République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Dr. Yahia Farès de Médéa
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : Génie des procédés des Matériaux

Thème

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR BIOSORPTION SUR DES BIOMASSES VEGETALES ACTIVEES

Proposer et diriger par

Dr. BENAISSA FAIZA

Réaliser par

MAHDI ASSIA

MAMOUNI BACHIRA

Promotion : 2020/ 2021

Remerciement

*Nous remercions tout d'abord, **ALLAH** de nous avoir donné la santé pour terminer ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction du **Mme. Benaissa faiza***

*Nous remercions vivement notre promotrice **Mme. Benaissa faiza**, maître de conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, qui nous a extrêmement aidé pour réaliser ce travail avec sa disponibilité son savoir-faire, ses conseils, son guide constant, sa patience et tolérance et sa gentillesse, elle nous a permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis son aboutissement à temps.*

*Nous tenons à remercier vivement **Melle: Fergani Zineb** maitre de conférences à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider ce jury, et **Mme : Rekaik Mouna**, Maitre de Conférences à l'Université Médéa, d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.*

*Nous remercions aussi l'équipe du Hall technologie d'U.de Médéa et toute l'équipe de laboratoire Chimie 1 surtaux **Melle**: **Bentorki Amina** et **Mr: Charrati zohir** pour leur aides constant.*

tous nos collègues et amies qui nous ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

Dédicaces

À ma mère,

Tu m'as donné la vie, La tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

À mon père,

L'épaule solide, l'oeil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

À la source d'amour à mon mari ***Fateh*** *qui m'a toujours encouragé et qui a été toujours avec moi.*

À ma chère ***grand-mère*** *Yamina pour sa douceur et sa gentillesse.*

À mes ***chères soeurs*** *: Assia, Meriem, Hanan et Sihem. Amina et son mari Bilel.*

À mes ***chères tantes et oncles*** *surtout Ibrahim.*

À ma ***chère Nièce*** *Rihab.*

À toute ma famille, et la famille de ma copine.

À mes ***meilleures amies*** *: Assia, Khitame, Salima, Amel, Israa, kamilia,*

Bachira

Dédicace

Je remercie dieu, tous puisant qui ma donnée la force, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail:

A mon père, *sincèrement je ne trouve pas les mots qui vous ont donné votre droit vous avez été mon lien et mon compagnon tout au long de ma carrière. Je voudrais vous dire que vous acceptez mon plein respect et appréciation et merci beaucoup. Dieu vous bénisse.*

A la lumière de ma vie, ***ma mère*** *pour toutes ses peines durant ces années, vous avez été ma première motivation dans ma vie, maman accepté mon amour et mon respect et dieu te garde au-dessus de nos tètes.*

A mes sœurs *: Amira, hadjer merci de votre aide je vous souhaite un avenir plein de joie et de bonheur.*

A mes frères *: Younes et Adem.*

A ma copine *Bachira.*

A mes chers amis *: Houria, Zineb, Hassina, noussaiba, messaouda, chaima, kamillia.*

A tout ma famille, et la famille de ma copine

A tous mes camarades de promotion en souvenir des bons moments passés ensemble.

A tous ceux qui m'ont aidée, de prés ou loin, à la réalisation de ce travail

Assia

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تثمين مادة حيوية هي اللوف الاسطوانية، وتقييم قدراتها في التخلص من الملوثات العضوية (البنفسجي البلوري والأزرق الميثيلين والفوكسين الأساسي) وغير العضوي (كلوريد الكوبالت) في الوسط المائي عن طريق الامتصاص الحيوي. للقيام بذلك، تم تحضير عدة عينات من المواد الماصة: ألياف اللوف الخام وألياف اللوف المنشطة كيميائيًا وحراريًا. يُظهر الامتصاص الحيوي لكلوريد الكوبالت على الدعامات المنشطة المختلفة حركية سريعة جدًا، ويتم الوصول إلى التوازن بعد 15 دقيقة من التلامس بين الممتزات / الممتزات ، مع تسجيل معدل إزالة بنسبة 96 ٪ في الظروف المثلى التالية (Co = 10 جم / لتر ، م = 0.5 جم ، الرقم الهيدروجيني الأولي = 6.94). أظهر استخدام الدعامات المنشطة انخفاضًا في وقت التوازن مع معدلات إزالة في الغالب أكبر من 90 ٪ لكلوريد الكوبالت والأصباغ المستخدمة.

الكلمات المفتاحية: اللوف الأسطواني، التنشيط ، الالوان .

Résumé

L'objectif de ce travail et de valoriser un biomatériau qui est la Luffa cylindrica, et d'évaluer ses capacités dans l'élimination des polluants organiques (cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique), et inorganique (chlorure de cobalt) en milieu aqueux par biosorption. Pour ce faire, plusieurs échantillons de biosorbants ont été préparés : les fibres de luffa brutes, les fibres de luffa activées chimiquement et thermiquement. La biosorption de chlorure de cobalt sur les différents supports activés à montrer une cinétique très rapide, l'équilibre est atteint après 15 minutes de contact entre adsorbat/adsorbant, avec un taux de d'élimination enregistré de 96% aux conditions optimales suivantes (Co=10 g/l, m=0.5 g, pH initial=6.94). L'utilisation des supports activés a montré la réduction de temps d'équilibre avec des taux d'élimination majoritairement supérieure à 90% et ce pour le chlorure de cobalt et les colorants utilisés.

Mots clés: Luffa cylindrica, activation, colorants.

Abstract

The objective of this work is to valorize a biomaterial which is Luffa cylindrica, and to evaluate its capacities in the elimination of organic pollutants (crystal violet, methylene blue and basic fuchsin), and inorganic (cobalt chloride) in aqueous medium by biosorption. To do this, several samples of biosorbents were prepared: raw loofah fibers, chemically and thermally activated loofah fibers. The biosorption of cobalt chloride on the various activated supports show very rapid kinetics, equilibrium is reached after 15 minutes of contact between adsorbate / adsorbent, with elimination rate recorded of 96% at the following optimal conditions (Co = 10 g / l, m = 0.5 g, initial pH = 6.94). The use of activated supports has shown reduction in equilibrium time with elimination rates predominantly greater than 90% for the cobalt chloride and the dyes used.

Key words: Loofah cylindrica, activation, colorants.

