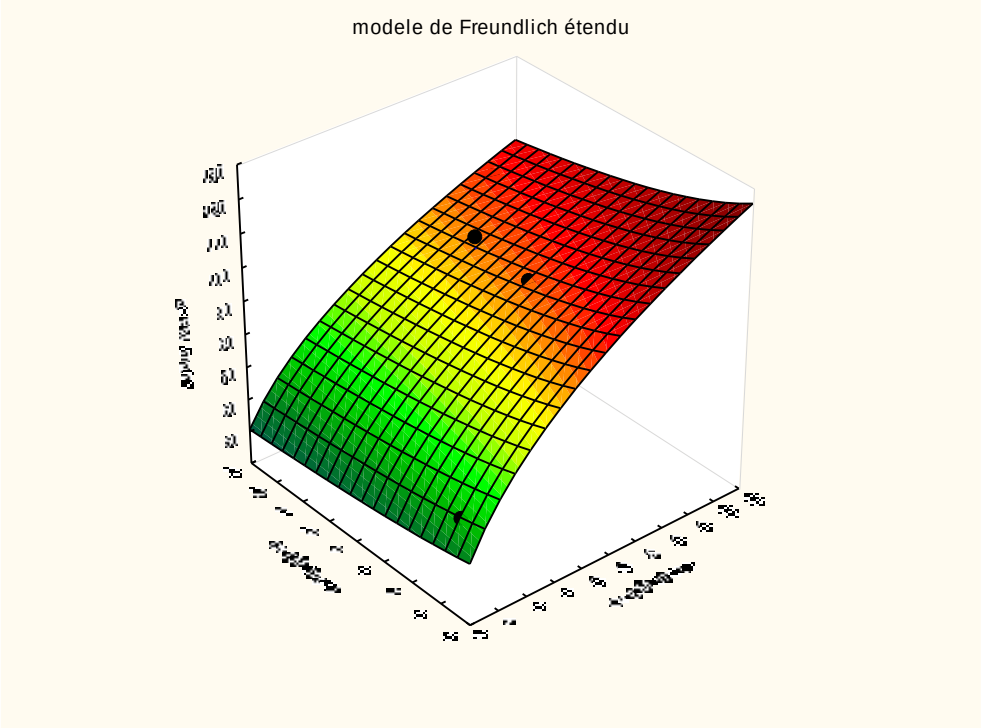



**Figure IV. 11** : Modèle de Freundlich étendu dans l'adsorption en mélange de RM/BM sur luffa carbonisé

Les constantes calculées selon les équations d'isothermes de Langmuir et Freundlich compétitive ainsi que les valeurs de $R^2$, R et SSE sont présentées dans les tableaux (IV.1 ; IV.2). Ils montrent que l'isotherme de Langmuir nom modifié et étendu donne les meilleurs ajustements et faibles erreurs pour les colorants BM et RM en compétition, avec une légère diminution de ces coefficients d'ajustement. Donc comme l'adsorption monocomposé, l'adsorption compétitive est limitée à une couverture monocouche et la surface est relativement homogène. Ainsi, RM présente des capacités d'absorption supérieures à BM, probablement, due à la différence de poids moléculaire des colorants BM er RM.

## IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption en mélange binaire RM/BM

Les constants de vitesse, les quantités adsorbés et les coefficients de corrélation de la cinétique d'adsorption compétitive de bleu de méthylène et rouge méthyle sont déduits de la linéarisation des modèles cinétiques de second ordre et de premier ordre, ils sont représentés sur les figures (IV.12, IV.13) et tableaux (IV.3, IV.4) respectivement.

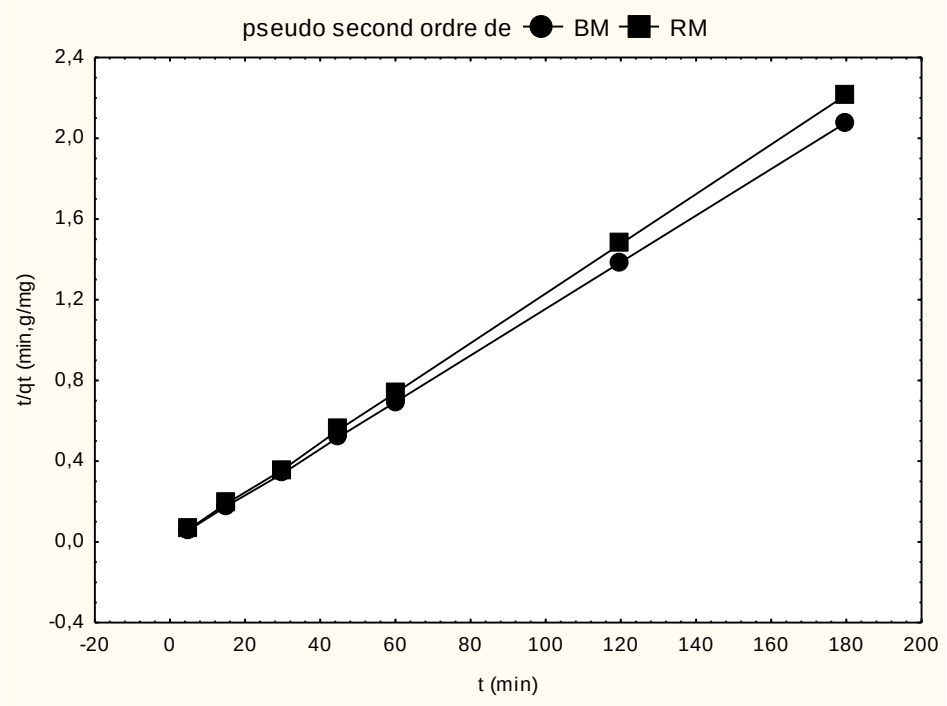



**Figure IV. 12** : Modèle cinétique de pseudo-second ordre de bleu de méthylène et rouge méthyle en mélange sur luffa carbonisé ($C_0$ =100 mg/l, r=1/1)

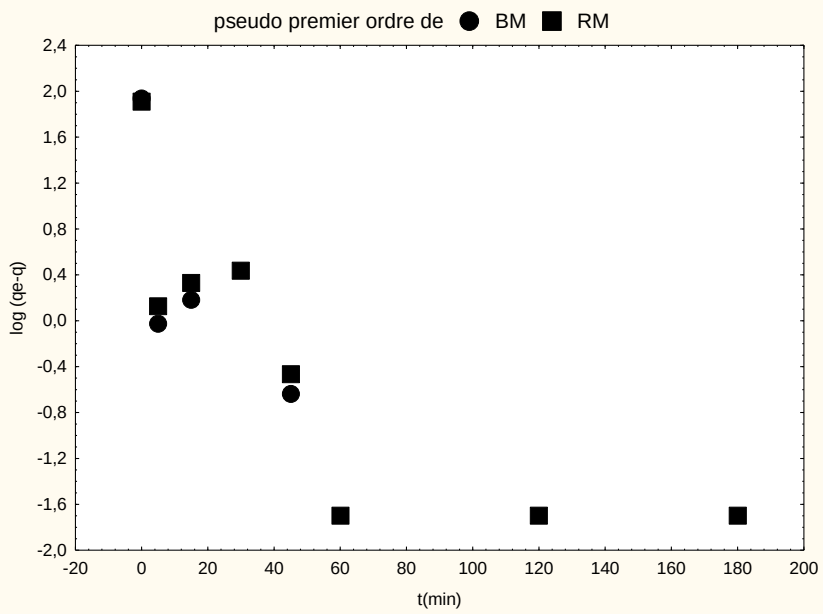



**Figure IV. 13** : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre de bleu de méthylène et rouge méthyle en mélange sur luffa carbonisé ($C_0$ =100 mg/L, r=1/1)

**Tableau IV.3** : Les paramètres cinétiques de l'adsorption compétitive de bleu de méthylène et rouge méthyle sur luffa carbonisé.

| | **Pseudo-second ordre** | **Pseudo premier ordre** |
|---|---|---|
| **BM** | $K_2$= 178.1436 g/mg.min<br>$q_e$=86.60000 mg/g<br>$R^2$=0.9999<br>ARED=0.7682<br>R=0.9999 | $q_e$= 0.7745 mg/g<br>$K_1$= -<br>$R^2$ = 0.7151<br>ARED =40.9925<br>R=55.51 |
| **RM** | $K_2$=167.0490 g/mg.min<br>$q_e$=81.2400 mg/g<br>$R^2$=0.99999<br>ARED=1.1461<br>R=0.9999 | $K_1$=0.0147 $min^{-1}$<br>$q_e$=1.5867 mg/g<br>$R^2$=0.7550<br>ARED=57.9837<br>R=57.01 |

Les résultats les plus cohérents de la modélisation de la cinétique d'adsorption (tableau IV.3) concernent la bonne adéquation du modèle de pseudo-second ordre ($R^2$ ~ 1). Cette constatation est confirmée par de faibles valeurs d'erreurs statistiques ainsi que par la bonne corrélation ($R^2$ = 0,998) entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle.

## IV.7. Comparaison des capacités maximale d'adsorption des colorants BM et RM.

Les capacités maximales d'adsorption ($q_{max}$) pour le bleu de méthylène et le rouge méthyle sur d'autres adsorbants brute ou modifiés préparés dans différentes conditions, rapportée dans la littérature, sont présentées dans le tableau (IV.4). On peut voir que la valeur $q_{max}$ varie considérablement pour différents adsorbants et que, par comparaison, notre adsorbant luffa carbonisé présente une bonne capacité à adsorber les colorants bleu de méthylène et rouge méthyle en système monocomposés simples et en mélange binaire. D'autre part, d'après les résultats des chercheurs, la Luffa cylindrica utilisée sans aucun traitement a une capacité d'adsorption faible par rapport au luffa traité notamment la luffa carbonisée préparé dans ce travail. Par conséquent, le bisorbant luffa carbonisé semble être concurrentielle par rapport à d'autres adsorbants utilisés au traitement des colorants textile, et peut être appliqué avec d'autres type d'effluents industriels.

**Tableau IV.4** : Capacité d'adsorption des différents adsorbants utilisés dans l'élimination des colorants bleu de méthylène et rouge méthyle dans les effluents industriels.

| **Adsorbants** | **Adsorbats** | **$q_{max}$ (mg/g)** | **Références** |
|---|---|---|---|
| Luffa carbonisée (adsorption competitive) | BM (100 mg/L) | 98.90 | Notre étude |
| | RM (100 mg/L) | 90.23 | Notre étude |
| Luffa cylindrica activé par NaOH(0,1 M) | BM | 49 | Demir et al., 2008 |
| Luffa cylindrica brute | BM | 83,44 | Lopez et al., 2010 |
| Luffa brute | BM | 33.7 | Jun-xia et al., 2013 |
| et modifiée (adsorption compétitive) | BM | 85,5 | |
| Luffa brute | BM (300mg/L) | 49.46 | Boudechiche et al., 2016) |
| Vase brute et | RM (100mg/l) | 8.45 | Ouadjenia, 2015 |
| Argile Zahana | RM (100mg/L) | 18.92 | |
| Nanoparticules magnétiques Fe3O4 revêtues de SiO2 | RM (100mg/L) | 49.50 | Masoud et al., 2014 |
| Coquille de noix | BM (100 mg/L) | 53.6 | Mingyu et al., 2019 |
| Zéolite modifiée | RM (200 mg/L) | 10.1 | Ioannou et al., 2013 |
| | BM (200 mg/L) | 83 | |
| Charbon actif | BM (200mg/L) | 194.17 | Guanyu Ding et al., 2016 |
| | RM (150 mg/L) | 97.85 | |

# *Chapitre V*

# *Etude de l'adsorption dynamique des colorants*

## V.Adsorption des colorants en mode contenu

Cependant dans les industries de traitements des eaux usées, les réacteurs en contenus sont les plus utilisés pour éliminer les effluents. Dans cette partie, nous sommes intéressés à étudier l'aptitude d'une colonne contenant un lit fixe de AC à adsorber de manière reproductible notre polluants. Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres physico-chimiques notamment, la concentration en adsorbat, la hauteur de lit et le débit d'alimentation sur l'adsorption dynamique en réacteur continu du bleu de méthylène et rouge méthyle fondé sur la courbe de percé. Cette courbe exprime l'évolution de la concentration du polluant à éliminer en sortie de la colonne en fonction du temps.

Nous avons appliqué la méthode expérimentale de la zone de transfert de masse (ZTM) pour décrire l'adsorption du polluant choisis à travers le lit de luffa carbonisée, c'est une méthode facile à réaliser et s'approche de la réalité. Ce concept a été développé par Michaels (Michaels, 1952) pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis (Lukchis, 1973) pour l'adsorption.

### V.1. Influence de la hauteur du lit sur la courbe de percée

L'efficacité de décoloration d'une solution dans une colonne de lit fixe dépend fortement de la quantité de biosorbant installer dans la colonne.

Afin d'étudier l'effet de la hauteur de la colonne sur l'adsorption de BM et RM sur AC, nous avons suivez la capacité d'adsorption de la colonne à lit fixe avec des hauteurs de lit variant de 2, 5 et 8cm en utilisant une vitesse d'alimentation de 5 ml/min et une concentration initiale de colorant $C_0$ = 100 mg/L. Les courbes de percées ($C/C_0$ en fonction du temps) correspondantes sont illustrées dans les figures (V.1 ; V.2).

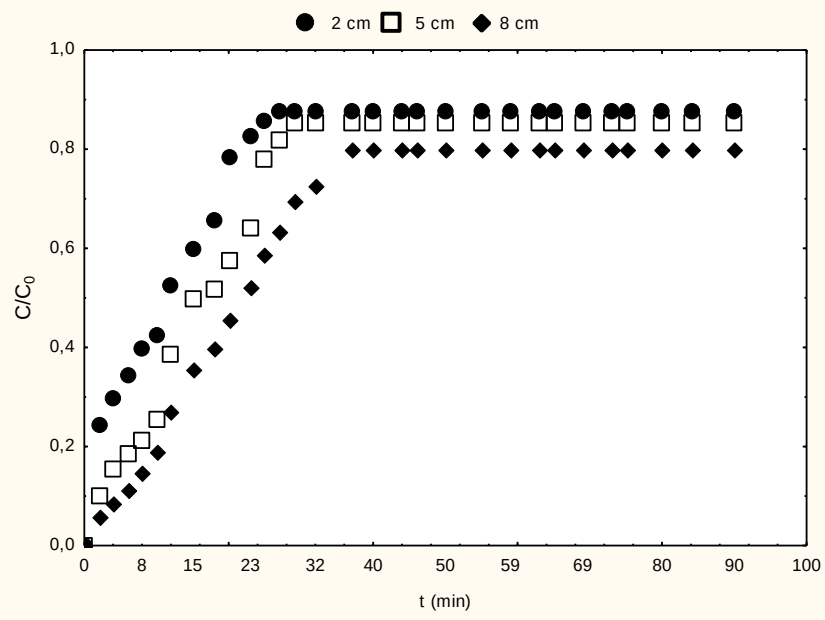



**Figure V.1:** Influence de la hauteur du lit d'adsorbant sur la courbe de percée (BM/CA) (pH=7,45, $C_o$=100 mg/l, T=22°C, Q=5ml/min)

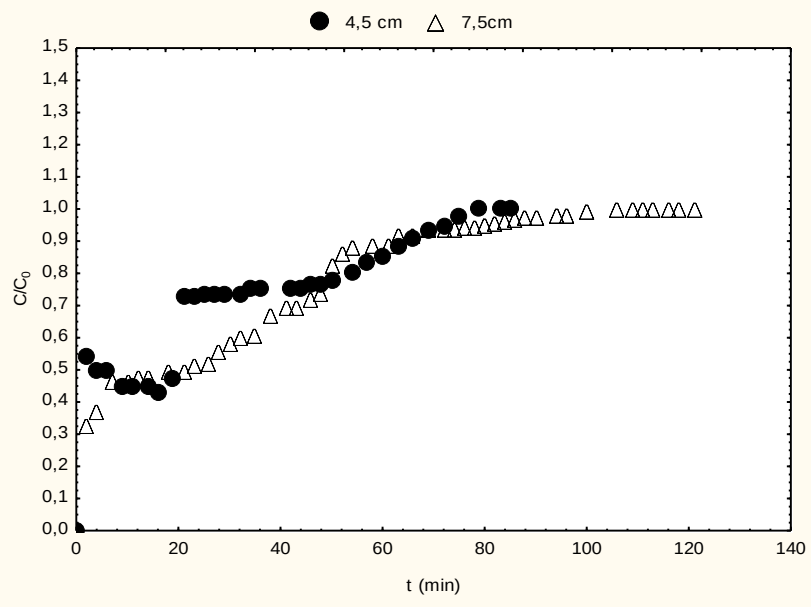



**Figure V.2:** Influence de la hauteur du lit d'adsorbant sur la courbe de percée (RM/AC) (pH=7,45, $C_o$=100 mg/l, T=22°C, Q=5ml/min)

Le temps de percée varie en fonction de la hauteur du lit. Nous obtenons des courbes de percée plus rapides avec une diminution de la hauteur du lit ainsi que le temps de saturation

diminue de 37 à 27 min pour le BM et 54 à 40 min pour le RM lorsque la hauteur de lit diminue de 8 à 2cm pour le BM et de 7.5 à 4.5cm pour le RM.

L'examen de courbe dans la figure (V.1) a permis de tirer que pour une hauteur de 8 cm, la saturation de CA est plus lente par rapport la hauteur de 5cm et 2cm, Ceci explique que l'augmentation de la hauteur du lit procure une augmentation de volume de sortie de la solution BM en raison de l'augmentation de la surface d'adsorbant ce qui fournit plus des sites actifs et grande surface d'échange entre la solution à traiter de BM et l'adsorbant. Des résultats similaires ont été obtenu par Verma (Verma et al., 2014).

Les courbes de percée dans la figure (V.2) montrent une proportionnalité entre la hauteur de lit et temps de percée avec un temps de percée relativement long comparativement avec le système BM/AC

### V.1.1. Modélisation de l'adsorption continue à différentes hauteurs

#### V.1.1.1. Quantité éliminée de produit au point de percée

La capacité expérimentale maximale de colorant adsorbé (mg/g), pour une concentration d'alimentation d'effluent, une hauteur et un débit donnés, peut être calculée à partir de courbe de percée en utilisant l'équation (V.1). Elle exprime le rapport entre la masse totale de l'adsorbat adsorbée (mg) et la masse de l'adsorbant (g). Ou la quantité d'adsorbat adsorbée sur le lit fixe est calculée à partir de la surface (S) au-dessus de la courbe de percée multipliée par le débit d'alimentation suivent l'équation (V.2) (Hanbali et al., 2014).

$$q_{max} = \frac{q_{totale}}{m} \quad \textbf{(V.1)}$$

$$q_{totale} = \frac{QS}{1000} = \frac{Q}{1000}\int_{t=0}^{t=t_{totale}} C_{ads}\,dt \quad \textbf{(V.2)}$$

#### V.1.1.2. Modèle de thomas

L'application de l'équation linéaire de modèle de Thomas, décrit dans la partie bibliographique, on traçant la variation de Ln (($C_0$/ C) -1) en fonction de (t), nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle. Les courbes des deux colorants BM et RM sont présentées dans les figures (V.3, V.4) ci-dessous.