SOMMAIRE

RESME
REMERCIEMENTS
DEDICACE
SOMMAIRE
LISTE D'ABREVIATION
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
INTRODUCTION GENERALE……1

Chapitre I : Généralité sur les colorants et les métaux

I.1. Les colorants ……3
I.1.1.Origine des colorants…….....3
I.1.2.Généralités sur les colorants.....3
I.1.3. Définition d'un colorant……3
I.1.4.Classification des colorants ……..……..4
I.1.4.1.Classification chimique…….....4
I.1.4.1.1.Les colorants azoïques…….……4
I.1.4.1.2.Les colorants anthraquinoniques ……..…5
I.1.4.1.3.Les colorants triphénylméthanes ……..…5
I.1.4.1.4.Les colorants indigoïdes …….……..…5
I.1.4.1.5 .Les colorants xanthènes 6
I.1.4.1.6.Les phtalocyanines ……..6
I.1.4.1.7.Les colorants nitrés et nitrosés ……6
I.1.4.2. Classification tinctoriale……..…….…….……..... 7
I.1.4.2.1.Colorants réactifs ……..…….... 7
I.1.4.2.2.Colorants directs…….…….....8
I.1.4.2.3.Les colorants disperses ……...…….……8

I.1.4.2.4.Les colorants basiques ou cationiques …….…….…….……8
I.1.4.2.5.Les colorants acides ou anioniques ……..…...8
I.1.4.2.6.Colorants de cuve …….…...…….....9
I.1.4.2.7.Les colorants à mordants …….……9
I.1.4.2.8.Colorants au soufre 10
I.1.4.2.9.Colorants d'oxydation 10
I.1.5.Propriétés physicochimiques des colorants …….....10
I.1.6 Application des Colorants ……..……10
I.1.7 Aspect toxicologique.....10
I.1.7.1.Toxicité sur la santé humaine.....11
I.1.7.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels…….....12
I.1.7.3 Impact environnemental ……..12
I.1.8 Procédés de traitement des colorants……...12
I.1.8.1Traitement biologique ……...12
I.1.8.2 Traitement aérobie ……...13
I.1.8.3 Traitement anaérobie ……13
I.1.8.4 Traitements physico-chimiques …….……..13
I.1.8.4.1 Coagulation/floculation …….……...14
I.1.8.4.2 Adsorption sur charbon actif …….……14
I.1.8.4.3 Filtration sur membrane …….……...14
I.1.9. Procédés d'oxydations avancées …….……...14
I.2.Les métaux lourds ……..…..…..14
I.2.1.Définition…..……..….14
I.2.2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement……..14
I.2.3.Utilisation des métaux …….....14
1.2.I.2.4 Toxicité des métaux lourds 15
I.2.5 Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme ……..……15
I.2.5.1 Effets sur l'environnement ……..…….15
I.2.5.2 Effets sur l'homme ……..…….15
I.2.6 Techniques de dépollution des métaux lourds ……...……..…16
I.2.7. Caractéristiques générales des métaux lourds …….…..……..16
I.2.7.1 Le cobalt ……..……16
I.2.7.1.1 Définition …….……..…..16

I.2.7.1.2 Propriétés chimiques et physiques du cobalt.....17
I.2.7.1.3. Application du cobalt …….....18
I.3.conclusion……..18

Chapitre II : L'adsorption

II.1.Introduction……...……....19
II.2.Historique…….……20
II.3.Définition de l'adsorption ……..…..……...20
II.4.Nature de l'adsorption……..…..……20
III.4.1.Physisorption……..…21
II.4.2.Chimisorption…….……21
II.5.Mécanismes d'adsorption 22
II.6.Les facteurs influençant l'adsorption …….....…23
II.7.Isothermes d'adsorption …….....23
II.7.1.Classification des isothermes d'adsorption …….…… ……..…23
II.7.2.Modélisation des isothermes d'adsorption ……....25
II.7.2.1.Modèle de Langmuir……25
II.7.2.2.Modèle de Freundlich 26
II.7.2.3.Isotherme de Temkin……..……..…26
II.7.2.4.Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller) 27
II.8.La Cinétique d'adsorption ……28
II.9.Domaine d'application de l'adsorption …….……...…29
II.10.Les adsorbants…….....29
II.10. 1. Charbons actifs 29
II.10.2. Adsorbants minéraux 29
II.10.2.1. L'argile 29
II.10.2.2. La zéolithe 30
II.10.2.3. L'alumine activée 30
II.10.2.4. Le gel de silice ……..…...30
II.10.3. Adsorbants à base de polymère …….…..……...30
II.11.conclusion …….……..31

Chapitre III : Luffa cylindrica

III.1. Introduction ……32
III.2. Définition ……..…...32
III.3. Information descriptive ……..…….…...32
III.3.1. Croissance de la Luffa ...…….…..…33
III.3.2. Architecteur de l'éponge…….……..…33
III.3.3. Propriétés chimiques …….……..34
III.4. Type de Luffa …….……..……..……34
III.5. Utilisation de la Luffa dans différent domaines …….…….……...…36
III.5.1. Utilisation domestique .....……....36
III.5.2 Utilisation pharmaceutique …….…..… 36
III.5.3. Utilisation médicale et biologique ……..…….…36
III.6. Choix de la Luffa comme matière première ……..…37
III.6.1 Cellulose 37
III.6.2 Hémicellulose…….……..…….....38
III.6.3. Lignine ...……... 38
III.7. Biodsorption de certains polluants sur la luffa cylindrica …….….39
III.7.1.Biosorption des métaux lourds …….39
III.7.2.biosorption des composés organiques ……..……39

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. Introduction ……41
IV.2. Matériels et méthodes …….…….…….41
IV.2.1. Matériels …….……41
IV.2.2. Produits chimiques ……..41

IV.2.2. Méthodes d'analyse 44
IV.2.2.1. La pesée des produits utilisés ……..…….44
IV.2.2.2 pH métrie ……...…..…..…44
IV.2.2.3. Bain mare thermostat …….……..…44
IV.2.2.4 Analyse par FTIR ……..…….....45
IV.3.Préparation de biosorbant et de solutions (colorées et métalliques)…….....46
IV.3.1. Préparation des échantillons de biomatériau …….…… …46
IV.3.2.Activation de matériaux ……...…...46
IV.3.2.1.Traitement thermique (calcination)……...46
IV.3.2.2.Traitement par l'acide sulfurique(H_2SO_4) 24h à température ambiant…….....46
IV.3.2.3.Traitement par l'acide sulfurique(H_2SO_4) 1h à température 150°C ……47
IV.3.2.4.Traitement avec de la soude caustique ……47
IV.3.3.Caractérisation des matériaux ……...……..47
IV.3.3.1. Mesure de pH et de conductivité ……47
IV.3.3.2.Tamisage ……...47
IV.3.3.3.Teneur en matières sèches ……..…47
IV.3.3.4.Taux de cendre ……..47
IV.3.3.5.Taux de gonflement …….……..48
IV.3.3.6.Détermination de pHpzc ……...……48
IV.3.2. Préparation des solutions des colorants et des métaux pour spectroscopie UV/Visible……48
IV.3.2.1. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible …….……...48
IV.3.2.2.Détermination de la longueur d'onde maximale ……...49
IV.3.2.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage …….….51
IV.4.Résultats et discussion …….55
IV.4.1.Caractérisation de luffa cylindrica ……...……...….55
IV.4.2 Analyse granulométrie …….55
IV.4.3. Le pH du point zéro charge …….56
IV.4.5.Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR ……..…..…57
IV.4.6.Adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica …….…….……61
IV.4.6.1.Effet du temps de contact ……....……..61
IV.4.6.2.Effet du pH ……...62
IV.4.6.6.Effet des masses de l'adsorbant ……63
IV.4.6.4. Effet de la concentration initiale ……...……..63

IV.4.6.7.Effet de la température ……..….64
IV.4.7.Cinétique d'adsorption des polluants sur luffa brute et activée……65
IV.4.7. 1. Cinétique d'adsorption de chlorure de cobalt ……...……...65
IV.4.7.2.Cinétiques d'adsorption des colorants ……..……66
IV.8.Adsorption compétitives des colorants sur les fibres de luffa brute et activées……. 69
IV.9.Observations physiques……...…….70
IV.9.1.Aspects des solutions colorées ……70
IV.9.2. Aspects des fibres de luffa cylindrica ……71
IV.10.conclusion…….73
CONCLUSION GENERALE ……...……..75

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A : Absorbance.