Le modèle de Thomas donne un bon ajustement des données expérimentales, à tous les hauteurs choisis pour le BM et le RM, avec des coefficients de corrélation satisfaisantes supérieurs à 0,70 (tableau V.1). Nous constatons pour les deux colorants, que l'augmentation

de la hauteur du lit fait augmenter la capacité d'adsorption et la diminue la constante d'adsorption $K_{th}$.

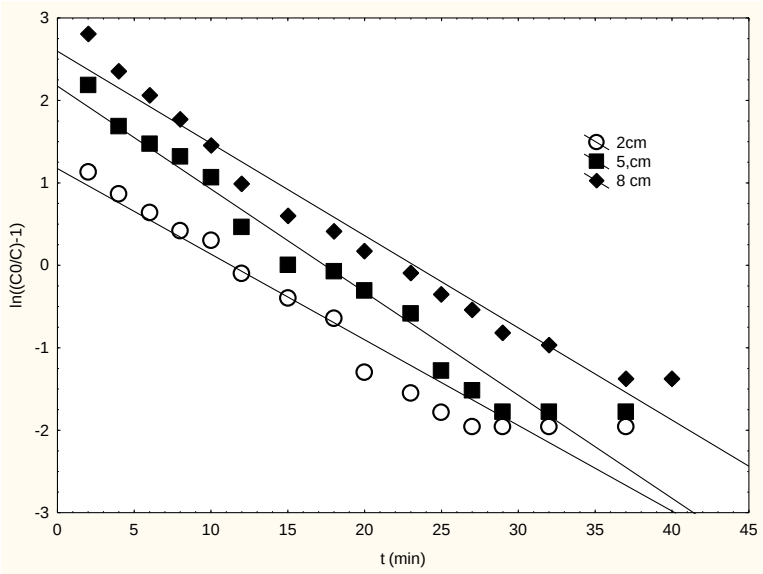



**Figure V.3 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de la courbe de percées relatives à l'influence de la hauteur de lit pour le BM

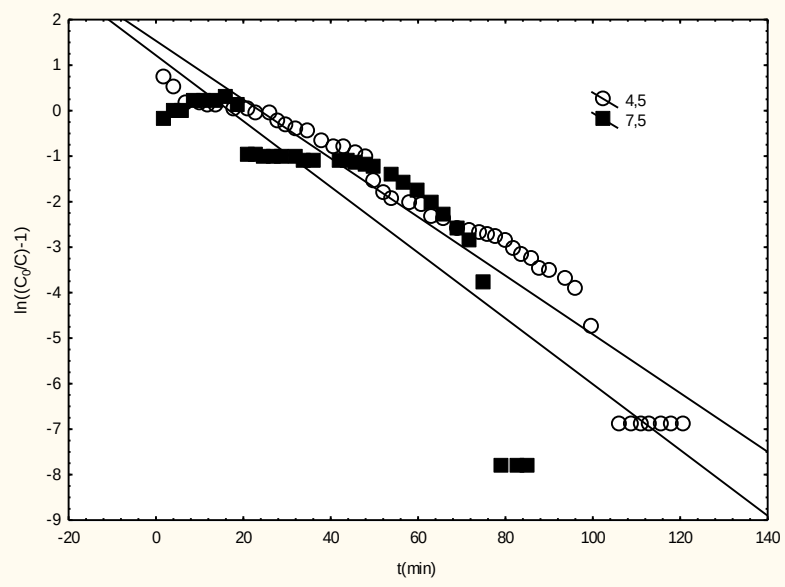



**Figure V.4 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de la courbe de percées relatives à l'influence de la hauteur de lit pour le RM

**Tableau V.1** : Paramètres expérimentaux des courbes de percée et paramètres caractéristiques du modèle de Thomas à différents hauteurs.

| Paramètres / Hauteur (cm) | Valeurs expérimentales | Paramètres du modèle de Thomas | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $q_{exp}$(mg/g) | $q_0$ (mg/g) | $K_{th}$ (L/mg.min) | $R^2$ | ARED |
| **BM** | | | | | |
| 2 | 0.3625 | 0.9353 | 0.3630 | 0.716 | 46.655 |
| 5 | 0.5365 | 0.9323 | 0.3522 | 0.787 | 46.366 |
| 8 | 0.8888 | 2.0114 | 0.3190 | 0.782 | 51.346 |
| **RM** | | | | | |
| 4.5 | 0.1308 | 0.7228 | 0.9972 | nd | 482.668 |
| 7.5 | 0.408 | 2.6919 | 0.873 | 0.797 | 166.353 |

## V.2. Influence de la concentration initiale des colorants sur la courbe de percée

Les courbes de percées obtenues à deux différentes concentrations initiales 50 et 100 mg/L, tout en maintenant constantes la vitesse d'alimentation (5 ml/min) et la hauteur du lit (5cm), sont montrées sur les figures (V.5 et 6).

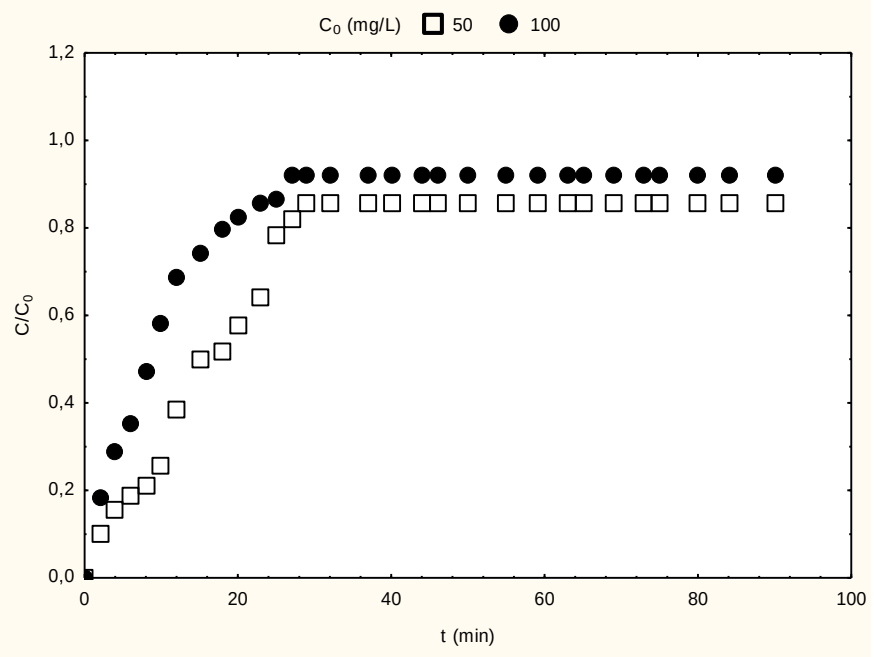



**Figure V.5:** Influence de la concentration initiale du BM sur la courbe de percée (H=5, T=25°C, Q=5ml/min)

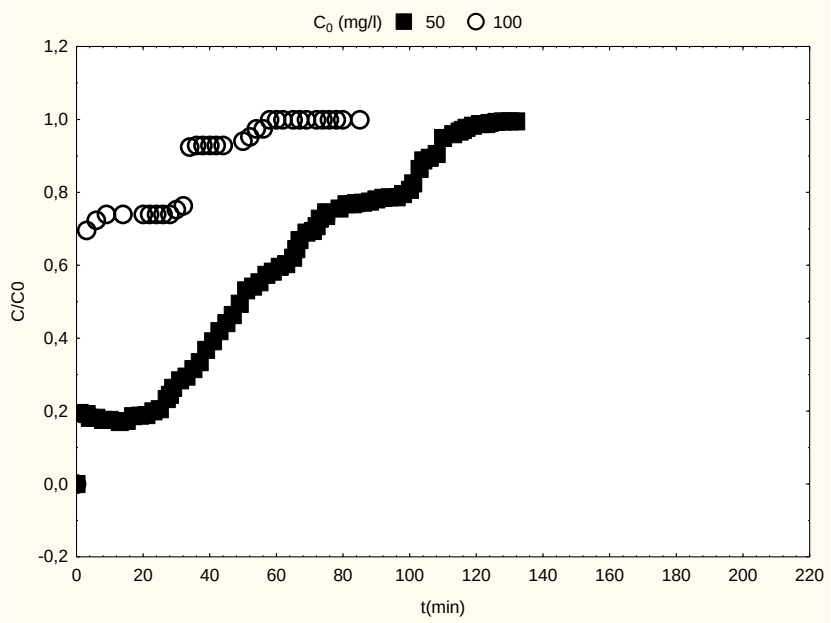



**Figure V.6:** Influence de la concentration initiale du RM sur la courbe de percée (H=5, T°= ambiante, Q=5ml/min)

D'après les figures (V.5 et 6) pour une hauteur de lit donnée, nous remarquons que l'augmentation de la concentration initiale du colorant accélère la saturation du lit d'adsorbant donc le taux d'adsorption des deux colorants BM et RM par la luffa carbonisée augmente. Les courbes de la concentration réduite en BM sont très proches. Cependant, pour le RM pour une concentration initiale de 50mg/L, la saturation du lit est lente par rapport une concentration initiale de 100mg/L qui traduit l'écart important observé entre les deux courbes. Des mêmes résultats ont été obtenus par Jaime Lo´pez-Cervantes et al pour l'élimination du colorant azoïque textile Blue Direct 71 sur colonne à lit fixe de chitosane/ glutaraldéhyde (J. Lo´pez-Cervantes et al., 2018).

### V.2.1. Modélisation de l'adsorption continue à différentes concentrations initiales

Les valeurs estimées des paramètres de Thomas, des coefficients de corrélations ($R^2$) et l'écart relatif moyen ARED sont présentés dans le tableau (V.2). Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale entraine une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la constante $K_{th}$ avec des coefficients de corrélations importants ($R^2$ > 0.80). Donc le modèle de Thomas décrit bien la totalité des courbes de percée du BM et RM sur la luffa carbonisée AC.

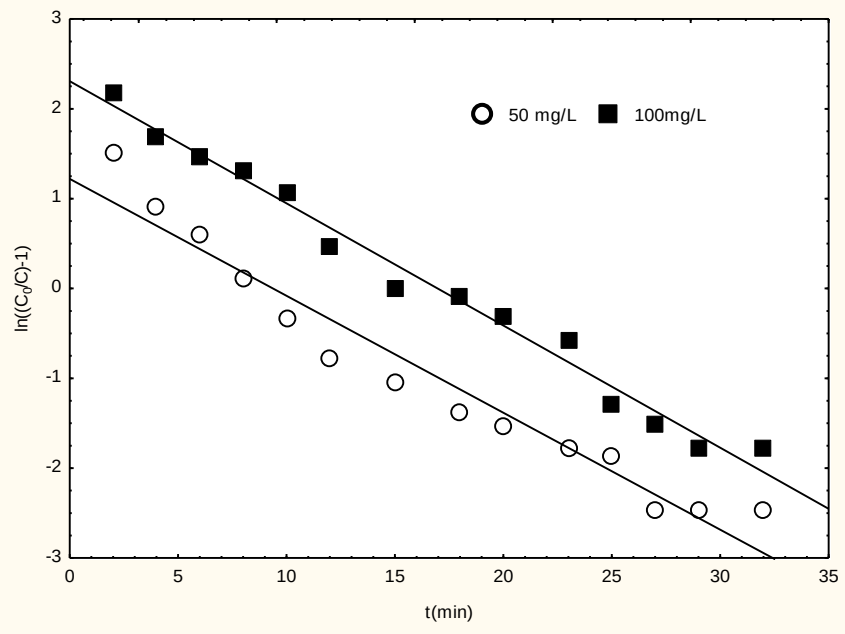



**Figure V.8 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence de la concentration initiales pour BM/AC

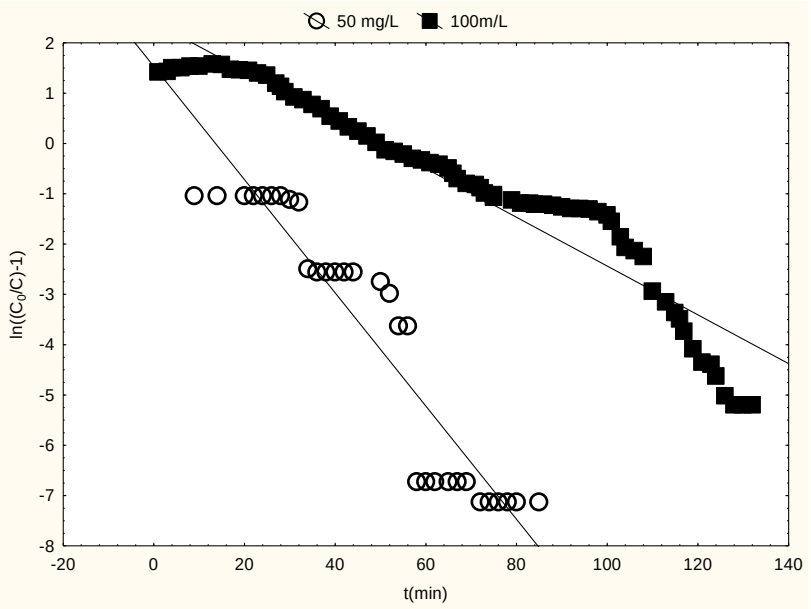



**Figure V.7 :** Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence de la concentration pour RM/AC

**Tableau V.2 :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée et paramètres caractéristiques du modèle de Thomas à différents concentrations initiales des colorants.

| Paramètres / $C_0$ (mg/L) | Valeurs expérimentales | Paramètres de modèle de Thomas | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $q_{exp}$(mg/g) | $q_0$(mg/g) | $K_{th}$(L/mgmin) | $R^2$ | ARED |
| **BM** | | | | | |
| 50 | 0.1145 | 0.5134 | 0.9315 | 0.625 | 47.933 |
| 100 | 0.464 | 1.5227 | 0.3522 | 0.787 | 46.363 |
| **RM** | | | | | |
| 50 | 0.72 | 0.3239 | 1.4315 | 0.823 | 33.571 |
| 100 | 3.548 | 5.9404 | 0.4436 | 0.939 | 8.833 |

## V.3. Influence du débit d'alimentation

Le débit est un paramètre très important dans l'étude de la performance de l'adsorption dynamique et le traitement des eaux industrielle. Pour cette expérience nous avons utilisé trois débits volumiques d'alimentation (2.5, 5.08 et 8 mL/min) pour une concentration initiale de 100 mg/L, une hauteur fixe et une masse de 3 g d'adsorbant. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (V.9 et 10) pour les deux colorants BM et RM respectivement.

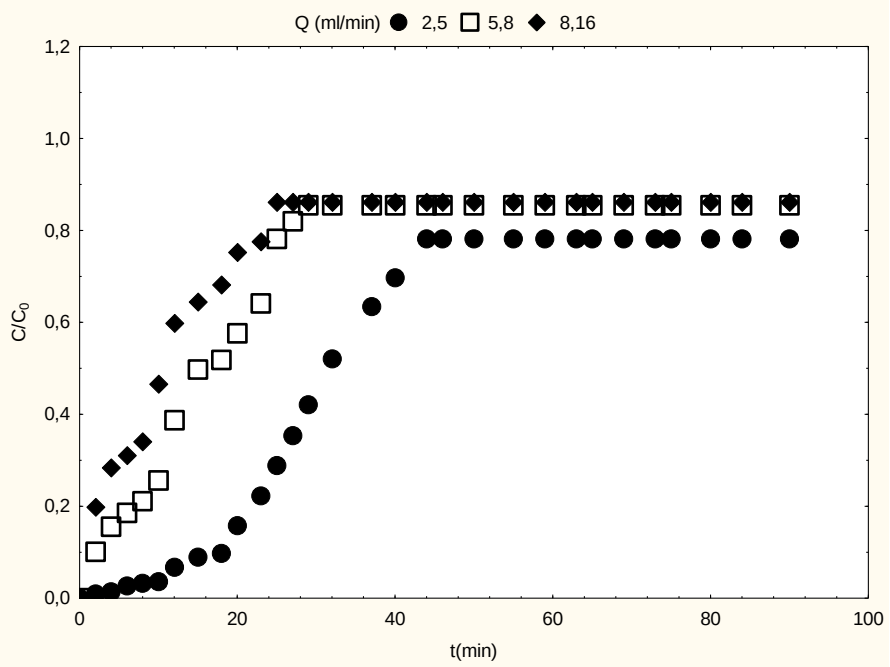



**Figure V.9** : Influence des débits d'alimentation du système BM/AC sur les courbes de percée (pH =7,45, Co=100mg/L, T=25°C, H=5cm)

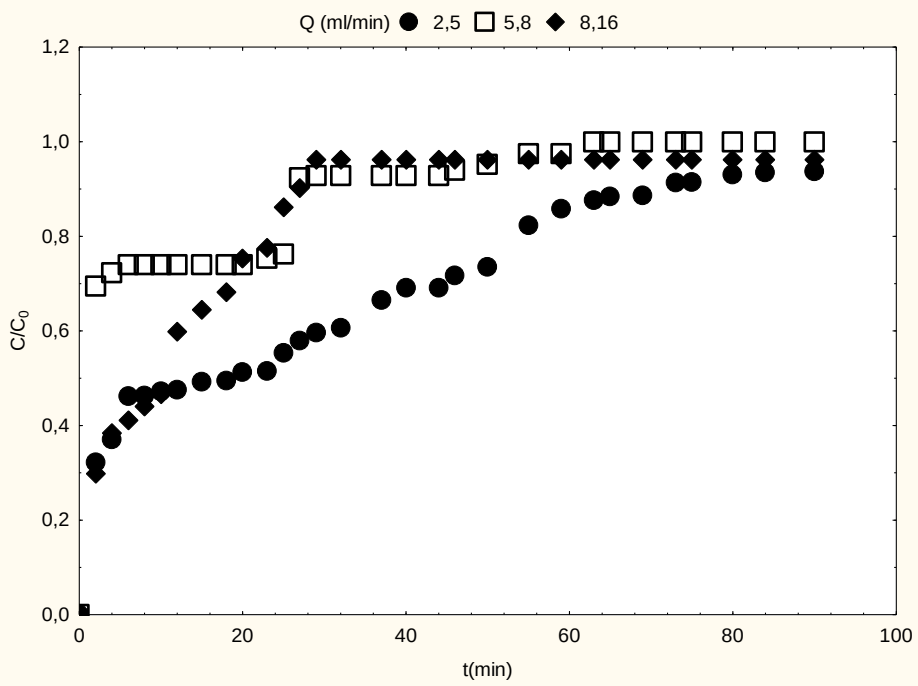



**Figure V.10** : Influence des débits d'alimentation du système RM/AC sur la courbe de percée (pH=7,45, $C_0$=100mg/l, T=25°C, H=5cm)

D'après les figures (V.9 et 10), nous remarquons que pour une hauteur de lit donnée, l'efficacité d'adsorption du BM et RM par luffa carbonisée augmente avec la diminution du débit. L'augmentation du débit de 2.5 à 8 ml/min entraîne une diminution de temps de passage de la colonne de 44 à 25 min pour le BM et de 90 à 29 min pour le RM, un accroissement important de la vitesse de déplacement du polluant qui n'aura pas le temps suffisant pour leur fixation sur l'adsorbat.

Contrairement à des faibles débits d'alimentation les molécules de colorants bleu de méthylène et rouge méthyle ont un temps de passage suffisant pour ce pénètre dans l'adsorbant ce qui correspond à une augmentation de vitesse d'échange, en peut dire qu'une augmentation de débit, cause une réduction de temps de percée et diminution de rétention des polluants.

### V.3.1. Modélisation de l'adsorption continue à différents débits d'alimentation

Les paramètres de modélisation ainsi que les résultats sont rassemblés dans le tableau (V.3). Les valeurs de la quantité adsorbée sous différentes conditions montrent que l'augmentation du débit d'alimentation augmente légèrement la capacité d'adsorption des deux colorants sur AC et augmente la constante d'adsorption ($K_{th}$). Ces résultats montrent que le modèle de Thomas n'est pas représentatif de ce cas.

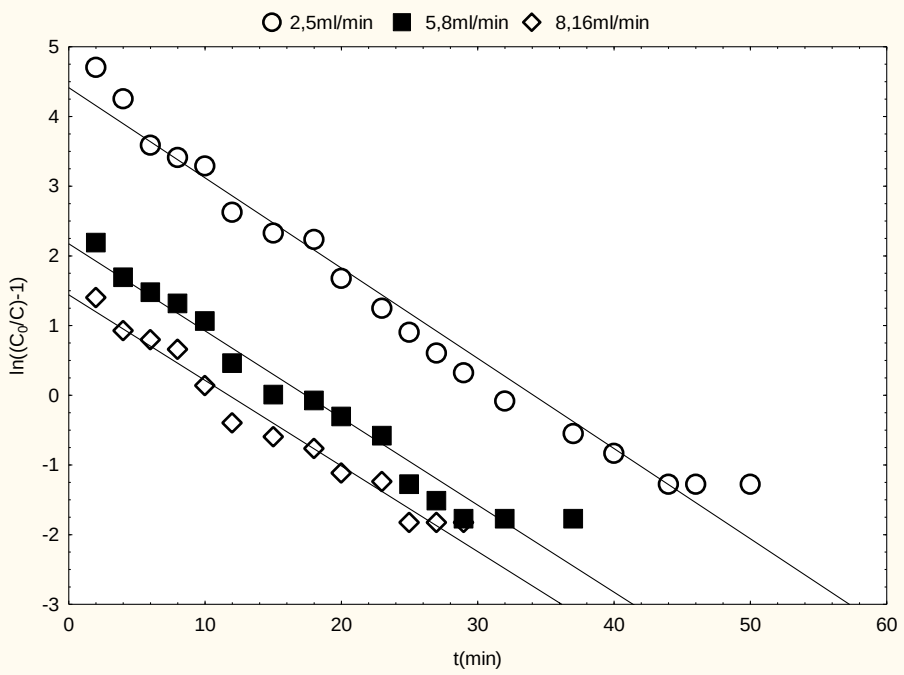



**Figure V.11** : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de la courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation pour le système BM/AC

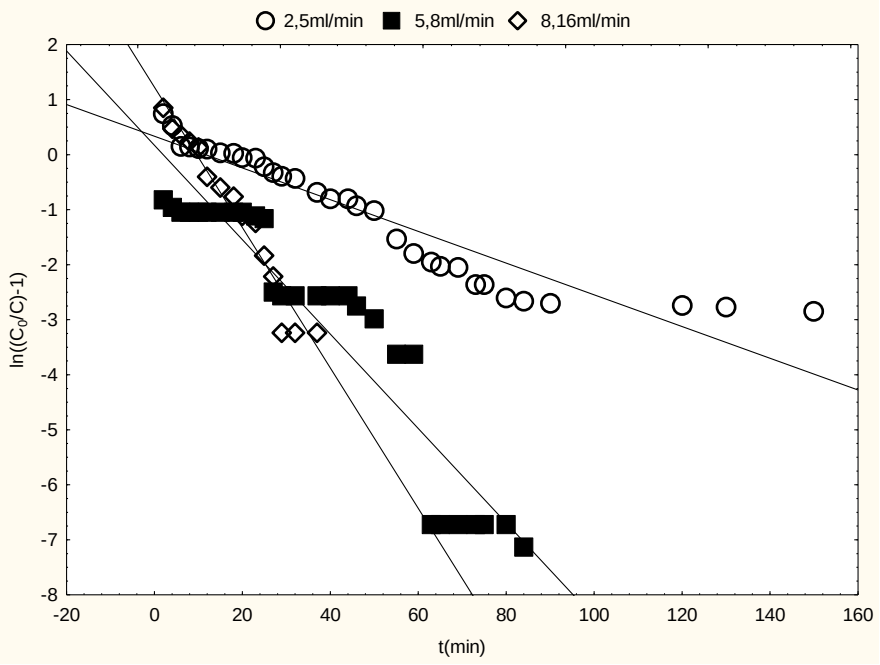



**Figure V.12** : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de la courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation pour le système RM/AC

En comparant la quantité d'adsorption en système batch et en système continue, les valeurs en système batch sont généralement plus grandes que celles en colonne. Le temps de

saturation de la matière adsorbante est très court ce qui provoque une adsorption moins importante en comparaison avec l'adsorption en système batch.

Dans notre étude le modèle de Thomas ne fournit pas une très bonne corrélation dans la prédiction de la courbe de percée. Ceci est traduit par l'écart trouvé entre les valeurs de la capacité d'adsorption obtenues expérimentalement et les valeurs calculées théoriquement par ce modèle. Donc le modèle de Thomas reste limiter par certaines conditions de transfert de masse à l'interface, ce qui a été confirmé par Aksu et Go¨nen dans l'adsorption de phenol sur un lit fixe de boue activée (Aksu et Go¨nen, 2004).

**Tableau V.3** : Paramètres expérimentaux des courbes de percée et paramètres caractéristiques du modèle de Thomas à différents débits d'alimentation.

| **Paramètres** / **Débit (ml/min)** | **Valeurs expérimentales** | **Paramètres de modèle de Thomas** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **$q_{exp}$ (mg/g)** | **$q_0$(mg/g)** | **$K_{th}$(L/mgmin)** | **$R^2$** | **ARED** |
| **BM** | | | | | |
| 2.5 | 0.7733 | 2.4626 | 0.3432 | 0.657 | 56.638 |
| 5.08 | 0.854 | 2.5784 | 23.2062 | 0.787 | 46.366 |
| 8.16 | 1.2542 | 3.7172 | 33.4554 | 0.669 | 48.878 |
| **RM** | | | | | |
| 2.5 | 0.4257 | 1.3839 | 0.2554 | 0.907 | 44.175 |
| 5.08 | 0.4578 | 1.7920 | 0.5071 | 0.855 | 22.958 |
| 8.16 | 1.2547 | 3.3110 | 0.5686 | nd | 44.235 |

# *Conclusion générale*

## CONCLUSION GENERALE

L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Une fois ces eaux utilisées puis rejetées dans le milieu aquatique, ils provoquent des altérations à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. Dans ce contexte, le luffa cylindrica est l'un des produits naturels récemment utilisés dans l'élimination de ce type de polluants des eaux usées industriels.

Cette recherche avait pour objectif principal d'évaluer la possibilité de valoriser les fibres du luffa cylindrica en l'activant afin d'obtenir un carbone activé pour la rétention de deux colorants l'un cationique « bleu de méthylène » et l'autres azoique (anionique) « le Rouge méthyle » fréquemment utilisé dans la teinturerie des textiles en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires « adsorption compétitive ». Nous avons choisi de préparer deux types de carbones activés à base de luffa par une activation chimique,le premier en présence d'un mélange d'acide phosphorique et chlorure de zinc et le deuxième par l'acide nitrique puis par activation physique(thermique).

Les caractérisations texturale et chimique ont montré que le carbone préparé par la première méthode présente des propriétés bien distinctes. L'acide phosphorique présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture mésoporeuse et microporeuse. Ce mode d'activation thermo- chimique du luffa cylindrica en présence d'acide phosphorique permet la diminution des teneurs d'oxygène et d'azote des charbons préparés, l'obtention d'une surface spécifique élevée de 918 $m^2/g$ et l'obtention de luffa carbonisé possédant une chimie de surface plus ou moins neutre (pH = 6,5) en raison de la faible teneur en groupes carboxyliques et phénoliques et une forte teneur en groupes carbonyles. De façon générale la caractérisation chimique des carbones activés préparé a montré une neutralité de la surface.

Les résultats obtenus indiquent que les cinétiques d'adsorption batch de BM et RM sont plus rapide pour toutes les concentrations étudiées avec des temps de contact très courts de l'ordre de 60 min.

En systèmes monocomposés simples, l'étude de l'influence de certains paramètres tel que : pH, température, concentration initiale des adsorbats et de l'adsorbant, a montré que les meilleurs rendements sont obtenus à pH=7 avec des taux de rétention élevés, de 191.2 mg/g et 195.4 mg/g pour BM et RM respectivement pour la luffa carbonisée(AC) et 20.81 mg/g et 16.9 mg/g pour le BM et RM respectivement pour la luffa brute pour des concentrations initiales de 200 mg/L.

Les résultats des cinétiques pour les systèmes monocomposés étudiés, montre que le modèle cinétique de second ordre représente bien le processus et que la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante.

De plus, le modèle de Langmuir et Langmuir-Freundlich s'avèrent les plus adéquats pour représenter l'adsorption des molécules de BM et RM sur la luffa carbonisée.

La température a un effet non négligeable sur le rendement d'élimination des colorants. En effet, l'étude thermodynamique à montrer ça avec ; des valeurs positifs de l'enthalpie qui démontrent l'endothermicité du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs montrent la spontanéité du processus. Par ailleurs, les valeurs positives de l'entropie trouvées pour les deux colorants reflètent l'affinité vers le désordre dans les systèmes étudiés.

En systèmes binaires (mélange RM et BM), le temps de pseudo équilibre semble être amélioré avec des valeurs de l'ordre de 20 à 40 min. Les résultats expérimentaux del'adsorption compétitive révèlent, pour l'ensemble des conditions utilisées (rapport Massique adsorbat/co-adsorbat, concentration initiale du colorant $C_0$), les phénomènes suivants:

- ✓ L'adsorption de RM a été améliorée grâce à la présence des molécules de BM dans le mélange. Nous avons constaté, en effet la quantité adsorbée de chaque colorant dans la solution à l'équilibre :

❖ Pour r=1, $C_0$ = 100 mg/L q= 86.6 mg/g et q=81.24 mg/g pour le BM et RM respectivement.

❖ Pour r=1/3, $C_0$= 100 mg/L q= 87.14 mg/g et q= 82 mg/g pour BM et RM respectivement.

- ✓ L'adsorption de BM reste la plus préférentielle.
- ✓ La température ambiante reste l'optimale pour favoriser l'adsorption du mélange de colorants bleu de méthylène et rouge méthyle sur luffa carbonisé.
- ✓ Les modèles de Langmuir étendu et Langmuir non modifié représentent l'équilibre d'adsorption de mélange des colorants bleu de méthylène et rouge méthyle.

En système continu ou dynamique l'adsorption du bleu de méthylène et rouge méthyle sur la luffa carbonisée, nous a permet de tirer les résultats suivants :

- ✓ A une hauteur de lit donnée, le taux d'adsorption des colorants par laluffa carbonisée augmente avec la diminution du débit.
- ✓ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la hauteur de lit

En conclusion, l'ensemble de ces résultats montre, une fois de plus, que l'utilisation de la luffa carbonisée offre un grand potentiel pour décontaminer les eaux colorées.

Ce travail est loin d'être terminé. Nous proposons qu'il soit approfondir en effectuant les travaux suivants:

- ✓ Essais d'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques dans des mélanges binaires puis tertiaire sur notre support.
- ✓ Essais de la régénération (thermiques et/ou par solvants) du support luffa carbonisé après usage.

# *Références bibliographiques*

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Abd Elhafez S.E., HamadH.A., Zaatout A.A., Malash g. M.**, (2016), Management of agricultural waste for removal of heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection, and techno-economic analysis, Environ. Sci. Pollut. Res., 24(2):1397-1415.

**Ahmed S.M., El-Dib F.I., El-Gendy N., Sayed W.M., El-Khodary M.,** (2016)., A kinetic study for the removal ofanionic sulphonated dye from aqueous solution using nano-polyaniline and Baker's yeast, Arab. J. Chem., 9, S1721–S1728.

**Aksu Z., Gonen F., (2003),** Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Proc. Biochem. 39 599–613.

**Al Mardini F.,** (2008)., Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.

**Amarasinghe B.M.W.P.K., Williams R. A.,** (2007)., Tea waste as a low-cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, Chem. Eng. J., vol. 132, 299–309.

**Badr Y., Abd El-Wahed M.G., Mahmoud M.A.,** (2008)., Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles, J. Hazard. Mater. 154, 245–253.

**Bae J.S, Freeman H.S.,** (2007)., Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the Daphnia, magna, J. Dyes and Pigments 73, 126-132.

**Baek M.H., Olakitan Ijagbemi K., Se-Jin O., Dong-Su K.,** (2010)., Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, Journal of Hazardous Materials 176, 820–828.

**Bal K., Bal Y., Lallam A.,** (2004)., Gross morphology and absorption capacity of cell-fibers from the fibrous vascular system of Loofah (Luffa cylindrica). Textile research journal, 74(3), 241-247.

**Barka.**, (2008)., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté., Thèse Université Ibn Zohr Agadir, 40-64.

**Bekçi Z., Ozveri C., Seki Y., Yurdakoc K.,** (2008)., Sorption of Malachite Green on Chitosan Bead.J. Hazard. Mater. 154 254. 179.

**Bennajah, M., (**2007)., Traitement de s rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur air lift., Thèse de Doctorat, École doctorale : Mécanique, énergétique, génie civil.

**Bizani E., Fytianos K., Poulios I., Tsiridis V.,** (2006)., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide., J Hazard Mater 10;136(1):85-94.

**Bouberka, S., Kacha, M., Kameche, S., Elmaleh, Z., Derriche**., (2005)., Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , Journal of Hazardous Materials, V.119, 1-3, 117-124.

**Boucherit N.,** (2016). Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.

**Boudechiche N., Mokaddem H., Sadaoui Z., Trari M.,** (2016)., Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (Luffa cylindrica): Characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Int. J. Ind. Chem., 7, 167–180.

**Brown M. A., Vito S. C.,** (1993). Predicting Azo Dye Toxicity. Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology, 23, 249-324.

**Bulut E., Ozacar M., Sengil I.A.**, (2008)., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. Microporous and Mésoporous materials, 115 234.

**Caturla, F,, Molina-Sabio, M,, Rodrigues-Reinoso, F,** (1991), Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$, Carbon, 29 (7), 999-1007

**Capon M., Courilleu V., Valette C.,** (1999)., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique.

**Cherifi H., Bentahar F., Hanini S.,** (2013)., Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons, Appl Surf Sci 282:52–59

**Chen J. P., Lin T. C.,** (2005)., Loofa sponge as a scaffold for culture of rat hepatocytes Biotechnology progress, 21(1), 315-319.38.

**Cheng G., Varanasi P.,.Li C, Liu H., Melnichenko Y.B.,.Simmons B.A,.Kentet M.S.Singh S.,** (2011).,Transition of cellulose crystalline structure and surface morphology of biomass as a function of ionic liquid pretreatment and its relation to enzymatic hydrolysis. Biomacromolecules. 12(4), 933– 941.

**Creanga C., (**2007), Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). These de l'INP Toulouse (France).

**Crini G.,** (2006)., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresour., Technol., 97, 1061–1085.

**Dabrowski** A.., (2001)., Adsorption from theory to practice. Adv. Colloid Interface Sci., 93,135–224.

**Demir H., Atikler U., Balköse D., Tıhmınlıoğlu F.**, (2006)., The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites, Applied Science and Manufacturing, 37(3), 447-456.

**Demir H., Top A., Balköse D., Ülkü S.,** (2008)., Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers, Journal of Hazardous Materials Volume 153, Issues 1–2, 1 389-394.

**Demirbas A.,** (2009)., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9

**De Sousa J. T., Henrique I. N., Oliveira R., Lopes W. S., Leite V. D.,** (2008)., Nitrification in a submerged attached growth bioreactor using Luffa cylindrica as solid substrate, African Journal of Biotechnology,7(15).

**Dong Z., Xiang-Ai Y., Jing M.A.,** (2016)., Rationalization of pH-dependent absorption spectrum of methyl red in aqueous solutions: TD-DFT calculation and experiment study, Acta Phys. -Chim. Sin. 32, 290–300.

**Dore M**., (1989)., Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris

**Echavia G.R., Matzusawa F., Negishi N., (2009).,** Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using $TiO_2$ immobilized on silica gel, Chemosphere 76(5):595-600.

**Errais E.,** (2011)., Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anionique. Thèse de Doctorat, Strasbourg.

**Essawy A.A., Ali A.E.-H., Abdel-Mottaleb M.S.A.,** (2008), Application of novel copolymer-TiO2 membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization, J. Hazard. Mater. 157, 547–552.

**Faria, P.C.C,, Órfão, J.J.M,, Pereira, M.F.R,** (2004)., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, Wat, Res, 38 (8), 2043-2052.

**Fan L., Luo C., Sun M., Qiu H., Li X.,** (2013)., Synthesis of magnetic beta

cyclodextrinchitosan/graphene oxideas nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal, Colloids Surf. B., 103, 601–607.

**Francisco S 1., Lorena N., Matheus B., Kleber S., Waldomiro P., Jr., Roberto F 1.,** (2019), Biosorption of Methylene Blue Dye Using Natural Biosorbents Made from Weeds, Materials, 12, 2486.

**Garg V.K., Kumar R., Gupta R.**, (2004), Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria, Dyes and Pigments 62 1.

**Ghali L., Msahli S., Zidi M., Sakli.,** (2009)., Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties, Materials letters,63(1), 61-63.35.

**Ghaedi M., Hossainian H., Montazerozohori M., Shokrollahi A.. Shojaipour F.A,** (2004)., novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, Desalination 218 (2011) 226-233.

**Gianpietro V., Amaducci S., Vannini L.,** (2000)., Multi-use Crops, Programme by DG XII of the European Commission. Department of Agronomy, University Bologna. Chemosphere., 76, 595–600.

**Giles C.H., D'Silva A.P., Easton I.A.,**(1974),A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, J. Colloid Interface Sci. 47: 766–778.

**Girgis, B.S,, El-Hendawy, A.-N.A,** (2002), Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, Micropor, Mesopor, Mater, 52, 105–117.

**Greene J.C., Baughman G.L**., (1996), Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga Selenastrum capricornutum, Text. Chem. Color., 28 23-30

**Guanyu D., Buyun W., Lingyu C., Shuangjiao Z.,** (2016)., Simultaneous adsorption of methyl red and methylene blue onto biochar and an equilibrium modeling at high concentration, Chemosphere 163 283-289.