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

An : année.

Av JC : avant Jésus Christ.

AOPs : procédés d'oxydation avancée.

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

Bm : bleu de méthylène.

C : Constante.

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

Ct : Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t ».

C° : degré Celsius.

Cv : cristal violet.

DCO : Demande chimique en oxygène.

Do : densité optique.

Fb : fuchsine basic.

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

g : gramme.

h: heure

H : Haute.

Kf : Constante de freundlich.

KJ: Kilo Joule.

Kcal: kilo calories.

L : Langmuir.

l : litre

LB: Luffa brut.

LC : Luffa calcinée .

LT: luffa traitée

M : mètre.

Nm : nanomètre.

Mol: mole.

m: Masse du support (g).

Nb : Nombre.

pH : potentiel hydrogène.

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

R : le rendement de décoloration.

S : surface (cm^2).

T : Température.

t : temps.

UIPAC : Union international de chimie pure et appliquée

U.S.A : United States of América.

UV : Ultraviolet.

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

λMax : Longueur d'onde maximale.

% : pourcentage

Figure I.1. Structure générale d'un colorant azoïque …….…….…… 05
Figure I.2. Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique …….. 05
Figure I.3. Structure du colorant triphénylméthane ……... 05
Figure I.4. Structure de colorant indigoïdes …….. 06
Figure I.5. Structure moléculaire d'un colorant xanthène …… 06
Figure I.6. Structure de phtalocyanine (phtalocyanine de cuivre) …… 06
Figure I.7. Structure d'un colorant nitré ……. 07
Figure I.8. Les groupes réactifs du colorant réactif ……... 07
Figure I.9. Comportement du colorant direct en présence des fibres …… 08
Figure I.10. Structure d'un colorant basique …….…… 08
Figure I.11. Structure moléculaire d'un colorant Acide …… 09
Figure I.12. Structure moléculaire d'un colorant de cuve …….. 09
Figure I.13. Structure moléculaire d'un colorant à mordants …… 09
Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption …… 19
Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain …….. 23
Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption ……... 24
Figure II.4 : Les étapes de la cinétique d'adsorption ……... 28
Figure III.1. Luffa cylindrica, (a) jeune fruit, (b) fruit mature et sec ……... 31
Figure III.2. Luffa cylindrica (a), grains de la Luffa cylindrica (b) …… 32
Figure III.3. Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de Luffa ……. 33
Figure III.4. Fruit et grain de Luffa Operculata Cogn …….. 34
Figure III.5. Fruit de Luffa Echinata Roxb ……. 35
Figure III.6. Structure de cellulose……. 36
Figure III.7. Structure de l'hémicellulose…….. 37
Figure III.8. Structure de lignine …….. 38
Figure IV.1 . Bain marie thermostat……..... 44
Figure IV.2. Spectrophotomètre FTIR-8400…… 44
Figure IV.3. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240…… 48
Figure IV.4. Spectre UV/Visible de bleu de méthylène (**6mg/l**, **pH= 6.83**)…….. 49
Figure IV.5 . Spectre UV/Visible de fuchsine basique (**6mg/l**, **pH= 8.42**)…… 49
Figure IV.6. Spectre UV/Visible du Cristal violet (**6mg/l**, **pH= 6.77**)……. 50
Figure IV.7. Spectre UV/Visible du chlorure de cobalt (**6mg/l**, **pH= 6.77**)……. 50
Figure IV.8. Les différentes concentrations de bleu de méthylène pour établir la courbe

d'étalonnage…… 51
Figure IV.9. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λmax …… 51
Figures IV.10. Les différentes concentrations de fuchsine basique pour établir la courbe d'étalonnage……... 51
Figure IV.11. Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λmax…….. 52
Figure IV.12. Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe d'étalonnage…….. 52
Figure IV.13. Courbe d'étalonnage de cristal violet à λmax…… 52
Figure IV.14. Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe .d'étalonnage……. 53
Figure IV.15. Courbe d'étalonnage de chlorure de cobalt à λmax……... 53
Figure IV.16. Eponge de luffa avant lavage(a), après lavage(b), fibre de luffa……..... 54
Figure IV.17. Courbe de la distribution granulométrique des fibres de luffa cylindrica ……. 54
Figure IV.18. Détermination de pH_{PZC} de luffa cylindrica…….. 55
Figure IV.19. Spectre FTIR Luffa brut……... 56
Figure IV.20. Luffa traitée par H_2SO_4 (24 heure, T° ambiante)……... 56
Figure IV.21. Luffa traitée par H_2SO_4 (1 heure, 150°C)…… 57
Figure IV.22. Luffa traitée calcinée à 550°C …….. 57
Figure IV.23. Luffa traitée par NaOH……. 57
Figure IV.24. L'effet du temps de contact sur l'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica (C_0 = 10g/L, T=25°C, m=0.5 g, pH initiale =6.94)……. 60
Figure IV.25. Effet du pH initial sur l'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica (C_0 =10g/L, m=0.5g, T=25°C)……. 61
Figure IV.26. Effet des masses sur l'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica. (C_0 = 10g/L, T=25°C, pH initial=6.94)……... 61
Figure IV.27. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de chlorure de cobalt (m=0.5g, T=25°C, pH initial=6.94)……. 62
Figure IV.28. Effet de la température sur l'adsorption de chlorure de cobalt (C_o=10 g/l, m=0.5 g, pH initial=6.94)…….. 63
Figure IV.29. Cinétique d'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica [brut et activé] (C0 = 10g/L, T=25°C, pH initiale=6.94)…… 64
Figure IV.30. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les fibres de luffa cylindrica

(C_0=6 mg/l, m=0.5g, T=25°C, pH=6.83)…….. 65

Figure IV.31. Cinétique d'adsorption de Fuchsine basique sur les fibres de luffa cylindrica (Co=6 mg/l, m=0.5 g, T=25°C, pH initial=8.42)…….. 66