**Guangqun T., Hongyan Y., Yong L., Dan X., Re** (2010)., Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, Journal of Hazardous Materials 174, 740–745.

**Guivarch E. Z.,** (2004)., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques., Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

**Guo H., Lin F., Chen J., Li F., Weng W.,** (2015)., Metal-organic framework MIL-125(Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution, Appl. Organomet. Chem., 29, 12–19

**Gupta V. K., Kumar R., Nayak A., Saleh T. A. & Barakat M. A.,** (2013), Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review, Advances in Colloid and Interface Science193–194, 24–34.

**Gusmão G.K.A., Gurgel A.L.V., Melo S.T.M., Gil L.F.,** (2012)., Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium studies, Dyes Pigment., 92, 967–974.

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

**Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W.,** (2002)., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, Process Biochem, 1421–1430, 3 .

**Hayes B.B., Azadi S., Sullivan R.R.,** (2004), Contact hypersensitivity to methyl red in female Balb/c mice. J. Allergy Clin. Immunol. 113 S57.

**Hu D.D., Lin J., Zhang Q., Lu J.N., Wang X.Y., Wang Y.W., Bu F., Ding L.F., Wang L., Wu T.,** (2015) Multi-step host–guest energy transfer between inorgani chalcogenide-based semiconductor zeolite material and organic dye molecules. Chem. Mater, 27, 4099–4104.

**Ioannou Z., Karasavvidis C., Dimirkou A., Antoniadis V., (2013**), Adsorption of methylene blue and methyl red dye from aqueous solutions onto modified zeolite. Water Sci. Technol. 67 1129–1136.

**Indra D. Mall, Vimal C., Srivastava Nitin K., Agarwal**., (2006)., Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ashdkinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and Pigments, 69, 210-223.

**Jagtoyen, M,, Derbyshire, F,**( 1998)., Activated carbons from yellow poplar and white oak by $H_3PO_4$ activation. Carbon, 36, 1085-1097

**Joseph O.,** (2009)., Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse doctorat, chimie de Lyon.

**Kabata.A, Pendias.H.,** (1992)., Trace elements in soils and plants. C.R.C. Press ; 2nd edition.

**Kunz A., Zamora P.P., Moraes S.G., Durán N.,** (2002)., New trends in effluent treatment of textile effluent. Nova , 25, 78–82.

**Khalfaoui A.,** (2012)., Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. thèse de doctorat.

**Kesraoui A., Moussa A., Ben Ali G., Seffen M.,** (2015)., Biosorption of alpacide blue from aqueous solution by lignocellulosic biomass: Luffa cylindrica fibers . Environ Sci Pollut Res.

**Kesraoui A., Seffen M., Brouers F.,** (2017)., Non linear modelisation of dyes removal from aqueous solution by using sorption onto Luffa cylindrica fibers, Moroccan Journal of Chemistry. 659-676

**Khan M. I., Zafar, S., Buzdar, A. R., Azhar, M. F., Hassan, W. and Aziz, A.** (2018). Use of citrus sinensis leaves as a biosorbent for removal of congo red dye from aqueous solution. Fresen. Environ. Bull. 27, 4679-4688.

**Kodjovi A., Holaly EG., Simplice DK., Kokou A, Amegnona G.,** (2016)., Ethnobotanical study of medicinal plants used for the treatment of malaria in the plateau region, Togo. Pharmacog. Res. 8: 12-18.

**Lachheb H., Puzenat E., Houas A.,** (2002)., Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. Applied Catalysis B: Environmental 39 75.

**Lagergren S**., (1898)., about the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (4), 1-39.

**Laidani Y., Hanini S., Henini, G.,** (2011)., Use of fiber luffa cylindrica for waters treatment charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical. Energy Procedia,6, 381-388.33.

**Labeeba K., Ramya Devi D., Vedha Hari BN.,** (2019)., Comprehensive Review on Potential Applications of Natural Luffa Cylindrica Fibers, Phytopharmaceuticals and Drug Delivery Approaches.

**Laine, J,, Calafat, A., Labady M.,** (1989)., Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated. Carbon 27, 191–195

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

**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, 22 249–275.

**Liu Y., Liu H., Ma J., LiJ.,** (2012)., Investigation on electrochemical properties of cerium doped lead dioxide anode and application for elimination of nitrophenol, Electrochim. Acta, 56: 1352– 1360.

**Lo´pez-Cervantes J., I Sa´nchez-Machado D., Sa´nchez-Duarte R.G., Correa-Murrieta Ma A.,** (2018)., Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan– glutaraldehyde biosorbent. Adsorption Science & Technology , Vol. 36(1–2) 215–232.

**Mahmoodi N.M., Arami M., Nargess Yousefi Limaee.**, (2006).,. Photocatalytic degradation of triazinic ringcontaining azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO2 photoreactor: Bench scale study", J. Hazardous Materials B133, p113–118.

**Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R.,** (2007)., Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, Waste Management, 27 1129-1138.

**Masschelein**, (1996)., Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. Cebedoc, Liège, 147 381.

**Masoud S.-R., Mohsen I., Somayyeh A., Mostafa F.,** (2014)., Fattaneh, Removal, preconcentration and determination of methyl red in water samples using silica coated magnetic nanoparticles, J. Appl. Res. Water Wastewater 1 6–12

**Meroufel B.,** (2015)., Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

**Mingyu L., Xiaoyu L., Yangyang D., Runping.,** (2019), Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. Bioresource Technology Reports 5 238–242

**Niharika M.,** (2016)., preparation and characterization of luffa cylindrica fiber reinforced polymer composite, these de doctorat,. Institute of Technology Rourkela.

**Oboh I.O., Aluyor E.O.,** (2009)., Luffa cylindrical – An emerging cash crop. Afr J Agri Res. 4: 684-688.

**Oboh I. O., Aluyo E. O., Audu, T. O.,** (2011), .Application of Luffa cylindrica in natural form as biosorbent to removal of divalent metals from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study. InTech,195–212

**Ofojama A.E.,.Ho Y.S.,** (2008)., Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by Mansoni. awoodsawdust.BioresourTechnol..99,p.5411–5417

**Ola A.,** (2008)., Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye, , Desalination, V 222, 1–3, 357-367.

**Olaseni S E,Oladoja N., Abiola,Olanrewaju O., Christopher O A.,Medinat Olubunmi O H.,** (2014)., Adsorption of Brilliant Green onto Luffa Cylindrical Sponge:Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies Publishing Corporation ISRN Physical Chemistry.

**Othmani A., Kesraoui A., Boada R., Seffen M., Valiente M.,** (2019) ., Textile Wastewater Purification Using an Elaborated Biosorbent Hybrid Material (Luffa-Cylindrica-Zinc Oxide) Assisted by Alternating Current. Water 11(7) ·166 Reads.

**Pagga U., Brown D.,** (1986)., The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15.

**Paglicawan M. A., Cabillon M. S., Cerbito R. P., Santos E. O.,** (2005)., Loofah fiber as reinforcement material for composite .Philippine, Journal of Science,134(2), 113.36.

**Qian, Q,, Machida, M,, Tatsumoto, H,** (2008)., Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost, Waste Manage, 28, 1064-1071.

**Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A.,** (2010)., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater., 177, 70–80.

**Reffas A.E., (**2010)., Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylene) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat.
**Rouessac F., Rouessac A.,** (1998)., Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales Modernes, Ed. Dunod,

**Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Liewellyn P., Maurin G**., (2014)., Adsorption by Powders and Porous solids (Second Edition), Academic Press, Amsterdam 6-11

**Rosemal M., Haris H. M., Sathasivam K**., (2009)., The removal of methyl red from aqueous solution using banana pseudostem fibers, Am. J. Appl. Sci., 6 (9), 1690 – 1700.

**Saaidia S., (2018).,** Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage. Thèse de doctorat, Universite Badji Mokhtar- Annaba.

**Safavia A., Momenia S.,** (2012)., Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/$Fe_3O_4$ nanocatalyst, J. Hazard. Mater. 201–202, 125–13.

**Samiey B., Toosi A R.**, (2010)., Adsorption of malachite green on silica gel: effects of NaCl, pH and 2-propanol, J. Hazard. Mater. 184 739.

**Shang L., Bian T., Zhang B., Zhang D., Wu L.Z., Tung C.H., Yin Y., Zhang T.,** (2014)., Graphene-supported ultrafine metal nanoparticles encapsulated by mesoporous silica: robust catalysts for oxidation and reduction reactions, Angew., Chem. Int. Ed., 53, 250–254.

**Sandhya S., (2010**).? Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase, Biodegradation of Azo Dyes, The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 9 39-57.

**Shore J.,** (1990)., Colorant and auxiliaries, Organic Chemistry and Application Properties., Volume 1-Colorants ; BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists ; Angleterre.

**Silva W.L.L.D., Oliveira S.P.D.,** (2012)., Modification of the adsorption characteristics of the sugarcane bagasse for the removal of methylene blue from aqueous solutions, Sci. Plena, 8, 1–9.

**Singh J., Mishra N.S.. Uma S.,Banerjee Y., Sharma C.,** (2011)., Comparative study of physical characteristics of rawand modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye, Bioresources.6(3),p.2732–2743.

**Srivastava V.C., Swamy M.M.,MalliD., PrasadB., et Mishra I.M.,**(2006), Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, Colloids Surfaces A: Physicochem.Eng. Asp., 272: 89-104.

**Swamy J.,** (1998)., The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor, thèse doctorat., University Kingston, Ontario, Canada March.

**Sreejalekshmi K.G., Anoop Krishnan K., Anirudhan T.S.,** (2009)., Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon:Kinetic and equilibrium isotherm studies, Journal of Hazardous Materials 161, 1506–1513.

**Talidi A.,** (2006)., Etude de l'élimination du Chrome et du b leu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée., Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – AGDA.,

**Tan B.N., Teng T., Omar A.K.M.,** (2000)., Removal of dyes and industrial dye wases by magunesium, chlorit watres, (34),597-601.

**Tanobe V. O., Sydenstricker T. H., Munaro M., Amico, S. C.,** (2005)., A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (Luffa cylindrica), Polymer Testing,24(4), 474-482

**Tchobanoglous G., Burton F.,.Stensel H.D,** (2002)., Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Metcalf Eddy, Inc.fourth edition.

**Thomas H.C.,** (1944)., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, J. Am. Chem. Soc. 66 1466–1664.

**Tumlos R., Ting J., Osorio E., Rosario L., Ramos H., Ulano A., Lee H. and Regalado G.,** (2011)., Results of the study of chemical-, vacuum drying-and plasma-pretreatment of coconut (Cocos nucifera) lumber sawdust for the adsorption of methyl red in water solution, Surface & Coatings Technology 205 S425.

**Ubago-Perez R., Carrasco F.,** (2006)., Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olives tones, MicropMesopMat2006,92,64-70.

**Ujjwal K., Vidhu A., Showkat RM.,** (2015)., Cucurbitacins - An insight into medicinal leads from nature. Pharmacognosy Rev. 9: 12-18.

**Van't Hoff, J.H**.,(1884)., Etudes de dynamique chimique, Muller.

**Verma D. K., Hasan S. H., Ranjan D., Banik R. M., (2014),** Modified biomass of Phanerochaete chrysosporium immobilized on luffa sponge for biosorption of hexavalent chromium, Int. J. Environ. Sci. Technol. 11:1927–1938.

**Wang, S. and Ariyanto E., (2007),** Competitive Adsorption of Malachite Green and Pb Ions on Natural Zeolite, Journal of Colloid and Interface Science, 314, 25-31.

**Weber, W.J. and Morris, J.C**., (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng. 89, 31-59.

**Weber W.J., Van Vliet B.M.,** (1980)., Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phases » ; I.I.H.Suffet and M.J.Mc Guire, Ann Arbor Science Publishers, Mich.

**Yamashita M.S.J., Kikutani T., Hashimot, T.,** ( 2001)., Activated carbon fibers and films derived from poly (vinylidene fluoride) Carbon, 39. 207–214.

**Yacoumi Tien S.C.,** (1995)., Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions, Kluwer Academic Publisher,Boston.

**Yu Feng, Qian Liu, Yang Yu, Qiang Kong, Lu-lu Zhou, Yuan-da Du and Xiao-feng Wang.,** (2018)., Norfloxacin removal from aqueous solution using biochar derived from luffa sponge, Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA 6 7.8 .

**Zampieri A., Mabande G. T., Selvam T., Schwieger W., Rudolph A., Hermann R., Greil, P.** (2006). Biotemplating of Luffa cylindrica sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors, Materials Science and Engineering: C,26(1), 130-135.39.

**Zawlotzki guivarch E**., (2004)., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée.

**ZIATI Mounir., (**2012)., Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Chimie Physique, Universite Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.

**Zhu B., Fan T., and Zhang, D.,** (2008)., Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, Journal of Hazardous Materials vol. 153, 300–308

**Zollinger H.,** (1991)., Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH,

**Zoya Z., AL-Asfar A., Shafik Aazam E.**, (2019)., Adsorption of methyl red on biogenic Ag/Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms, Journal of Molecular Liquids 283. 287–298

# *Publications et Communications*

# COMPETITIVE ADSORPTION OF DYES ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM VEGETAL FIBERS

**Fatiha Selmani[1], Hakima Cherifi[1,*], Salah Hanini[1], Razika Khalladi[2]**

[1]Université de Médéa, Laboratoire des Biomatériaux et des Phénomènes de Transferts LBPT, 26000 Médéa, Algérie.
[2]Université de Médéa, Laboratoire de Matériaux et Environnement LME, 26000 Médéa, Algérie.

## ABSTRACT

This study aims at eliminating simultaneously the Methylene Blue (MB) and Red Methyl (RM) by adsorption on a new biosorbent prepared from the loofa cylindrica fibers. The competitive biosorption of both dyes was studied in batch system for the following parameters: initial dye concentration ($C_0$) in the range of 20-200 mg/L, pH from 3 to 9.5, time of contact and a mass ratios r=RM/MB=1 and r=1/3. A kinetic study showed that the equilibrium time for low (20 mg/L) and moderate concentrations (100 mg/L) is shorter compared to high concentrations (150 mg/L and 200 mg/L). The maximum rates of adsorption 99.45% and 98% for the RM and the MB respectively were obtained at pH=7.45 and $C_0$=20 mg/L for both dyes. However, the same adsorbent show a high affinity for the MB compared to RM. The adsorption process for both MB and RM is well represented by the kinetic model of pseudo second order. The results of the desorption study realized for both dyes revealed that the biosorbent prepared from the loofa cylindrica fibers can be successfully regenerated using an HCl solution (0.1 N).

**KEYWORDS:**
Competitive biosorption, activated carbon, Loofa cylindrica, Methylene Blue, Red Methyl, kinetic, Desorption.

## INTRODUCTION

Water pollution represents a source of environmental concern [1], whether it accidentally and/or voluntarily by certain chemicals of industrial origin (phenols, heavy metals, dyes…) or agricultural (pesticides, fertilizer) represents. In fact, dyes industry produces today enormous quantities of pigments [2], used in many industries such as textile, paper impression, aesthetics, rubber, and plastic…etc. Dyes have been regarded as a significant source of water pollution [3].
Many reactive dyes are toxic organisms and may cause direct harm to aquatic life [4]. Most of these dyes including anionic, cationic, non-ionic and zwitterionic are poisonous [5, 6]. Methylene blue (MB) can cause vomiting, diarrhea, shock, cyanosis, jaundice, quadriplegia and human tissue necrosis [6]. Most of these dyes are toxic, mutagenic and carcinogenic. They are hard to biodegrade due to their synthetic and complex aromatic molecular structure. Methylene blue (MB) and Red Methyl (RM) are synthetic dyes with high water solubility; their removal from effluent by the use of conventional physico-chemical and biological processes is difficult. Methylene blue (MB) is a cationic alkaline dye. However, the Red Methyl is an anionic and acidic azo dye [4,7].
Many processes were used for the treatment of polluted water, like biodegradation, oxidation, flocculation, and coagulation….etc. As synthetic dyes in wastewater cannot be efficiently decolorized by traditional methods, the adsorption of synthetic dyes on inexpensive and efficient solid supports was considered as a simple and economical method for their removal from water and wastewater [8, 9, 10].
Adsorption using activated carbon is a widely used method to remove dyes from aqueous solutions [11, 12, 13]. Many efforts have been made to use low cost agro waste materials as substitute for commercial activated carbon [14, 15]. Some agricultural waste materials were tested for their capacity to remove organic compounds from aqueous solutions like loofa cylindrica [16, 17], cocoa shell [18], Pomegranate [15], distillers' grain [19], licorice root [20] and cores of the dates [21], sugarcane [22, 14] and cactus [23]. Recently, the loofa cylindrical has been used as support of immobilization for the discoloration of certain solutions [24] and dyeing water [25].
Loofa is an annual herbaceous plant of the family of cucurbitaceous that gives a slightly cylindrical angular right and bent of form fruit and of very variable size. The loofa cylindrical is made up of cellulose, hemicellulose and lignin [26, 27], of composition (60%, 30%, and 10%) respectively in weight [28], its structure of type sponge made of fibrous cord consolidated between them [29].
This work aims also at investigating the biosorption capacity of an activated carbon prepared from loofa cylindrical to eliminate at the same time two dyes widely used in industry: Red Methyl (RM) and methylene blue (MB). The adsorption isotherms were carried out according to four models; Langmuir, Freundlich, Langmuir - Freundlich and Redlich– Peterson. Adsorption kinetics data of RM

and MB were evaluated by pseudo-first order and pseudo-second order models on this biosorbent.

## THEORY

**Langmuir model.** According to Langmuir model a finite number of binding sites are homogeneously distributed over the adsorbent surface. These sites have the same affinity for sorption of a single layer and that there is no interaction between adsorbed species. The well-known Langmuir expression [17, 30] is presented as follows:

$$\frac{q_e}{Q_m} = \theta = \frac{K\,C_e}{1 + K\,C_e} \qquad (1)$$

Where $q_e$ is the amount of dyes adsorbed per gram of loofa at equilibrium (mg/g), $C_e$(mg/L) the equilibrium concentration in solution after binding, $Q_m$ (mg/g) the maximum amount of dyes per unit weight of loofa to form a complete monolayer on the surface bound at high $C_e$, and k(L/mg) a constant related to the affinity of binding sites.

**Freundlich model.** The Freundlich model assumes that binding sites are not equivalent and/or independent [31]. It is based on adsorption on a heterogeneous surface:

$$q_e = \mathrm{k_f C_e}^{\frac{1}{n}} \qquad (2)$$

Where $k_f$ and $n_f$ are Freundlich parameters relating to the adsorption capacity and adsorption intensity respectively.

**Langmuir-Freundlich isotherm model.** The Langmuir–Freundlich model is based on the Freundlich isotherm applied at high concentrations of adsorbate. The Langmuir-Freundlich model assumes that the surface is homogeneous and that the adsorption is a cooperative process due to adsorbate–adsorbate interactions [32]:

$$\frac{q_e}{Q_m} = \left( \frac{b \times C_e^n}{1 + b \times C_e^n} \right) \qquad (3)$$

Where $C_e$ is the equilibrium concentration (mg/L), $Q_m$(mg/g) is the maximum adsorption capacity, b(L/mg) is an affinity parameter and n is an empirical constant which varies with the degree of heterogeneity.