Figure IV.32. Cinétique d'adsorption de cristal violet sur les fibres de luffa cylindrica (Co=6 mg/L, m=0.5 g, T=25°C, pH initial=6.77)……. 67

Figure IV.33. Cinétique d'adsorption de mélange des colorants sur les fibres de luffa cylindrica (C0 = 6 mg/L, T=25°C……..... 68

Figure IV.34. Aspects des solutions colorées avant et après adsorption sur luffa…… 70

Figure IV.35. Aspects des fibres de luffa avant et après adsorption des colorants…….. 71

Tableau I.1 : propriétés chimiques et physiques du cobalt..... 17

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique…… 22

Tableau IV.1 . Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène……. 41

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques de fuchsine basique……. 42

Tableau IV.3. Caractéristiques physico-chimiques de cristal violet…… 42

Tableau IV.4. Caractéristiques physico-chimiques de chlorure de cobalt……... 43

Tableau IV.5. Caractéristiques physico-chimiques de fibre de luffa cylindrica…….. 55

Tableau IV.6. Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux étudiés…….. 58

INTRODUCTION GENERALE

La civilisation moderne améliore considérablement la qualité de la vie. Mais malheureusement, elle est accompagnée par des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs. La pollution est partout, qu'il s'agit de l'air, de l'eau ou du sol. Leurs qualités varient inversement avec le bien être de la population. Et une des préoccupations majeures de l'humanité est la lutte contre la pollution à l'égard des nuisances notables engendrées par cette dernière sur l'environnement.

Beaucoup d'industries, la plupart du temps l'industrie textile, sont généralement responsable de la pollution d'eau par les rejets d'effluents aux sources d'eau. Ces derniers sont toxiques et ont des effets cancérogènes qui ont influencé l'environnement et également l'humain. Les effluents colorés deviennent un problème écologique important en raison de la difficulté de leur enlèvement par le processus physico-chimique et biologique conventionnel de traitement [1].

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

De nombreux matériaux sont utilisés dans le procédé d'adsorption, le charbon actif est considéré le meilleur malgré son coût élevé. Les biomasses, les résidus des plants et les fibres végétales sont aussi exploités comme étant des matériaux adsorbants qui sont toujours en développement avec l'apparition de nouvelles technologies dites 'propres'.

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

Afin de voir l'efficacité de notre procédé de traitement, trois colorants ont été testés : le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique et une solution métallique de chlorure de cobalt. Pour ce faire, notre travail s'articule en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données sur les colorants et les métaux, leur utilisation leur toxicité ainsi que leur mode d'élimination.

- Le deuxième chapitre porte des généralités sur l'adsorption et ses différents modèles.

- Le troisième chapitre décrit la biomasse végétale utilisée dans notre étude« Luffa Cylindrica », ces origines et ces propriétés physico-chimiques.

- Le quatrième chapitre est divisé en deux parties :

❖ La première partie est fondée sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

❖ La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'élimination des colorants et des métaux à savoir le cristal violet, le bleu de méthylène, la fuchsine basique et le chlorure de cobalt par biosorption. Pour ce faire, plusieurs supports de biomatériaux ont été préparés : les fibres de luffa brut et activées. Une caractérisation physico-chimique et structurale par infrarouge des échantillons sera présentée puis une étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la biosorption des polluants organiques et inorganiques sera évaluée.

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

CHAPITRE I
Généralité sur les colorants et les métaux

I.1. Les colorants

I.1.1.Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels **[1]**.

I.1.2. Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes (de 380 à 750 nm) **[2]**. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques **[3]** Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène **[4].**

I.1.3. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution

chimique **[5]**. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires **[6]**. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice **[7]**. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro (─NO_2), le diazo (─N═N─), le nitroso (─N═O), le thiocarbonyl (─C═S), le carbonyl (─C═O), ainsi que les alcènes (─C═C─). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule **[7].** La molécule qui les contient devient chromogène **[6]**. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» **[6].** Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH, SO_3, OH) ou basiques (NH_2, NHR, NR_2) **[8].** Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant **[7].**

I.1.4.Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1.4.1.Classification chimique

La classification des colorants est fondée sur la constitution chimique des molécules, et des groupes chromophores qu'elles contiennent; ainsi on distingue:

I.1.4.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure I.1) sont caractérisés par la présence au sein de la molecule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes **[9,10]**. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents **[10].** Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation **[11]**.

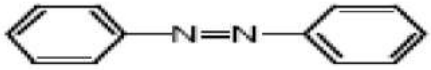


Figure I.1. Structure générale d'un colorant azoïque

I.1.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorant présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques .La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>**C=O**) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (figure I.2).

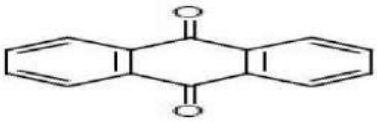


Figure I.2. Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique

I.1.4.1.3. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne Classe de colorants synthétiques.car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée (figure I.3).

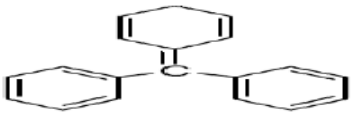


Figure I.3. Structure du colorant triphénylméthane.

I.1.4.1.4.Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïde (figure I.4) tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales **[12].**

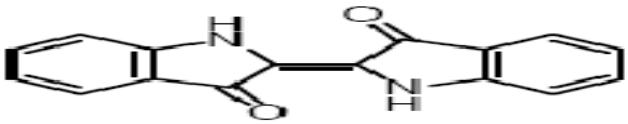


Figure I.4. Structure de colorant indigoïdes.

I.1.4.1.5 .Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes (figure I.5) sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression **[13,14]**.



Figure I.5. Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

I.1.4.1.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines (figure I.6) ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) **[15]**.

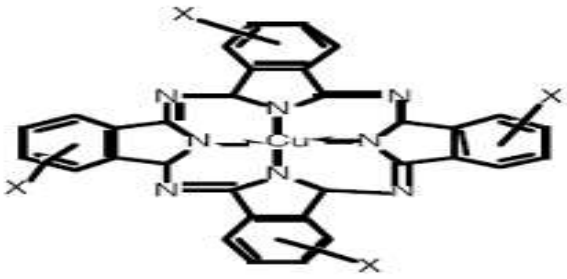


Figure I.6. Structure de phtalocyanine (phtalocyanine de cuivre).

I.1.4.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés (figure I.7) et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix

très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

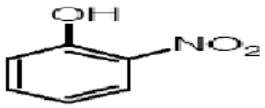


Figure I.7. Structure d'un colorant nitré

I.1.4.2. Classification tinctoriale

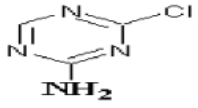
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome **[16].**

I.1.4.2.1.Colorants réactifs

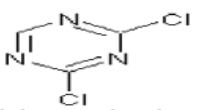
Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation sur la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore, et une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction:

- Soit avec les groupes hydroxyles de la cellulose.
- Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide.

Voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine **[17].**La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,…etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose **[18]** .Ces colorants ont les structures illustrées sur la figure suivante :



a) Monochlorotriazine



b) Dichlorotriazine

Figure I.8. Les groupes réactifs du colorant réactif.

I.1.4.2.2.Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO_3Na), ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine (figure I.9), des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché **[19].**



Figure I.9. Comportement du colorant direct en présence des fibres.

I.1.4.2.3. Les colorants disperses

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer **[20].**

I.1.4.2.4.Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques (figure I.10) sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes **[21]**. Un des colorants les plus important de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

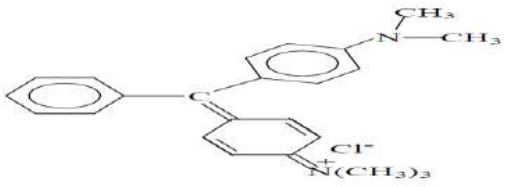


Figure I.10. Structure d'un colorant basique.

I.1.4.2.5.Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide **[22]**. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (figure I.11) [**23**].

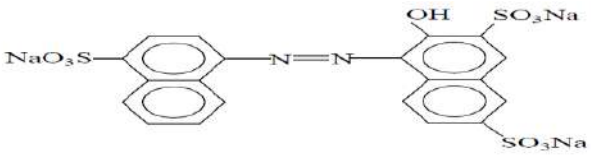


Figure I.11. Structure moléculaire d'un colorant Acide

I.1.4.2.6.Colorants de cuve

L'expression "cuve" a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant la Caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ils ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre. Mais contrairement à ce dernier, ils sont de constitution bien définie (figure I.12).

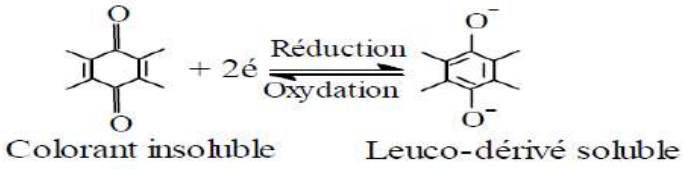


Figure I.12. Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

I.1.4.2.7.Les colorants à mordants

Les colorants à mordants (figure I.13) contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

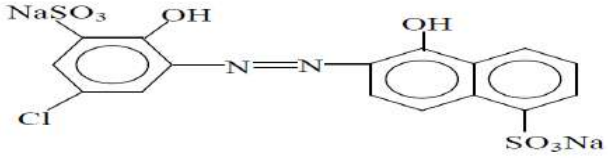


Figure I.13. Structure moléculaire d'un colorant à mordants

I.1.4.2.8.Colorants au soufre

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés, ou de phénols, en présence de soufre ou de Sulfures. Leur constitution complexe est mal définie. Ils sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste piégée dans la fibre.

I.1.4.2.9. Colorants d'oxydation

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec certaines bases aromatiques, Suivie d'oxydation. Le noir d'aniline est le plus important.

I.1.5. Propriétés physicochimiques des colorants

Un colorant doit posséder outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: Résistance à l'abrasion, Stabilité photolytique, Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes **[20].**

I.1.6. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles **[23]** :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres (bain de filage des fibres chimiques, cuir et des fourrures, papier et du parchemin, caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques) ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture (Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations, enduits sur bâtiments, l'impression des papiers peints)

I.1.7. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.1.7.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés **[24]**. En effet, des chercheurs **[25]**, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites **[20].** Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, naphtalènes (chelite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie **[25].**

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie, ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands **[26]**. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite **[27]**. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée **[28]**. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années **[29]**.

I.1.7.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants dans les rivières peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible **[30]**. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore. Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testées en expérimentation **[31]**. Les données bibliographiques ont mentionné que :

-Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A **[32]**.

- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1 mg/l et 20 mg/l respectivement **[33]**.
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement **[34]**.
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l **[33]**
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. **[35].**

I.1.7.3 Impact environnemental

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première **[36]**. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées **[37].**

I.1.8 Procédés de traitement des colorants

Plusieurs méthodes de traitements existants et opérationnel à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,…) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) **[38,39].**

I.1.8.1 Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [**40]**.

I.1.8.2 Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles **[41, 42].**

I.1.8.3 Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature **[41,43, 44].**

I.1.8.4 Traitements physico-chimiques

I.1.8.4.1 Coagulation/flocculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques **[45,46]**. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires **[23]**.

I.1.8.4.2 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants**[47].** Toutefois, cette technique ne résout pas le

problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides **[37].**

I.1.8.4.3 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques **[37,48].**

I.1.9. Procédés d'oxydations avancées

Plus récemment des méthodes électrochimiques ont été proposées pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique ou de minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles •OH **[49]**.

I.2. Les métaux lourds

I.2.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm3. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc **[50]**.

I.2.2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc **[51].**

I.2.3. Utilisation des métaux

Les métaux lourds étaient et sont encore utilisés à grande échelle pour toutes sortes d'applications **: [52]**

- Matériaux de construction (zinc, plomb, cuivre) ;
- Protection de la surface de métaux (galvanisation, chromage, nickelage) ;
- Batteries (accumulateurs au plomb, zinc, cadmium, nickel, mercure) ;
- Pigments (plomb, zinc, cadmium, etc.).
- Catalyseurs (entre autres nickel, cobalt, molybdène et vanadium) .
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passe).
- Protection des cultures (arsenic, mercure, cuivre).

I.2.4 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes **[53].**

I.2.5 Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaine alimentaire entrainant alors des effets chroniques ou aigus.

I.2.5.1 Effets sur l'environnement

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

• Ils sont non dégradables au cours du temps ;

• Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;

• Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques **[54].**

I.2.5.2 Effets sur l'homme

- Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique) la présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé,(OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds sont : ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels, ils changent notre code génétique, ils produisent des radicaux libres, ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxication, ils causent des allergies et endommagent les cellules nerveuses **[55].**

I.2.6 Techniques de dépollution des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux).Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles **[56]** :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

I.2.7. Caractéristiques générales des métaux lourds

I.2.7 .1 Le cobalt

I.2.7.1.1 Définition

Le cobalt est un élément chimique de la série des métaux de transition, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 8900 kg /m3 trouvé à plusieurs couleurs comme par

exemple blanc argenté, reflet gris on connait le cobalt depuis l'antiquité grâce à ses composés qui colorent le verre d'un bleu intense **[57].** On a été découvert par Georg Brandt vers 1735, C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure **[58].**

I.2.7.1.2 Propriétés chimiques et physiques du cobalt [58]

Le tableau I.1 illustre les différentes propriétés physico-chimiques du cobalt.