**Redlich-Peterson model.** The Redlich- Peterson model is given in the following relation [33, 34]:

$$q = \left( \frac{a \times C_e}{1 + b \times C_e^{\beta}} \right) \qquad (4)$$

Where: *b*: constant of Langmuir (L/mg) correspondent with $\frac{a}{Q_m}$ preceding model

$\beta$: coefficient (of type "*n*" of Freundlich) ranging between 0 and 1.

## MATERIALS AND METHODS

**Preparation of activated carbon.** The activated carbon sample was prepared at our laboratory with the loofa cylindrica natural fiber according to Cherifi et al. [17]. The loofa fibers were washed several times with distilled water and dried in an oven at 105°C for 24h. A quantity of loofa was soaked in a solution of $HNO_3$ (30%) for one hour. After a decantation and drying at 105°C for 24 hours, the pieces of loofa were stored in stainless steel boxes and carbonized at 500°C for 1hour, they were washed by $Na_2CO_3$ (0.1N), then with distilled water. After that they were dried for 3 hours, then crashed and sieved to desired mesh size (200 with 630µm). The samples are stored in an airtight container for further use [16]

**Chemicals.** Methylene blue (from Aldrich) and red methyl (from Riedel-de Haën) were used as model adsorbate. Stock solution of 1000 mg/L was prepared by dissolving an appropriate quantity of adsorbate in one liter of distilled water. The dyes solutions were prepared by dilution of the stock solution.

**Analysis.** The methylene blue and red methyl concentrations in the supernatant solution were analyzed using an UV spectrophotometer (Shimadzu UV mini-1240) at a wavelength of maximum absorbance of 665 nm and 436 nm respectively [16, 35- 37].

**Characterization of the adsorbent.** Scanning electron microscopy SEM (JEOLJSM 6460 LA) analysis was carried to study the surface morphology of the biosorbent. Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy (SHIMADZU FTIR-8400) was utilized to detect the surface functional groups of the prepared activated carbon before and after adsorption.

**Experimental method.** All the experiments were carried out in static and stirred tank reactors. A mass of 0.5g of the activated carbon was used in an aqueous solution of dyes (methylene blue, red methyl) of different concentration $C_0$. After agitation samples were filtered then analyzed by UV-Visible spectrophotometer. All experiments were carried at ambient temperature.

The adsorbed amount of dyes at equilibrium; $q_e$ (mg $g^{-1}$) was calculated by the equation, Eq.5:

$$q_e = (C_0 - C_e)\frac{V}{m_S} \qquad (5)$$

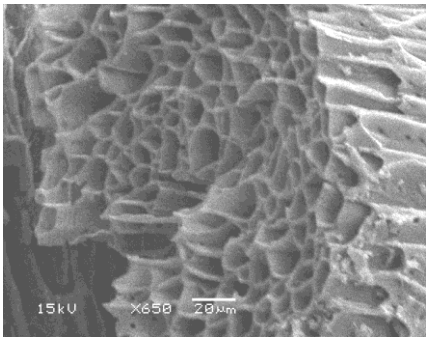
Where $C_0$ and $C_e$ are the initial and equilibrium dyes concentrations (mg/L) respectively, *V* the volume of solution (L) and $m_s$ the dry weight of the added

adsorbents (g). The percentage removal of dye (*R (%))* was calculated by Eq.6:

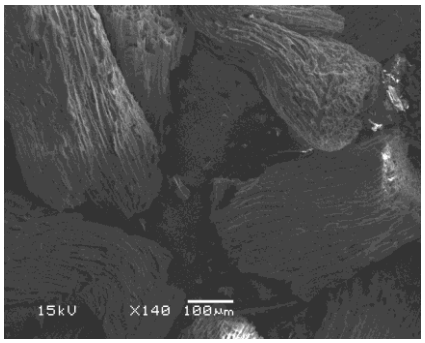
$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

The competitive sorption was studied for two different mass ratios:
r=RM/MB=1 and r=1/3

**Desorption of dyes from the biosorbent.** The study of dyes desorption was carried out to investigate the capacity of regeneration of adsorbent used previously. First, 1 g of the two adsorbents, charged with methylene blue and red methyl, were placed in 20 mL of two solutions for 24 h: the first one (0.1 N) HCl and the second (0.1 N) of HCl mixed with NaCl. The pH and temperature of each solution during the reaction were measured. After centrifugation activated carbon was separated, the residual content of MB and RM in the supernatant was detected.




**(a)**




**(b)**

**FIGURE 1**
**The SEM images of activated carbon before adsorption with an enlargement of 20 µm(a),100µm(b)**

## RESULTS AND DISCUSSIONS

**Textural characterization of prepared activated carbons.** Fig. 1 (a) and (b) represent Scanning Electron Microscopy (SEM) images of loofa activated carbon with an enlargement of 20 and 100µm respectively. Both figures demonstrate the fibrous structure of loofa cords. Fig.1 (a) shows the presence of large pores with different size. However, Fig. 1 (b) shows that the loofa cords are formed of twisted fibres characterized by irregular curvatures.
The Loofa and activated carbon were characterised, the results of this characterisation are presented in table 1.

**TABLE 1**
**Characteristics of Loofa and activated carbon**

| Measured parameter | Untreated loofa cords | Prepared activated carbon |
|---|---|---|
| Mean diameter (µm) | - | 200 |
| Real density $d_r$ (g/cm$^3$) | 1.50 | 1.175 |
| Apparent density $d_{app}$ (g/cm$^3$) | 0.75 | 0.253 |
| External porosity ($\varepsilon_e$) | 0.770 | 0.803 |
| Water content h (%) | 7.01 | 5.70 |

The FT-IR analysis can provide precious information about the molecular structure of the vegetal adsorbent. FTIR spectra of AC before adsorption of RM and MB displayed a number of absorption peaks, reflecting the complex nature of the material examined. The broad absorption peaks around 3400cm$^{-1}$were indicative of the existence of bonded hydroxyl groups on the surface of Loofa material. The peak at 1260 cm$^{-1}$ was assigned to the bending vibration of carboxylic groups while deformation related to C–O bond was observed at 1057 cm$^{-1}$which also confirmed the lignin structure of the Loofa. The peaks at 2902 and 2360 cm$^{-1}$were assigned to the stretching vibration and bending vibration of C–H bond in methylene group, respectively. The broad band at 1735 cm$^{-1}$was assigned to carbonyl moieties (C=O). The peaks associated with the stretching vibration in aromatic rings were verified at 1597 and 1425 cm$^{-1}$ for both dyes.

**Effect of initial concentration of dyes.** Fig. 2 shows that the capacities of adsorption for the two dyes MB and RM are higher when the initial concentrations are high and that the retention intensity of activated carbon increases with the initial concentration of each dye in aqueous solutions. These results are in perfect agreement with those stated in literature [17]. In fact, for a low initial concentration ($C_0$ = 20 mg/L), the maximum quantities adsorbed were less than 7.89 mg/g for both dyes. However, for high concentration ($C_0$ = 200 mg/L), the adsorbed quantities increase until reaching values of about 68.13 and 75.78 mg/g for MB and RM respectively. This can be explained by the fact that the initial concentration provided an important driving force to overcome all mass transfer resistance. The increase of the capacity of adsorption of activated carbon with increasing initial dyes concentrations may also be due to higher interaction between dyes and activated carbon.

**Effect of contact time.** Figure 3 and 4 represent the variation versus time of the adsorbed quantity of MB

and RM respectively, on the prepared AC for different initial concentrations of dyes.

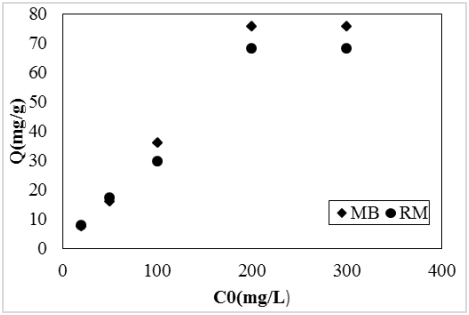



**FIGURE 2**
**Effect of initial concentration on dyes adsorption (pH=7.45, T°=20C°, w=250rpm).**

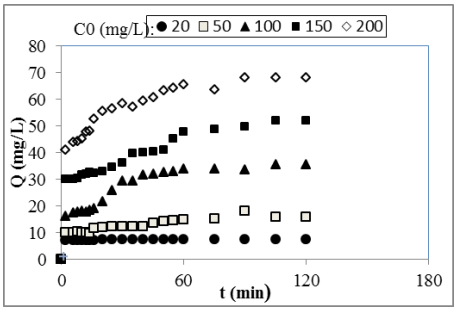



**FIGURE 3**
**The variation of adsorption capacity with adsorption time at various $C_0$ of methylene blue: pH=7.45 ,T=20C°, V=250rpm**

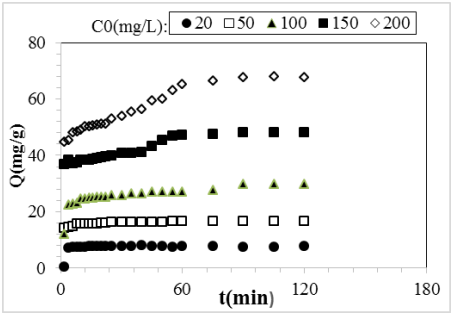



**FIGURE 4**
**The variation of adsorption capacity with adsorption time at various $C_0$ of red methyl: pH=7.45 ; T=20C° ; V=250rpm**

The adsorbed quantity curves tighten towards a limiting value depending on $C_0$ (Fig. 3 and 4). For low concentrations (20 and 50 mg/L), the equilibrium of adsorption is quickly reached. The time necessary for the equilibrium varies from 5 to 10 minutes. However for the initial concentrations higher than 100 mg/L, the equilibrium is reached after 50 minutes.

The effect of contact time on the % removal for both colors under the same conditions is presented on figure 5. The short equilibrium time can be interpreted by the fact that at the beginning of adsorption, the number of available sites on the surface of adsorbent is much more important than that of the remaining sites after a certain time. Similar profile has been reported in the literature for the effect of time and initial concentration for the removal of dyes [28].

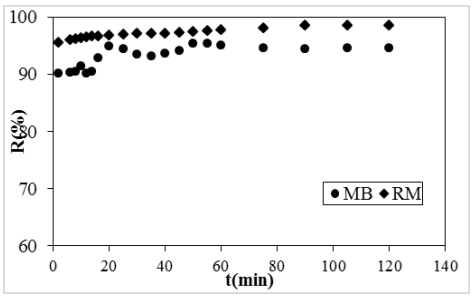



**FIGURE 5**
**Effect of contact time on the % removal at given condition: Co=20mg/L, pH=7.45, T=20C°, 250rpm.**

**TABLE 2**
**Results of the modeling of the isotherms adsorption of dyes MB and RM on the prepared AC**

| Model | | MB | RM |
|---|---|---|---|
| **Freundlich** | $R^2$ | 0.9999 | 0.994 |
| | $K_f$ | 6.95662 | 5.3700 |
| | n | 0.67097 | 0.72 |
| | $R^2$ | 0.9962 | 0.99 |
| **Langmuir** | $Q_m$ | 136.3076 | 173.7324 |
| | K | 0.0322 | 0.0206 |
| | $R^2$ | 0.9998 | 0.995 |
| **Langmuir-Freundlich** | $Q_m$ | 663.544 | 139.327 |
| | b | 0,0100 | 0.005 |
| | n | 0.7141 | 0.75 |
| | $R^2$ | 0.96 | 0.98 |
| **Redlich-Peterson** | a | 1.336 | 2.303 |
| | b | Nd | Nd |
| | β | 0.5472 | Nd |

**Modeling.** The isotherms of adsorption obtained for both dyes were modeled according to the cases by four models: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Redlich-Peterson presented in paragraph 1. The modeling of the isotherms of adsorption was carried out by the software STATISTICA. According to figures 6 and 7, the models of Freundlich and Langmuir-Freundlich seem to approach the experimental results, with coefficients of correlation considered to be satisfactory which are given on table 2.

The values of parameters obtained from the modeling of adsorption are presented on table 2.

In general, the isotherms obtained are of type "L" with values of "$R^2$" equal to 1. This indicates that the molecules cling to the solid only by one site. As a result, the adsorption bounding are weak and of physical type.

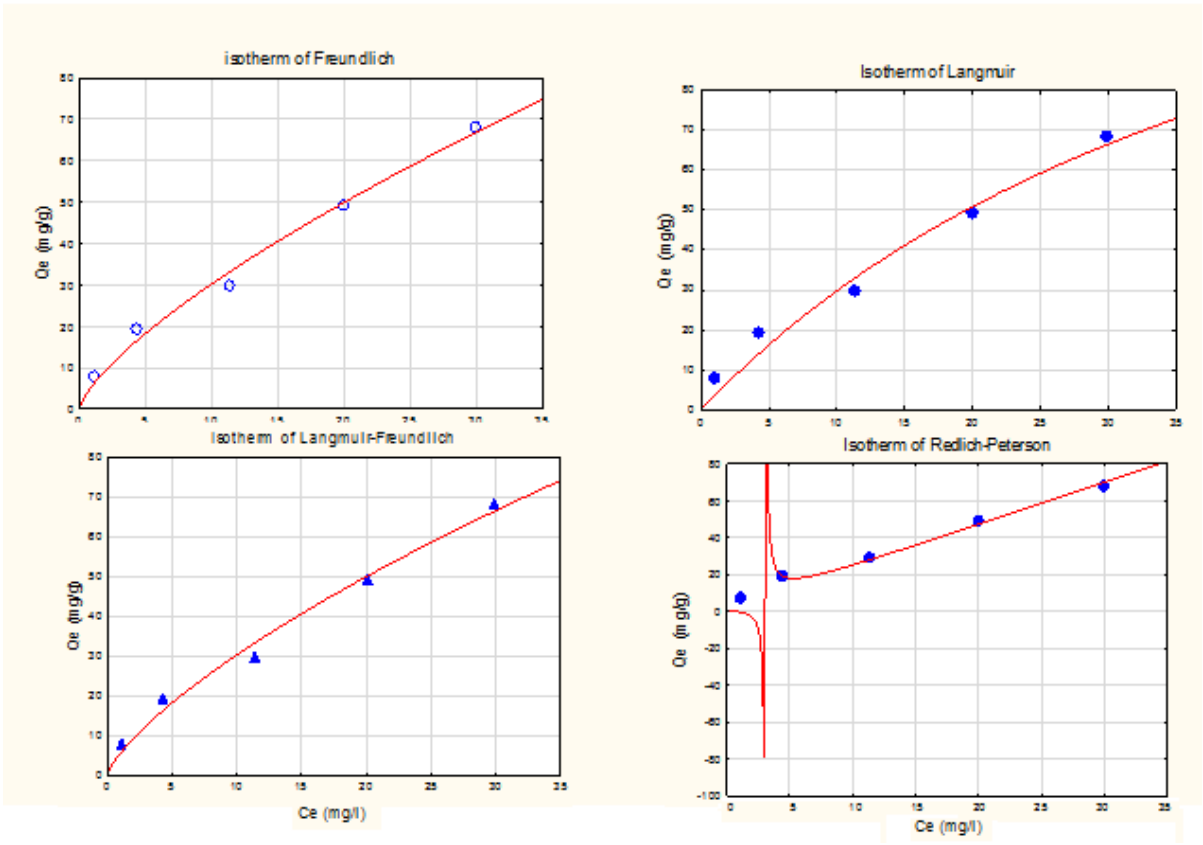



**FIGURE 6**
**The adsorption isotherms of RM on AC**

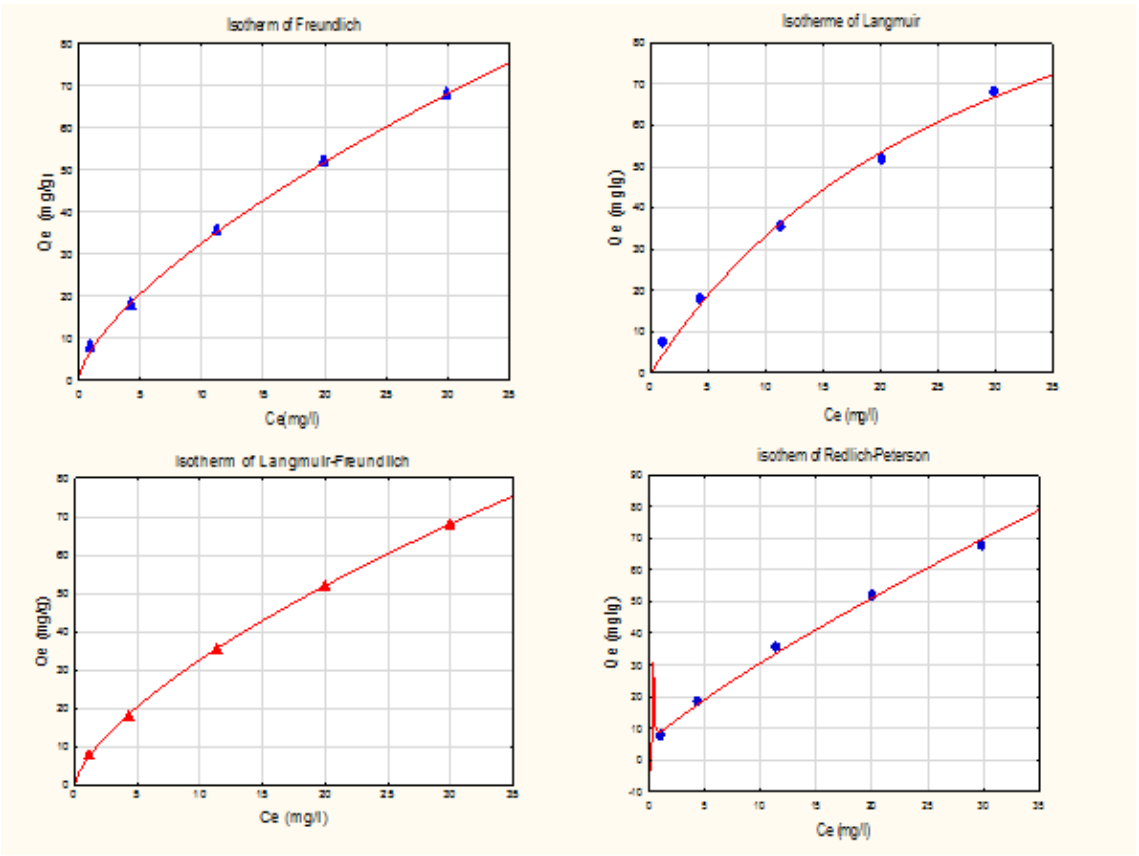



**FIGURE 7**
**The adsorption isotherms of MB on AC**

**Kinetics of adsorption.** Two simplified kinetic equations are largely used as model of knowledge of the phenomena prevail the process of adsorption of the systems: equations of pseudo-first-order and pseudo-second-order. The equation of the pseudo first order [36-39] is:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (7)$$

The equation of the pseudo second order [40] is given by:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Where $k_1$(min$^{-1}$) and $k_2$(g mg$^{-1}$min$^{-1}$) are the adsorption rate constant of pseudo-first-order and pseudo -second-order adsorption rates, respectively. $q_e$ and $q_t$ are the amounts of dye adsorbed (mg/g) at equilibrium and at time t(min).

The tables (3 and 4) show that the adsorption process is well represented by the kinetic model of pseudo second order for both MB and RM. It should be noted that the same results were obtained for all the concentrations studied.

**Intraparticle diffusion study.** The intraparticle diffusion based mechanism of the both dyes MB and RM adsorption onto AC, was studied. According to the theory proposed by Weber and Morris [40], Eq. 9, the uptake varies almost proportionally with $t^{1/2}$ rather than with the contact time t.

$$q = k_{diff} t^{1/2} \quad (9)$$

Where $K_{diff}$ is the intra-particle diffusion rate constant (mg/(g.min$^{1/2}$)).

The table (5) shows that the linear lines did not pass through the origin for the both dyes and this deviation from the origin or near saturation might be due to the difference in the mass transfer rate in the initial and final stages of adsorption [41].

**Competitive sorption study.** Figures 8 and 9, show that equilibrium was quickly reached with MB more than MR, with a pseudo-equilibrium time of 50min. As a matter of a fact, under the same conditions of temperature and pH the methylene bleu molecules were preferentially adsorbed on the biosorbent surface compared to those of OM. This selective biosorption can be explained by the different size, polarity, and solubility.

**TABLE 3**
**Kinetic parameters of the adsorption of MB on the treated activated carbon**

| | The pseudo second-order model | | | The pseudo-first order model | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_0$ (mg.L$^{-1}$) | Qe (mg.g$^{-1}$) | $K_2$ (min$^{-1}$) | $R^2$ | $K_1$ (min$^{-1}$) | $R^2$ | $Q_e$ (mg g$^{-1}$) |
| 20 | 7.593 | 0.3924 | 1 | 0.0527 | 0,989 | 0,51 |
| 50 | 16.8918 | 0.0082 | 0,992 | 0,025 | 0,905 | 0,12 |
| 100 | 38.31 | 0,0027 | 0,993 | 0,036 | 0,922 | 23,88 |
| 150 | 54.94 | 0,0019 | 0,998 | 0,039 | 0,928 | 38,12 |
| 200 | 70.42 | 0,0028 | 0,998 | 0,027 | 0,937 | 82,41 |

**TABLE 4**
**Kinetic parameters of the adsorption of RM on the treated activated carbon**

| | The pseudo second-order model | | | The pseudo-first order model | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_0$ (mg.L$^{-1}$) | Qe (mg.g$^{-1}$) | $K_2$ (min$^{-1}$) | $R^2$ | $k_1$(min$^{-1}$) | $R^2$ | $Q_e$ (mg g$^{-1}$) |
| 20 | 8.1566 | 0.3198 | 1 | 0.0497 | 0.65 | 0.6535 |
| 50 | 19.569 | 0.0117 | 0,999 | 0.0255 | 0.88 | 8.2205 |
| 100 | 30.3030 | 0.00845 | 0.998 | 0.0407 | 0.93 | 38.0539 |
| 150 | 50.50 | 0.005 | 0.998 | 0.0375 | 0.92 | 23.8946 |
| 200 | 70.425 | 0.00278 | 0.997 | 0.0285 | 0.92 | 30.0123 |

**TABLE 5**
**Intraparticle diffusion constants for adsorption of MB and RM on AC for different initial concentrations**

| Intraparticle diffusion | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | RM | | | MB | | |
| **$C_0$(mg/L)** | $K_{dif}$(mg/g.min$^{1/2}$) | C | $R^2$ | $K_{dif}$(mg/g.min$^{1/2}$) | C | $R^2$ |
| **20** | 0.130 | 6.980 | 0.91 | 0.033 | 7.5947 | 0.99 |
| **50** | 0.632 | 8.933 | 0.92 | 0.823 | 12.453 | 0.99 |
| **100** | 2.500 | 11.624 | 0.97 | 1.462 | 18.816 | 0.99 |
| **150** | 1.371 | 27.016 | 0.98 | 1.707 | 32.462 | 0.99 |
| **200** | 4.050 | 34.958 | 0.98 | 3.492 | 37.113 | 0.99 |

A significant effect of temperature on the biosorption of both dyes was found (figures 10 and 11). In reality, at a temperature lower than 40°C the removal of MB and RM was greater than 90%, whereas, increasing temperature from 40 to 80°C will reduce quickly the adsorption capacity of the biosorbent prepared from Loofa fibers especially in the case of OM. This behavior could be explained by the exothermic nature of the adsorption.

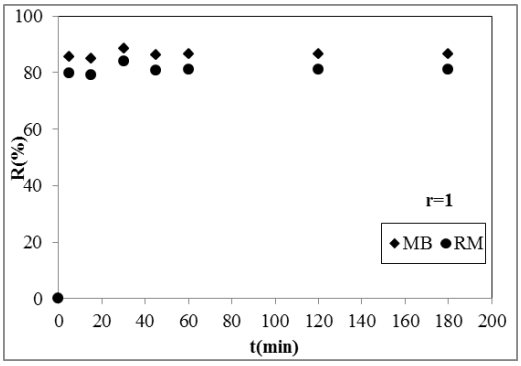



**FIGURE 8**
**Effect of contact time on the competitive sorption, r=1, Co=20mg/L, pH=7.45, T=20C°, 250rpm.**

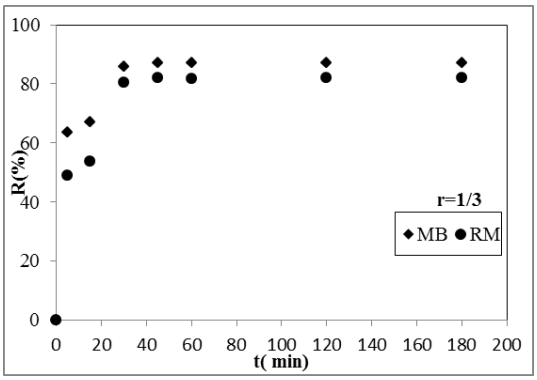



**FIGURE 9**
**Effect of contact time on the competitive sorption, r=1/3, Co=20mg/L, pH=7.45, T=20C°, 250rpm.**

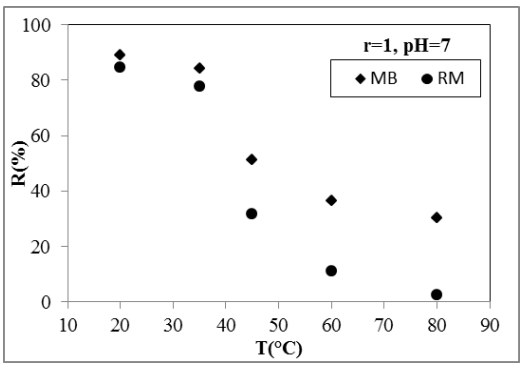



**FIGURE 10**
**Effect of temperature on the competitive sorption, r=1,Co=20mg/L, pH=7.45, T=20C°, 250rpm.**

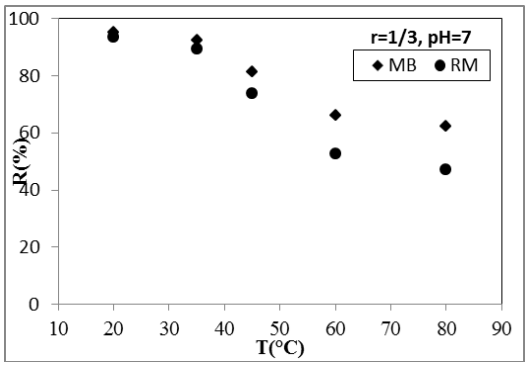



**FIGURE 11**
**Effect of temperature on the competitive sorption, r=1/3, Co=20mg/L, pH=7.45, T=20C°, 250rpm.**

**Desorption study.** The yield of desorption of MB and RM with HCl (0.1 N) was found to be 80% and 78% respectively (figure 12). However, in the presence of the mixture (HCl+NaCL) the desorption percentages are 76% and 74% for MB and RM respectively. These results indicate that an acidic medium could be efficient to regenerate the biosorbent prepared when used with these two dyes.

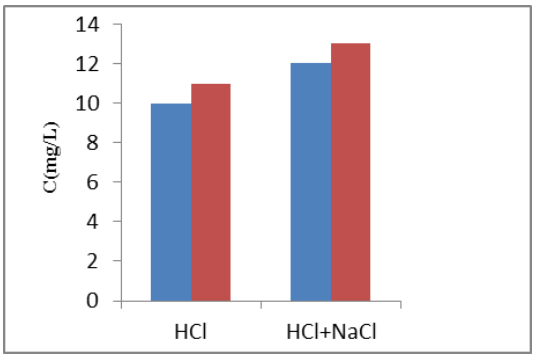



**FIGURE 12**
**Residual concentration of MB and RM after desorption (T°= ambiant, $C_0$=50 mg/L)**

## CONCLUSION

Our study investigate the performances of a biosorbent prepared from Loofa cylindrica in order to eliminate by adsorption two toxic dyes frequently present in waste water.The FT-IR analysis provides precious information about the molecular structure of the vegetal adsorbent. It proved that the surface functional groups of the Loofa can interact with the dyes molecules.

The influence of parameters (pH, initials concentrations of adsorbents) showed that the best results are obtained for initial concentration $C_0$ =20mg/L for both dyes MB and RM. The model of Freundlich seems more adapted ($R^2$ ≈1) for the adsorption of the MB and RM on treated activated carbon. The models of Langmuir-Freundlich and

Langmuir also appear representative of the process, since it gives a coefficient of correlation $R^2$>0.99. The adsorption process fitted well the kinetic model of pseudo second order for both MB and RM. Desorption study revealed that the prepared biosorbent can be efficiently regenerated using a solution of HCl (0.1 N).Thus, the activated carbon prepared from Loofa cylindrical could be employed successfully for the treatment of waste water containing different types of dyes by a simultaneous adsorption.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Pr Guillaume Polidori for welcoming us at GRESPI (Groupe de Recherche En Sciences Pour l'Ingénieur). The authors wish to thank Mr Samuel Crequy and Mr Fabien Beaumont for her assistance in SEM analysis. Also we thank Dr Bensedgua Abdel Kader for his language corrections.

## REFERENCES

[1] Mimanne, G., Benhabib, K., Benghalem, A. and Taleb, S. (2014) Study of the adsorption of heavy metals (Pb and Cd) in aqueous solution on activated carbon and sodium montmorillonite from western Algeria. J. Mater. Environ. Sci. 5 (4), 1298-1307.

[2] Tarek, A., Shigerukato, G., Allah, Satokawa, S. and Kojima, T. (2009) treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst ($TiO_2$ /$SiO_2$/$Fe_3O_4$). Desalination. 244, 1-11.

[3] Umpuch, C. and Sakaew, S. (2013) Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite, Songklanakarin. J. Sci. Technol. 35 (4), 451-459.

[4] Kamranifar, M. and Naghizadeh, A. (2017) Montmorillonite nanoparticles in removal of textile dyes from aqueous solutions: Study of kinetics and thermodynamics. Iran. J. Chem. Chem. Ing. (IJCCE). 36 (6), 127-137.

[5] Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karin, W.A. and Idris, A. (2011) Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination. 280, 1-13.

[6] Ghaedi, M., Zeinali, N., Ghaedi, A. M. M. and Teimuori Tashkhourian, J. (2014) Artificial neural network-genetic algorithm based optimization for the adsorption of methylene blue and brilliant green from aqueous solution by graphite oxide nanoparticle. Spectrochim. Acta A. 125, 264-277.

[7] Gonga, J.L., Zhang, Y.L., Jiang, Y., Zeng, G.M., Cui, Z.H., Liu, K., Denga, C.H., Niua, Q.Y., Denga, J.H. and Huan, S.Y. (2015) Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. Applied Surface Science. 330, 148-157.

[8] Yinchang, L., Wangab, Y., Kong, J., Jia, H. and Wanga, Z. (2015) Synthesis and characterization of carbon modified TiO2 nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight. Applied Surface Science. 344, 176-180.

[9] López–Vásquez, A., Suárez, A. and Gómez, C. (2012) Assessment of dye adsorption by luffa cylindrica fibers using experimental design methodology. In Proceedings of the World Congress on Engineering. I, 646.

[10] Khan M. I., Zafar, S., Buzdar, A. R., Azhar, M. F., Hassan, W. and Aziz, A. (2018) Use of citrus sinensis leaves as a biosorbent for removal of congo red dye from aqueous solution. Fresen. Environ. Bull. 27, 4679-4688.

[11] Rafatullah, M., Sulaimana, O., Hashima, R. and Ahmad, A. (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater. 177, 70-80.

[12] Khan M. I., Zafar, S., Khan, M. A., Mumtaz, F., Prapamonthon P. and Buzdar, A. R. (2018) Bugainvillea Glabra leaves for Adsorption of congo red from wastewater. Fresen. Environ. Bull. 27, 1456-1465.

[13] Dai, Y., Yan, H., Fu H., and Tanaka, Sh. (2016) Elimination or nitrobenzene by konjac glucomannan gel beads with entrapped carbon materials. Fresen. Environ. Bull.25, 3238-3242

[14] Shan, H., Sun, X., Zhang, H., Wang, D., and Wu, Y. (2018) Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse for nitrobenzene removal in aqueous solution. Fresen. Environ. Bull. 27, 7176-7185.

[15] Alp, Z. G., Turkyilmaz, A., Kizilduman, B. K., Dogan, S., Alkan, M., Dogan, M. and Turhan, Y. (2017) The adsorption of methyl violet on activated carbon from aqueous solutions. Fresen. Environ. Bull.26, 3668-3675.

[16] Cherifi, H., Bentahar, F. and Hanini, S. (2013) Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. Journal of applied surface. 282, 52-59.

[17] Cherifi, H. Hanini, S. Bentahar, F. (2009) Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. Desalination, 244, 177-187.

[18] Fiset, J.F., Bencheikh, R. and Blais, J.F. (2002) Cocoa shells as adsorbents for metal recovery from acid effluent. Water Pollut. Res. J. Can. 37(2) 379-388.

[19] Li, C., Xie, R., Zhang, Y. and Yang, Y. (2017) Preparation and evaluation of distillers' grain based activated carbon for methylene blue removal. Fresen. Environ. Bull. 26, 6492-6499.
[20] Ghaedi, A. M. and Vafaei, A. (2016) Application of genetic algorithm-adaptive neuro-fuzzy inference system and genetic algorithm-multiple linear regression for simultaneous determination of glycyrrhizic acid and liquiritin in licorice root. Fresen. Environ. Bull. 25, 6215-6223.
[21] Gouamid, M., Ouahrani, M.R. and Bensaci, M.B. (2013) Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. Energy Procedia. 36, 898- 907.
[22] Mayeko, A.K.K., Vesituluta, P.N., Di Phanzu, J.N., Muanda, D. M.W., Ekoko Bakambo, G., Lopaka, B.I. and Mukinayi Mulangala, J. (2012) Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. Int. J. Biol. Chem. Sci 6 (3), 1337-1359.
[23] Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M. Tamimi, M. and Assabbane, A. (2015) Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus. J. Mater. Environ. Sci 6 (2), 397-406.
[24] Oboh, I.O., Aluyor, E.O. and Audu, T.O.K. (2011) Application of luffa cylindrica in natural form as biosorbent to removal of divalent metals from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study, In: Einschlag, F.S.G. editors. Waste Water-Treatment and Reutilization InTech. 195-212.
[25] Ghali, L., Msahli, S., Zidi, M. and Sakli, F. (2009) Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties. Materials Letters. 63, 61-63.
[26] Abdelwahab, O. and Amin, N.K. (2013) Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. Egyptian journal of Aquatic Research. 39, 201-223.
[27] Rowell, R.M., Han, J. S. and Rowell, J. S. (2000) Characterization and factors effecting fiber properties. In Natural Polymers and Agrofibres Composite (E. Frollini, A.L. Lea and L.H.C. Mattosso Editors) Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, San Carlos, Brazil, 115-134.
[28] Boudechiche, N., Mokaddem, H., Sadaoui, Z. and Trari, M. (2016) Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (Luffacylindrica): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Int J Ind Chem. 7,167-180.
[29] Bal, K.E., Bal, Y. and Lallam, A. (2004) Gross morphology and absorption capacity of cell fibers from the fibrous vascular system of loofa sponge. Textile Research J. 74(3), 241-24.
[30] Langmuir, J. (1916) Am. Chem. Soc. 38, 2221-2295.
[31] Freundlich, H.M.F. (1906) Z. Phys. Chem. 57, 385-470.
[32] Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M. and Pietroletti, M. (2002) Adsorption of phenols by papermill sludges. Environ. Poll. 118, 315-319.
[33] Redlich, O.and Peterson, D.L. (1959) A useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. 63, 1024-1027.
[34] Autaa, M. and Hameed, B.H. (2014) Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering J. 237, 352-361.
[35] Bao, Y. and Zhang, G. (2012) Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by salix psammophila. Energy Procedia. 16, 1141-1146.
[36] Han, R., Zou, W. and Yu, W. (2007) Bio sorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. J. Haz. Mater. 141, 156-162.
[37] Hameed, B.H. (2008) Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural Waste. J. Haz. Mater. 154, 204-212.
[38] Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga SvenskaVetenskapsakademiens. Handlingar. 24 (4), 1-39.
[39] Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 34 (5), 451-465.
[40] Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng. 89, 31-59.
[41] Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K. and Subbhuraam, C.V. (2005) Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. J. Colloid Interface Sci. 284, 78-82.

# Elimination Of Dyes From An Aqueous Solution On Loofa Carbon Vegetal Fibers

**F. Selmani[1], H. Cherifi [1] and S. Hanini[1]**

[1] Université de Médéa, Laboratoire des Biomatériaux et des Phénomènes de Transferts LBPT, 26000 Médéa, Algérie

[2] Department Two, Institution Two, City Two, Country Two

E-mail: selmani.fatiha@yahoo.fr

***Abstract***

***The aim of this study is to eliminate simultaneously the Methylene Blue (MB) and Red Methyl (RM) by adsorption on a new biosorbent prepared from the loofa cylindrica fibers. The competitive biosorption of both dyes was studied in batch system for the following parameters: initial dye concentration ($C_0$) in the range of 20-200 mg/L, pH from 3 to 9.5, time of contact and a mass ratios r=RM/MB=1 and r=1/3. A kinetic study showed that the equilibrium time for low (20 mg/L) and moderate concentrations (100 mg/L) is shorter compared to high concentrations (150 mg/L and 200 mg/L).The maximum rates of adsorption 99.45% and 98% for the RM and the MB respectively were obtained at pH=7.45 and $C_0$=20 mg/L for both dyes.However, the same adsorbent show a high affinity for the MB compared to RM. The adsorption process for both MB and RM is well represented by the kinetic model of pseudo second order.***

***Keywords: Loofa cylindrica; Methylene Bleu; Kinetic Adsorptions.***

## Introduction

The water pollution accidentally and/or voluntarily by certain chemicals of industrial origin (phenols, heavy metals, dyes…) or agricultural (pesticides, manure) made up a source of environmental pollution [1]. Indeed, dyes industry produce today enormous quantities of pigments [2], used in many industries such as textile, paper impression, cosmetic, rubber, and plastic…etc. Dyes have been regarded as a significant source of water pollution [3].