Tableau I.1 : propriétés chimiques et physiques du cobalt **[58].**

Symbole chimique	Co
Numéro atomique	27
Masse atomique g.mol^{-1}	58,9332
Masse volumique g.cm^{-3} à 20°C	8,9
Température de Fusion °C	1495
Température d'ébullition °C	2870
Configuration électronique	[Ar] $3d^7 4s^2$
Isotopes	de 56 à 60
Conductivité électrique (S/m)	$17.2*10^6$
Conductivité thermique à 0-100°C W / (m.K)	100

I.2.7.1.3. Application du cobalt

Dans les alliages, tels que **[59]:**

- Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion
- Les carburant.
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres

- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B12.
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B12 destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine **[60].**

I.2.7.1.4. Toxicités du cobalt

Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie car il stimule la production de globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie **[61].** Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont: Vomissements et nausées, Problèmes de vision, Problèmes cardiaques, Détérioration de la thyroïde.

Conclusion

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire.

Les métaux lourds étaient et sont encore utilisés à grande échelle pour toutes sortes d'applications telle que la Protection de la surface de métaux, Batteries, Catalyseurs, Conservation du bois.

Les colorants et les métaux lourds, présentent plusieurs risques pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité, leur faible biodégradabilité, alors il est nécessaire de les traiter avant leur rejet.

CHAPITRE II
Adsorption

II.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. II existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals **[62].**

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption **[63]**, comme montre la (figure II.1).

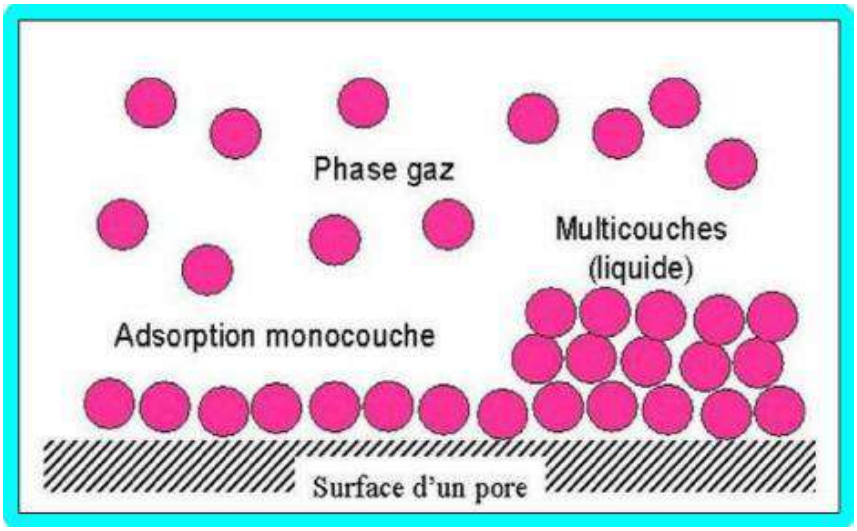


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption **[63].**

II.2.Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications **[64].**

II.3.Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase **[64].**
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques **[65].**
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases **[66]**

II.4.Nature de l'adsorption

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

II.4.1.Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide; Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité **[67].**
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol **[68].**

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température **[69].**

II.4.2.Chimisorption

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

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique **[67].**

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol **[68]**

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **[68]**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.5.Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes **[70]**.

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores
3. Diffusion de surface : pour certains adsorbants, 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 **[69].**

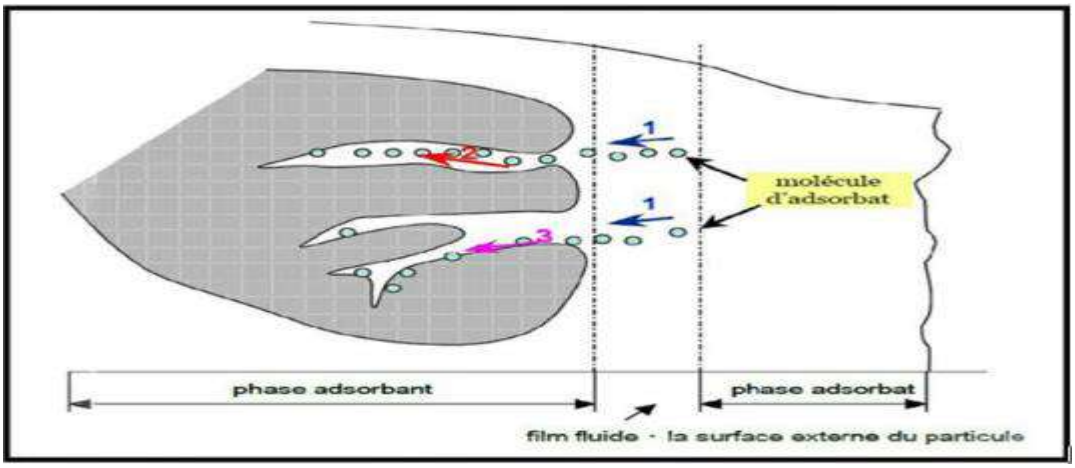


Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain **[70].**

II.6.Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux **[69]** sont :

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

II.7.Isothermes d'adsorption

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

$$\mathbf{Na = f(P, T, gaz, solide)} \qquad \mathbf{(II\text{-}1)}$$

Na *:* représente le nombre de moles adsorbées.

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

Est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression **[71].**

$$\mathbf{Na = f(p)T, gaz, solide} \qquad \mathbf{(II\text{-}2)}$$

II.7.1.Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll **[72].**

- **Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 °A **[73].**

- **Isotherme de type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres nonporeuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500A.

- **Isotherme de type III**

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

- **Isotherme de type IV**

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

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores **[73]**. La figure (III.3) illustre les différents types d'isothermes d'adsorption.

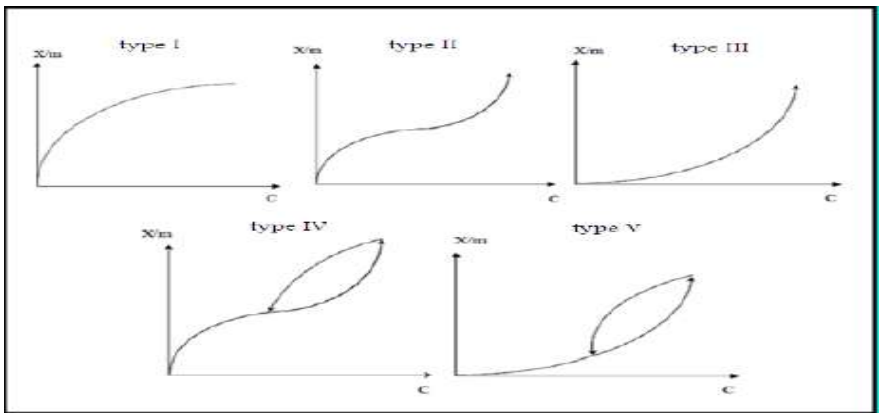


Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption **[63].**

II.7.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

II.7.2.1.Modèle de Langmuir

Langmuir **[77]** propose le modèle suivant :

$$\mathbf{qe} = \frac{\mathbf{bc_e}}{\mathbf{1+bc_e}} \qquad \textbf{(II-3)}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard **[74]** donne

$$\frac{\mathbf{c_e}}{\mathbf{q_e}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_m}}\mathbf{c_e} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_m\, b}} \qquad \textbf{(II-4)}$$

Où:

b: la constante de Langmuir.

qm: La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant$\frac{\mathbf{Ce}}{\mathbf{qe}}$en fonction de Ce, une droite de pente$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{qm}}$et d'ordonnée à l'origine$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{qm.b}}$**.**

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir qm et KL; et déterminé aussi le facteur de séparation RL défini par :

$$\mathbf{RL} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1+C_0\, KL}} \qquad \textbf{(II-5)}$$

Où:

RL : facteur de séparation (adimensionnel).

KL : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si **RL > 1**

Linéaire : si **RL=1**

Favorable : si **0 >RL >1**

Irréversible : si **RL=0**

II.7.2.2.Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique

De l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles **[75]**. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = kc_e \qquad \textbf{(II-6)}$$

Où :

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

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

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est

Obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \qquad \textbf{(II-7)}$$

En traçant **Ln qe** en fonction de **Lnce**, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine **ln K [14]**.

II.7.2.3.Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbatSurl'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, a cause de ces interactions, la chaleur d'adsorptiondécroit linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule **[76]**

$$q_e = \mathrm{B} \ln(AC_e) \qquad \textbf{(II-8)}$$

Linéairisée sous la forme :

$$q_e = \mathrm{B} \ln A + B \ln c_e \qquad \textbf{(II-9)}$$

Où :

$$\boldsymbol{B = \frac{RT}{bT}}$$

B : constante de Temkin liée a la chaleur d'adsorption (J/mol),

A : constante de l'isotherme de Temkin (l/g),

R : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

Ce : concentration à l'équilibre (mg/l),

bT : fonction de la chaleur d'adsorption**.**

II.7.2.4.Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration Cs de saturation.

L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante **[77]**

$$\frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{q_m}} = \frac{\mathbf{KB}\left(\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C_0}}\right)}{\left(\mathbf{1}-\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C_0}}\left[\mathbf{1}+(\mathbf{KB}-\mathbf{1})\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C_0}}\right]\right)} \qquad \textbf{(II-10)}$$

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

C_0 : Concentration initiale (mg/l).

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

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

KB : Constante de B.E

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (II-10) en $\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{q_e}}(\mathbf{c_0}-\mathbf{c})$ en fonction de $\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C_0}}$ permettent de déterminer le **KB** et **qm**.

$$\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{q_e}(\mathbf{c_0}-\mathbf{c})} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_m KB}} + \frac{\mathbf{KB}-\mathbf{1}}{\mathbf{q_m KB}}\left(\frac{\mathbf{c}}{\mathbf{c_0}}\right) \qquad \textbf{(II-11)}$$

II.8.La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire lescapacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plusêtre réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phaseliquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (II.4), fait intervenir les étapessuivantes **[78]**:

1ère étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite duFilmliquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2ème étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe del'adsorbant. Etape rapide.

3ème étape : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sousl'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

4ème étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

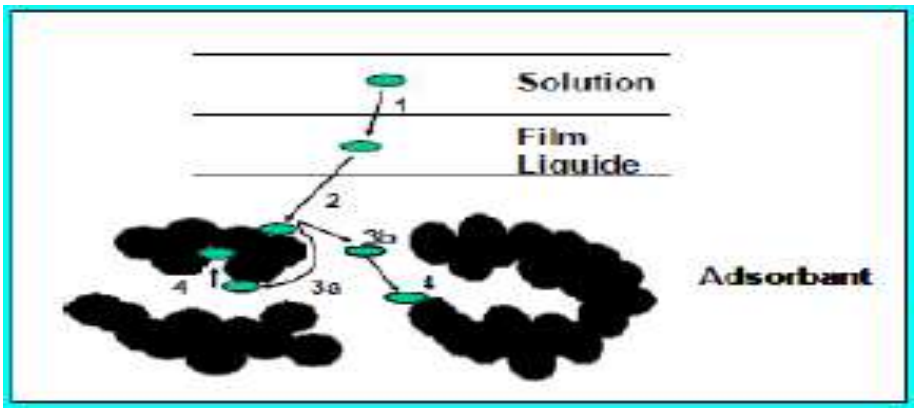


Figure II.4 : Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés **[79]**.

II.9.Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle estutilisée dans les cas suivants **[80]** :

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

II.10.Les types d'adsorbants

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

II.10. 1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. On trouve des charbons actifs dits « chimiques », activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus **[81]**.

II.10.2. Adsorbants minéraux

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

II.10.2.1. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants **[82]**

II.10.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g mais, ils présentent une bonne sélectivité **[82]**.

II.10.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2 /g **[81]**.

II.10.2.4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800m^2/g**[83].**

II.10.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène, une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m^2 /g **[84].**

II.11.conclusion

L’adsorption n’est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu’elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd’hui sur le développement d’adsorbants plus performants, l’amélioration des techniques de régénération et la modélisation. L’objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

CHAPITRE III

Luffa cylindrica

III.1. Introduction

Suite à la nécessité de nouveaux matériaux plus efficaces, économiques etbiodégradables pour l'élimination des produits toxiques dans les effluents aqueux, l'utilisation d'un matériel végétal a reçu une crédibilité importante au cours desdernièrs années. Il existe de nombreuses études dans la littérature sur plusieurs fibresvégétales (fibre de banane, l'Halfa,...), mais très peu sont consacrées à l'étude des fibres du Luffa cylindrira **[1]**.

III.2. Luffa Cylindrica

La Luffa cylindrica (syn Luffa Aegyptica) couramment appelée sponge gourd, smoothLoffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées. C'est une vigne couranteavec les feuilles arrondies et les fleurs jaunes. C'est une plante herbacée **[85]**.



(a) **(b)**

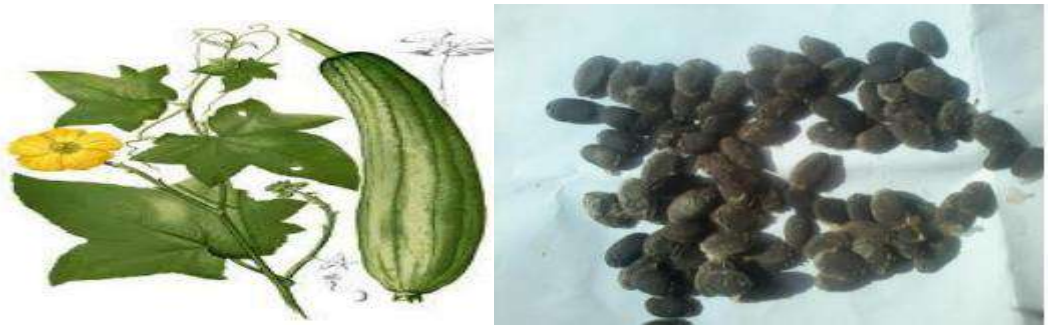
Figure III.1. Luffa cylindrica, (a) jeune fruit, (b) fruit mature et sec.