Many reactive dyes are toxic organisms and may cause direct harm to aquatic life [4]. Most of these dyes including anionic, cationic, non-ionic and zwitterionic are poisonous [5,6]. Methylene blue (MB) can cause vomiting, diarrhea, shock, cyanosis, jaundice, quadriplegia and human tissue necrosis [6]. Most of these dyes are toxic, mutagenic and carcinogenic. They are hard to biodegrade due to their synthetic and complex aromatic molecular structure. Methylene blue (MB) is of synthetic origin, and has high water solubility, her removal from effluent by the use of conventional physico-chemical and biological processes is difficult [4,7].

Many processes were used for the treatment of polluted water, like biodegradation, oxidation, flocculation, and coagulation….etc. As synthetic dyes in wastewater cannot be efficiently decolorized by traditional methods, the adsorption of synthetic dyes on inexpensive and efficient solid supports was considered as a simple and economical method for their removal from water and wastewater [8, 9].

Adsorption using activated carbon is mostly widely used method to remove dyes from aqueous solution [10]. Many efforts have been made to use low cost agro waste materials in substitute for commercial activated carbon. Some agro waste materials studied for their capacity to remove dyes from aqueous solutions are cocoa shell [13], and core of the dates [14], sugarcane [15] and cactus [16]. Recently, the loofa cylindrica [11, 12], have been used as support of immobilization for the discoloration of certain solutions [17] and dyeing water [18]. Loofa is an annual herbaceous plant of the family of cucurbitaceous, gives a cylindrical slightly angular right and bent fruit of form and of very variable size.

This aim of this work is to eliminate methylene blue (MB) in solution using the activated carbon (AC) prepared starting from loofa cylindrica.

## *2. Experimental method*

### *2.1 Chemicals*

Methylene blue (from Aldrich) was used as model adsorbate. Stock solution was prepared in quantity of distilled water. The dyes solutions were prepared by dilution of the stock solution.

### *2.2 Methods*

All the experiments were carried out in static and stirred tank reactors. Amass of the activated carbon was used in an aqueous solution of dye (methylene blue) of different concentration C0. After agitation samples were filtered then analyzed by UV-Visible spectrophotometer. The pH effect and the parameters of the adsorption kinetics are optimized.

The methylene blue concentrations in the supernatant solution was analyzed using a UV spectrophotometer (Shimadzu UV mini-1240) at a wavelength of maximum absorbance of 665 nm [14-18-19]. The adsorbed amount of dyes at equilibrium; qe (mg g-1) was calculated by the equation, Eq.1:

$$q_e = (C_0 - C_e)\frac{V}{m_S} \quad (1)$$

Where C0 and Ce are the initial and equilibrium dye concentrations (mg/L) respectively, V the volume of solution (L) and ms the dry weight of the added adsorbents (g). The percentage removal of dye (R (%)) was calculated by Eq.2:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

The influence of the pH on dyes adsorption was studied for different values of pH (pH varying from 3 to 9.5). The pH of the solutions was adjusted by the addition of HCl or NaOH solutions before the addition of the activated carbon.

## *3. Results and discussions*

### *3.1 Effect of pH on adsorption*

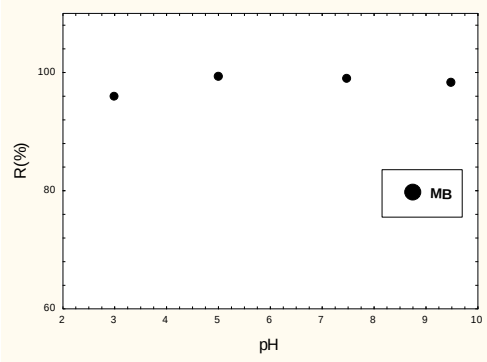



Fig .1. Influence of pH on the % removal of dye MB (Co=20 mg/L, T=20C°, 250rpm).

The figure shows, that the best results are obtained with pH=4 with the % removal of retention going up to 98%. The effect of the pH on the retention of the molecules on the surface of the adsorbent was directly correlated with the electric nature of the activated carbon surface.

### *3.2. Cinétique d'adsorption*

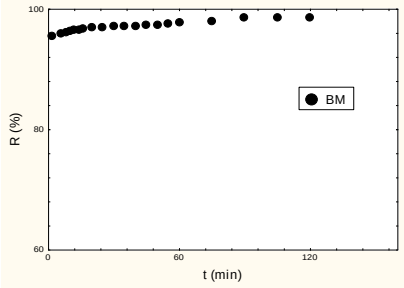



Fig .2. Effect of contact time on the % removal at given condition: Co=20mg/L, pH=7.45, T=20C°, 250rpm.

The effect of contact time on the % removal of MB under the same conditions is presented on figure 2. The short equilibrium time can be interpreted by the fact that at the beginning of adsorption, the number of available sites on the surface of adsorbent is much more important than that of the remaining sites after a certain time. Similar profile has been reported in the literature for the effect of time and initial concentration for the removal of dyes for luffa cylindrica [21].

Two simplified kinetic equations are largely used as model of knowledge of the phenomena prevail the process of adsorption of the systems: equations of pseudo-first-order and pseudo-second-order. The equation of the pseudo first order Eq. (3) [19-20] is:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \qquad (3)$$

The equation of the pseudo second order [21] is given by Eq.(4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \qquad (4)$$

Where k1 ($min^{-1}$) and k2 ($g\ mg^{-1}min^{-1}$) are the adsorption rate constant of pseudo-first-order and pseudo -second-order adsorption rates, respectively. qe and qt are the amounts of dye adsorbed (mg/g) at equilibrium and at time t(min).

The table1 show that the adsorption process is well represented by the kinetic model of pseudo second order. It should be noted that the same results were obtained for all the concentrations studied.

Table 1

Kinetic parameters of the adsorption of MB on the treated activated carbon

| | Model of pseudo second order | | | Model of pseudo-first order | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_0$ (mg.L$^{-1}$) | qe (mg.g$^{-1}$) | $K_2$ (min$^{-1}$) | $R^2$ | $K_1$ (min$^{-1}$) | $R^2$ | $q_e$ (mg g$^{-1}$) |
| 20 | 7.593 | 0.3924 | 0.998 | 0.0527 | 0,989 | 0,51 |
| 50 | 16.8918 | 0.0082 | 0,992 | 0,025 | 0,905 | 0,12 |
| 100 | 38.31 | 0,0027 | 0,993 | 0,036 | 0,922 | 23,88 |
| 150 | 54.94 | 0,0019 | 0,998 | 0,039 | 0,928 | 38,12 |
| 200 | 70.42 | 0,0028 | 0,998 | 0,027 | 0,937 | 82,41 |

### *3.3 Statistic study*

The verification of the proposed models to describe the kinetics adsorption is based on the coefficient of determination (R2), deviation of the average relative error ARED, ARE is the average relative error, SAE is the sum of the absolute values and SSE is the sum of squares of errors (mg / g) $^2$. The functions and constants of all error analyzes are shown in Tables 2 and 3.

Table 2

Mathematical functions of relative errors

| **Error Function** | **Equation** |
|---|---|
| ARED | 100(Σn i=1 \|(qexp – qcalc )/qexp\|)/n |
| ARE | Σ \| (qcalc – qexp )/qexp n \| |
| SAE | Σni=1 \| qexp -qcalc\| |
| SSE | ∑ (Qe,cal−Qe,exp)2 |

Where **n** is the number of experimental data points, **qcalc** is the predicted adsorbed (calculated) amount of methylene blue adsorbed on activated carbon, **qexp** is the experimental values of the adsorbed amount,

The most consistent results of the modeling of the adsorption kinetics **(Table 3**) concern the good adequacy of the pseudo-second order model (R2 ~ 1). This finding is confirmed by low values of statistical errors applied in particular at low concentrations (20 mg / L)

### *Conclusion*

The goal of our study is to investigate the performances of a biosorbent prepared from Loofa cylindrica in order to eliminate by adsorption a toxic dye frequently present in waste water. The influence of parameters (pH, initials concentrations of adsorbents) showed that the best results are obtained for initial concentration C0 =20mg/L of MB. The adsorption process fitted well, the kinetic model of pseudo second order for MB, the activated carbon prepared from Loofa cylindrical could be employed successfully for the treatment of waste water containing different types of dyes by a simultaneous adsorption.

Table 3.

Kinetic parameters of the different models used: the case of the adsorption of methylene blue at 25 ° C by cylindrical loofa

| **Error Function** | ARED | ARE | SAE | SSE |
|---|---|---|---|---|
| | Pseudo first order | | | |
| **$C_0$ (mg/L)** | | | | |
| **20** | 1440,58824 | 14,4058824 | 7,347 | 53,978409 |
| **50** | 15116,6667 | 151,166667 | 18,14 | 329,0596 |
| **100** | 48,4924623 | 0,48492462 | 11,58 | 134,0964 |
| **150** | 36,3850997 | 0,363851 | 13,87 | 192,3769 |
| **200** | 17,4372042 | 0,17437204 | 14,37 | 206,4969 |
| | Pseudo second order | | | |
| **C0 (mg/L)** | | | | |
| **20** | **3,47688661** | **0,03476887** | **0,264** | **0,069696** |
| **50** | 8,09978806 | 0,08099788 | 1,3682 | 1,87197124 |
| **100** | 7,43931088 | 0,07439311 | 2,85 | 8,1225 |
| **150** | 5,36949399 | 0,05369494 | 2,95 | 8,7025 |
| **200** | 3,37972167 | 0,03379722 | 2,38 | 5,6644 |

## References

[1] Mimanne G, Benhabib K, Benghalem A and Taleb 2004 J. Mater. Environ. Sci. **5** 4.

[2] Tarek A, Gad.Allah S, Satokawa S and Kojim T 2009 Desalination **244** 1-11.

[3] Umpuch C and Sakaew S 2013 J. Sci. Technol, **35** 4.

[4] Ghaedi M, Zeinali N, Ghaedi A M, Teimuori M and Tashkhourian J 2014 Spectrochim Acta A,p 125 264-277.

[5] Gonga J L, Zhang Y L, Jiang Y, Zeng J M, Cui. Liu Z H K, Denga C H, Niua Q Y, Denga J H and Huan S Y 2015 Applied Surface Science 330 148-157.

[6] Salleh M A, Mahmoud D K, Karin W A and Idris A 2011 Desalination, 280 1-13.

[7] Yinchang L, Wangab Y, Kong J, Jia H and Wanga Z 2015 Applied Surface Science 344 176-180.

[8] López–Vásquez A, Suárez A, Gómez C 2012 Proceedings of the World Congress on Engineering I 646.

[9] Rafatullah M, Sulaimana O, Hashima R and Ahmad A 2010 A review, J. Hazard. Mater 177 70-80.

[10] Fiset J F, Bencheikh R and Blais J F Water Pollut. Res. J. Can **37** 2 379-388.

[11] Gouamid M, Ouahrani M R and Bensaci BM 2013 Energy Procedia **36** 898- 907.

[12] Mayeko A K K , Vesituluta P N, Di Phanzu J N, Muanda D M W, Ekoko Bakambo G, Lopaka B I and Mukinayi Mulangala J 2012 Int. J. Biol. Chem. Sci **6** 3 1337-1359.

[13] Sakr F, Sennaoui A, Elouardi M, Tamimi M and Assabbane A 2015 J. Mater. Environ. Sci **6** 2 397-406.

[14] Cherifi H, Bentahar F, Hanini S 2013Journal of applied surface 282 52-59.

[15] Cherifi H, Hanini S and Bentahar F 2009 Desalination 244 177-187.

[16] Oboh I O, Aluyor E O and Audu T O K 2011 Waste Water-Treatment and Reutilization InTech, 195-212.

[17] Ghali L, Msahli S, Zidi M, Sakli F 2009 Materials Letters 63 61-63.

[18] Bao Y and Zhang G 2012. Energy Procedia 16 1141-1146.

[19] Han R, Zou W, and Yu W 2007 J. Hazardous. Mater 141 156-162.

[20] Lagergren S 1898 Kungliga SvenskaVetenskapsakademiens, Handlingar, **24** 4 1-39.

[21] Ho Y S and McKay G 1999 Process Biochem, **34** 5 451-465.

# Elimination of dyes onto loofa carbon by Simultaneous Sorption

**Selmani1 Fatiha1, Cherifi1 Hakima1, Hanini1 Salah1 and Khalladi2 Razika2**

Yahia Fares Medea University, Science & Technology faculty

Process Engineering and Environment Department Science & Technology establishes

Laboratory of Biomaterials and Phenomena of Transfers LBPT, 26000 Médéa, Algeria

Selmani.fatiha@yahoo.fr

Abstract

**The objective of this work is to develop a lino-cellulosic plant material (Luffa Cylindrica) for the retention of methylene blue (MB) and red methyl (RM). A physico-chemical pretreatment of Luffa was performed to improve the performance of its surface vis-à-vis the adsorption. After, a comparative study between the activated carbon from loofah cylindrica and the crude loofah on the adsorption in batch mode of the two dyes was carried out by varying the following operating conditions: the contact time, the mass of adsorbent and the pH. The competitive biosorption of both dyes was studied in batch system for the following parameters: initial dye concentration (C0) in the range of 20 mg/L, pH, time of contact and a mass ratios r=RM/MB=1. The maximum rates of adsorption 99.45% and 98% for the RM and the MB respectively were obtained at pH=7.45 and C0=20 mg/L for both dyes. A kinetic study showed that the equilibrium time for low concentrations is shorter compared to high concentrations. The results showed that the maximum of the adsorption for MB was obtained at pH=4 with initial concentrations C0 =20 mg/L the kinetic model of pseudo-second order (R2 = 0,99). In addition, the activated carbon showed an interesting capacity for MB adsorption, estimated at 99%.**

.

Keywords: **Competitive biosorption, Loofa cylindrical, Methylene Blue, Red Methyl.**

## 1. Introduction

Surface water is unprotected and exposed to the vagaries of weather and environmental pollution and therefore, the possibility of contamination. The main target of water treatment is the removal of chemical and bacteriological contamination and inactivation of disease causing organisms (Mukhopadhay et al., 2008)(1)

The discharge of highly colored effluents into natural water bodies is not only aesthetically displeasing, but also impedes light penetration, thus upsetting biological processes within a stream. Dyes are synthetic aromatic water soluble and dispersible organic compounds, which cause coloration of natural water bodies when released into the environment [1]. Dyes used in textile industry may be toxic to aquatic organisms and can be resistant to natural biological degradation. Hence, the removal of synthetic organic dyestuff from waste effluents becomes environmentally important [2]. The valorization of agricultural wastes into valuable materials without generating pollutants is a major challenge and recommended for an industrial sustainable development in order to preserve the environment [3].

Adsorption has been shown to be one of the most promising and extensively used methods for the removal of both inorganic and organic pollutants from contaminated water [4]. Adsorption onto activated carbon is proven to be effective in treating textile wastes. However, in view of the high cost and associated problems of regeneration, there is a constant search for alternate low-cost adsorbents [5]. Such alternatives include coffee ground [3], spent tea leaves [2], aerobic granules [4], palm ash [6,7], wheat straw [8], pomelo (Citrus grandis) peel [9], pine-cone [10], pumpkin seed hull [11], ginger waste [12], skin

almonds [13], and rice husk [14]. Recently, the loofa cylindrical has been used as support of immobilization for the discoloration of certain solutions and dyeing water [13].

Luffa is a tropical and subtropical vegetable belongs to the family Cucurbitaceae, which produces fruit containing fibrous vascular system. The crop has a long history of cultivation in the tropical countries of Asia and Africa (Oboh & Aluyor, 2009). Luffa acutangula(L.) Roxb. and Luffa cylindrica (L.) M. Roem are the only domesticated species in the genus and most common and popular. L. cylindrica is commonly called as sponge gourd (Niyan wetakolu inSinhala) and widely grown in tropical Asia and China. It tolerates a wide range of climatic and soil conditions, although excessive rainfall during flowering and fruiting period can cause damage to the yield (Bal et al., 2004). China, Korea, India, Japan and Central America are the main commercial producers of L. cylindrica. Use of luffa sponges for personal hygiene and household cleaning is common in many countries. In the developed world, the demand for luffa sponge products for skin care is increasing. Many environmentally conscious consumers appreciate that luffa products are biodegradable, natural and a renewable resource (Davis & DeCourley, 1993). Oboh and Aluyor (2009) have summarized the worldwide use of sponge gourd in agriculture, medicine, environmental engineering and biotechnology including food and industrial purposes; viz. bathroom sponge, component of shock absorbers, sound proof linings, utensils cleaning sponge, packing materials, making crafts, filters in factories, biodiesel and chemical extractions. Recent data suggest that commercial cultivation of the crop is increasing in Asian countries due to its increasing economic importance (Oboh & Aluyor, 2009)(4).

This work aims also at investigating the bio-sorption capacity of an activated carbon prepared from loofa cylindrical to eliminate at the same time two dyes widely used in industry: Red Methyl (RM) and methylene blue (MB). Adsorption kinetics data of RM and MB were evaluated by pseudo-first order and pseudo-second order models on this biosorbent.

## 2. Material and Methods

The activated carbon sample was prepared at our laboratory with the loofa cylindrica natural fibe. Luffa cylindrica (LC) was purchased from a local specialty shop in Algeria. A quantity of cords LC was taken, washed and boiled in distilled water for 30 min, after that was filtered and rinsed in distilled water; finally the cords were dried at 105°C for 24h [9]. A quantity of loofa was traited in a solution of HNO3 and carbonized for 1hour, they were washed after that they were dried for 3 hours, then crashed and sieved to desired mesh size (200 with 630µm). The samples are stored in an airtight container for further use [8]

The methylene blue and red methyl concentrations in the supernatant solution were analyzed using an UV spectrophotometer (Shimadzu UV mini-1240) at a wavelength of maximum absorbance of 665 nm and 436 nm respectively [8]. All the experiments were carried out in static and stirred tank reactors. A mass of 0.5g of the activated carbon was used in an aqueous solution of dyes (methylene blue, red methyl) of different concentration C0. After agitation samples were filtered then analyzed by UV-Visible spectrophotometer.The percentage removal of dye (R (%)) was calculated by Eq.1:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad (6)$$

The competitive sorption was studied for mass ratio: r=RM/MB=1

## 3. Results and Discussion

**Caracrerisation**

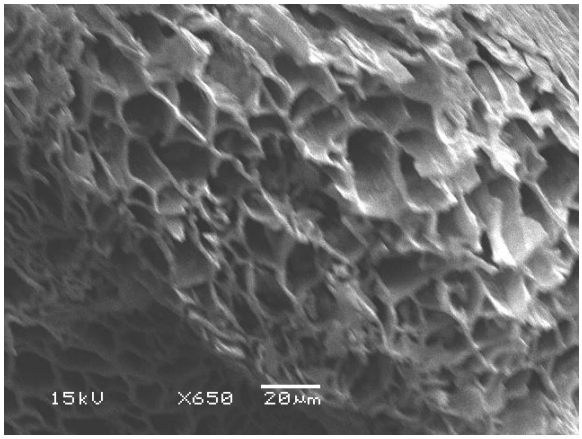



Figure 1, show that equilibrium was quickly reached with MB more than MR, with a pseudo-equilibrium time of 50min. As a matter of a fact, under the same conditions of temperature and pH ( pH=7.45, T=20C°, 250rpm) the methylene bleu molecules were preferentially adsorbed on the biosorbent surface compared to those of MR. This selective biosorption can be explained by the different size, polarity, and solubility.

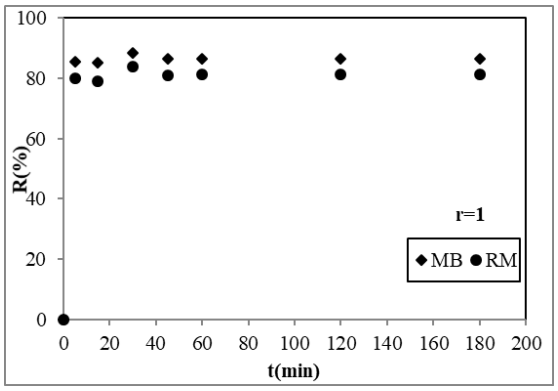



Fig. 1. Effect of contact time on the competitive sorption, r=1, Co=20mg/L

A significant effect of temperature on the biosorption of both dyes was found (Figure 2). In reality, at a temperature lower than 40°C the removal of MB and RM was greater than 90%, whereas, increasing temperature from 40 to 80°C will reduce quickly the adsorption capacity of the biosorbent prepared from Loofa fibers especially in the case of RM. This behavior could be explained by the exothermic nature of the adsorption.

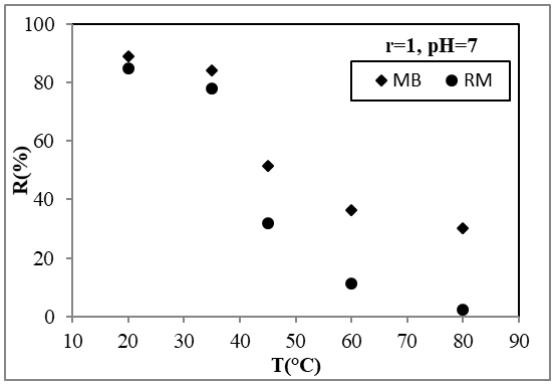



Fig. 2: Effect of temperature on the competitive sorption, r=1,Co=20mg/L

**Conclusion**

Our study investigate the performances of a biosorbent prepared from Loofa cylindrica in order to eliminate by adsorption two toxic dyes frequently present in waste water.The Thus, the activated carbon prepared from Loofa cylindrical could be employed successfully for the treatment of waste water containing different types of dyes by a simultaneous adsorption.

**References**

[1] Kamranifar, M. and Naghizadeh, A. Montmorillonite nanoparticles in removal of textile dyes from aqueous solutions: Study of kinetics and thermodynamics. Iran. J. Chem. Chem. Ing. (IJCCE). 36 (6), 127-137 (2017).

[2] Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karin, W.A. and Idris, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination. 280, 1-13 (2011).

[3] Ghaedi, M., Zeinali, N., Ghaedi, A. M. M. and Teimuori Tashkhourian, J. Artificial neural network-genetic algorithm based optimization for the adsorption of methylene blue and brilliant green from aqueous solution by graphite oxide nanoparticle. Spectrochim. Acta A. 125, 264-277 (2014).

[4] Khan M. I., Zafar, S., Buzdar, A. R., Azhar, M. F., Hassan, W. and Aziz, A. Use of citrus sinensis leaves as a biosorbent for removal of congo red dye from aqueous solution. Fresen. Environ. Bull. 27, 4679-4688 (2018).

[5] Rafatullah, M., Sulaimana, O., Hashima, R. and Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater. 177, 70-80 (2010).

[6] Khan M. I., Zafar, S., Khan, M. A., Mumtaz, F., Prapamonthon P. and Buzdar, A. R. Bugainvillea Glabra leaves for Adsorption of congo red from wastewater. Fresen. Environ. Bull. 27, 1456-1465 (2018).

[7] Alp, Z. G., Turkyilmaz, A., Kizilduman, B. K., Dogan, S., Alkan, M., Dogan, M. and Turhan, Y. (2017) The adsorption of methyl violet on activated carbon from aqueous solutions. Fresen. Environ. Bull.26, 3668-3675.

[8] Cherifi, H., Bentahar, F. and Hanini, S. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. Journal of applied surface. 282, 52-59 (2013).

[9] Cherifi, H. Hanini, S. Bentahar, F. Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. Desalination, 244, 177-187 (2009).

[10] Li, C., Xie, R., Zhang, Y. and Yang, Y. Preparation and evaluation of distillers' grain based activated carbon for methylene blue removal. Fresen. Environ. Bull. 26, 6492-6499 (2017).

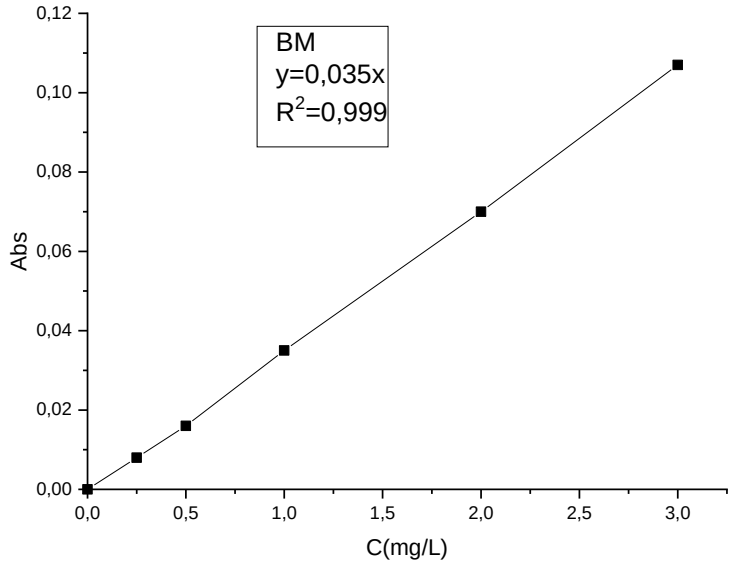
[11] Ghaedi, A. M. and Vafaei, A. Application of genetic algorithm-adaptive neuro-fuzzy inference system and genetic algorithm-multiple linear regression for simultaneous determination of glycyrrhizic acid and liquiritin in licorice root. Fresen. Environ. Bull. 25, 6215-6223 (2016).

[12] Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M. Tamimi, M. and Assabbane, A. Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus. J. Mater. Environ. Sci 6 (2), 397-406 (2015).

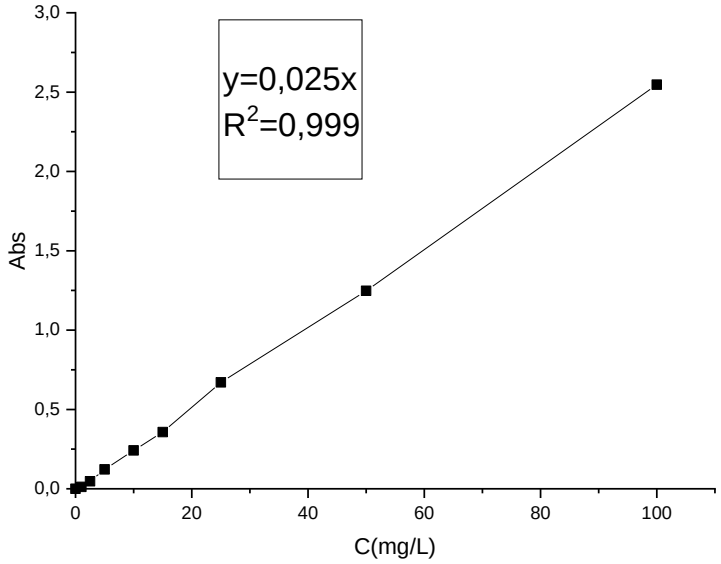
[13] Oboh, I.O., Aluyor, E.O. and Audu, T.O.K. Application of luffa cylindrica in natural form as biosorbent to removal of divalent metals from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study, In: Einschlag, F.S.G. editors. Waste Water-Treatment and Reutilization InTech. 195-212 (2011).

# *Annexes*

## 1. Courbes d'etalonnage



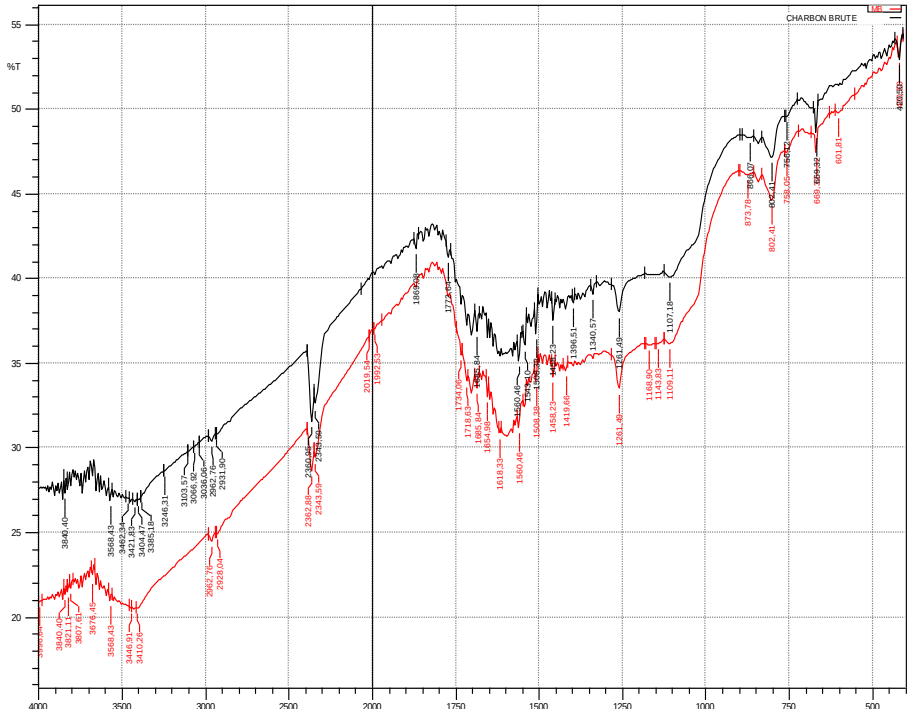

**(a)**



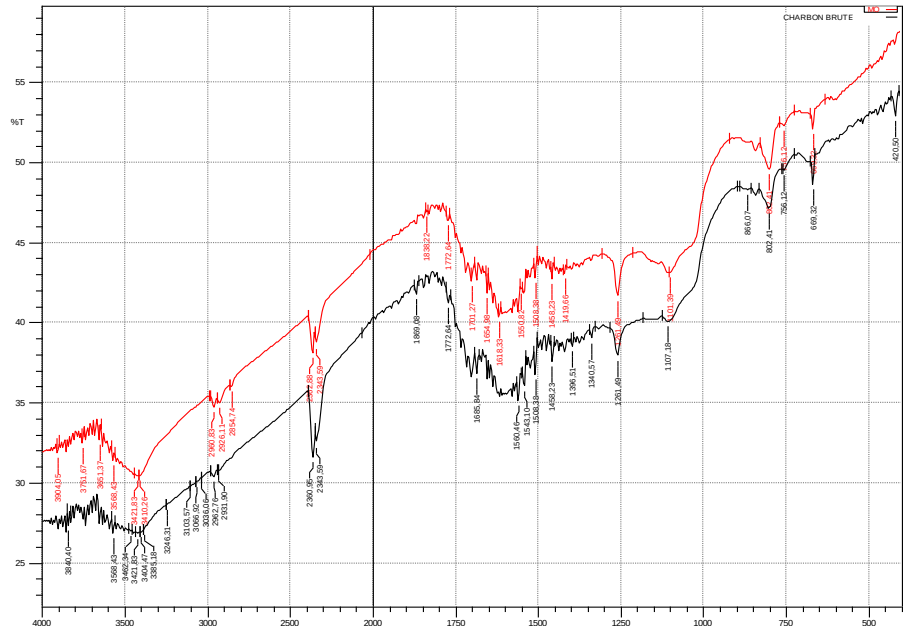

(b)

**Figure 1.1 :** Courbe d'étalonnage des adsorbats, a : bleu de méthylène, b : rouge méthyle

## 2. Les spectres de luffa carbonisé avant et après adsorption




(a)




(b)

**Figure 2.1** : Spectre FTIR de luffa carbonisé avant et après l'adsorption, a : de bleu méthylène, b : de rouge methyle

## 3. Règlementation

L'Algérie est dotée d'une réglementation, Loi06-141,sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique : Journal Officiel De La République Algérienne N° 26 .2006

Le Tableau 3.1 précise les limites réglementaires de ces rejets.

**Industries de textile:**

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|---|---|---|---|
| Température | °C | 30 | 35 |
| PH | - | 6,5-8,5 | 6-9 |
| $DBO_5$ | mg/l | 150 | 200 |
| DCO | " | 250 | 300 |
| Matière décantable | " | 0,4 | 0,5 |
| Matière non dissoute | " | 30 | 40 |
| Oxydabilité | " | 100 | 120 |
| Permanganate | " | 20 | 25 |

## 4. Fiche de sécurité des colorants

### Bleu de Méthylène

Colorant basique de la classe des thiazines. (Chlorure de tétraméthylthionine ou méthylthioninium). Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un bleu sombre, à reflets cuivrés, soluble dans 20 parties d'eau, moins soluble dans l'alcool.

C'est un bon antiseptique à usage interne (capsules ou pilules enrobées de gluten) et externe (solutions pour badigeonnages et bains, collyres dilués au 1/500e). Vendu en pharmacie sous le nom de "Collubleu".

En biologie : le bleu de méthylène est un colorant extrêmement pratique pour étudier les cellules en milieu aqueux. Il s'agit d'un colorant vital, c'est-à-dire susceptible d'être utilisé sur des cellules vivantes. En fait, comme tous les colorants, c'est une substance toxique mais qui, lorsqu'elle est utilisée à très faible concentration, ne modifie pas notablement la vitalité d'une cellule et n'altère pas sa structure.

Ce colorant se fixe essentiellement sur le noyau, plus exactement sur les éléments réfringents qui constituent la chromatine du noyau. Peu à peu, la coloration bleue du noyau s'intensifie et la vitalité de la cellule diminue. La chromatine qui réagit avec le bleu de méthylène basique est donc une substance basophile.

LabChem
performance through chemistry

**Methylene Blue**

Safety Data Sheet

according to Federal Register / Vol. 77, No. 58 / Monday, March 26, 2012 / Rules and Regulations

Date of issue: 07/28/2014 Revision date: 08/15/2019 Version: 1.2 Supersedes: 01/03/2018

**identification**

| | | |
|---|---|---|
| Product form | : | Substance |
| Substance name | : | Methylene Blue |
| CAS-No. | : | 61-73-4 |
| Product code | : | LC16850 |
| Formula | : | C16H18N3S.Cl |
| Synonyms | : | 3,7-bis(dimethylamino)phenazathionium chloride / 3,9-bis(dimethylamino)phenazothioniumchloride / aizen methylene blue / basic blue 9 / basic lake blue / C.I.52015 / calcozine blue ZF / chromosmon / D and C blue number 1 / duasyn basic blue IAD / external blue 1 / hidaco methylene blue salt free / leather pure blue HB / methylene blue 2B / methylene blue 2BN / methylene blue chloride / methylene |

**Physical and chemical properties**

| | | |
|---|---|---|
| Physical state | : | Solid |
| Appearance | : | Crystalline solid. Crystalline powder. |
| Color | : | Dark green-blue |

| | | |
|---|---|---|
| Odor | : | Almost odourless |
| Odor threshold | : | No data available |
| pH | : | 4 (1 %) |
| Melting point | : | 190 °C |
| Freezing point | : | No data available |
| Boiling point | : | Not applicable |
| Flash point | : | Not applicable |
| Relative evaporation rate (butyl | : | No data available |
| Flammability (solid, gas) | : | No data available |
| Vapor pressure | : | < 0.1 hPa (20 °C) |
| Relative vapor density at 20 °C | : | Not applicable |
| Relative density | : | No data available |
| Molecular mass | : | 319.88 g/mol |
| Solubility | : | Moderately soluble in water. Soluble in chloroform. Soluble in acetic acid. Soluble in glycerol. Water: 2.5 g/100ml Ethanol: 1.5 g/100ml. Acetone: 0.5 g/100ml |
| Log Pow | : | 5.85 (Estimated value) |
| Auto-ignition temperature | : | No data available |
| Decomposition temperature | : | 190 °C |
| Viscosity, kinematic | : | No data available |
| Viscosity, dynamic | : | No data available |
| Explosion limits | : | No data available |
| Explosive properties | : | No data available |
| Oxidizing properties | : | No data available |

## Ecological information

### Toxicity

| | | |
|---|---|---|
| Ecology - general | : | Not classified as dangerous for the environment according to the criteria of Regulation (EC) No 1272/2008. |
| Ecology - air | : | Photodegradation in the air. Not classified as dangerous for the ozone layer (Regulation (EC) No 1005/2009). |
| Ecology - water | : | Toxic to crustacea. Harmful to fishes. Water pollutant (surface water). Inhibition of activated sludge. pH shift. Harmful to plankton. |

**Rouge methyl**

LabChem
performance through chemistry

# Methyl Red, Sodium Salt, ACS

Safety Data Sheet

according to Federal Register / Vol. 77, No. 58 / Monday, March 26, 2012 / Rules and Regulations

Date of issue: 01/31/2014 Revision date: 12/12/2017 Supersedes: 05/18/2015
Version: 1.2

## Identification

| | | |
|---|---|---|
| Product form | : | Substance |
| Substance name | : | Methyl Red, Sodium Salt, ACS |
| Chemical name | : | 4-Dimethylaminoazobenzene-2'-carboxylic acid |
| CAS-No. | : | 845-10-3 |
| Product code | : | LC17080 |
| Formula | : | C15H14N3NaO2 |

Other means of identification : Acid Red 2

## Physical and chemical properties

Physical state : Solid
Appearance : Powder.
Color : red brown
Odor : odorless
Odor threshold : No data available
pH : No data available
Melting point : No data available
Freezing point : No data available
Boiling point : No data available
Flash point : No data available
Relative evaporation rate (butyl acetate=1) : No data available Flammability (solid, gas) : Non flammable.
Vapor pressure : No data available
Relative vapor density at 20 ℃ : No data available
Relative density : No data available
Molecular mass : 291.28 g/mol
Solubility : Soluble in water.
Log Pow : No data available
Auto-ignition temperature : No data available
Decomposition temperature : No data available
Viscosity, kinematic : No data available
Viscosity, dynamic : No data available
Explosion limits : No data available
Explosive properties : No data available.
Oxidizing properties : None

## Ecological information

No additional information available
in the environment due its low water solubility.