La Luffa est généralement développée dans les zones tropiques et subtropiques comme plante cultivée en Asie, en Nord Afrique et en central et Amérique du Sud. L'éponge de Luffa principalement composée de cellulose 60%, d'hémicellulose 30% et de lignine 10%, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau lignocellulosique**[86]** .La couleur du fruit de Luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité. Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines**[87].**

III.3.Information descriptive

Il s'agit d'une plante annuelle, grimpante d'une hauteur arrivant jusqu'à 6 mètre et une largeur de 0,8 mètre. Les feuilles sont ovales, cordées, souvent plus larges que longues,

palmées. Les fleurs, qu'elles soient mâles, ou femelles, sont d'une couleur jaune vive (figure III.2). Les fleurs femelles sont solitaires et les fruits sont cylindriques, arrondis, avec un dense réseau vasculaire dans la paroi. Les graines sont de couleur noire si le fruit est mature et de couleur blanc si le fruit est jeune et mesurent 0,5 à 1 centimètre de long. La Luffa est légèrement ailée**[88].**



(a) **(b)**

Figure III.2. Luffa cylindrica (a), grains de la Luffa cylindrica (b)

III.3.1 Croissance de la Luffa

La Luffa a besoin d'une saison de croissance très longue afin de mûrir dans leséponges sèches. La graine devrait être semée après que la terre soit complètement chaude au printemps. La Luffa s'accroit mieux en plein soleil en graines bien préparées. Elle a besoin de l'abondance d'humidité tout en accroissant. Elle préfère un pH environ de 6.0 à 6.8. L'eau excessive peut avoir comme conséquence une faiblesse de croissance et une maladie de racine. Les aliments et l'eau peuvent être réduit en fin d'été au taux de croissance lent et encourager les fruits à durcir au loin**[89].**

III.3.2 Architecture de l'éponge

Les fruits de la Luffa cylindrica possèdent un système vasculaire fibreux (éponges deLuffa). Les contrefiches de cette éponge naturelle sont caractérisées par une architecture microcellulaire avec les canaux micro creux continus (macro pores avec le diamètre de 10-20 μm) qui forment les paquets vasculaires et rapportent un système hiérarchique multimodal de pore**[90]** .

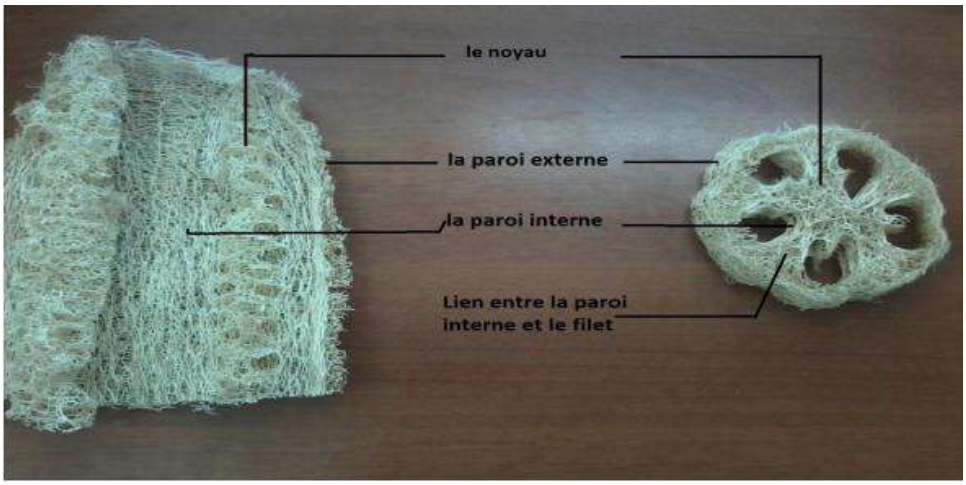


Figure III.3: Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de Luffa

Ce fruit admet plusieurs parties distinctes de l'intérieur vers l'extérieur (figure II.3) selon Zampieri et al**[91].**

- La partie centrale du fruit (core part) représente le noyau ou bien le filet ;
- La paroi interne (inner surface) et la paroi externe (outer surface) de l'éponge ;
- Une quantité importante de faisceaux vasculaires constitue le milieu (middle part)ou bien le lien entre la paroi interne et le noyau.

III.3.3.Propriétés chimiques

- Les fibres traitées avec la solution de NaOH permettent d'épurer la cellulose enenlevant les autres constituants présents telle que la lignine dans les fibres**[92].**
- Les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les fibres àtempérature ambiante, et l'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitri-cellulose**[93].**
- Les Oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA,. . . .) à basseconcentration, détruisent le colorant et élimine la lignine présente dans les fibres.Àdes concentrations élevées, ils dégradent les tissus des fibres de Luffa cylindrica**[93].**

III.4.Type de Luffa

La Luffa peut être classée en fonction de la forme et de la taille **[94]** :

a. Luffa acutangula Roxb. Pipangaille à côtes : c'est une gourde anguleuse, originaired'Asie (Chine - Inde) où elle est cultivée depuis l'antiquité. Elle se rencontre aussi

enAfrique dans les zones de savanes. Les jeunes fruits à côtes longitudinales sontconsommés et commercialisés sous le nom de gombos de Chine. Adultes ils sontamers. Ils contiennent des graines non ailées. Dans la pharmacopée asiatique ils sontutilisés comme purgatif et vomitif (graine et racine), diurétique (tige) et pour letraitement de la jaunisse.

b. Luffa cordifolia Blume, synonyme Thladiantha cordifolia (Blume) Cogniaux, Luffa àfeuilles cordées, originaire des forêts tempérées de l'Asie présente en Inde, au Népal,Birmanie, Thaïlande, Laos et Vietnam et en Chine.

c. Luffa operculata Cogn., synonyme Luffa purgans Mart, originaire d'Amérique du Sud (Brésil) en zone tropicale. La tige anguleuse peut atteindre trois mètres de haut. Seslarges feuilles en forme de rein ou de cœur ont de trois à cinq lobes et mesurent 10 ou12 cm de long. Les fleurs axillaires jaune pâle sont monoïques et elles engendrent unfruit de la taille d'une prune, pointu comme un bec. Ce fruit gris ressemble à unecourge, avec des nervures longitudinales pourvues de nombreux petits piquants.L'intérieur est pulpeux, avec un fin réseau de fibres et des graines aplaties de couleurbrun clair (figureIII.4). Elle est généralement utilisée dans la pharmacopée traditionnelle.



Figure III.4: Fruit et grain de Luffa Operculata Cogn

d. Luffa Echinata Roxb originaire d'Asie

Elle contient de la silymarine, et plusieursétudes ont été développées en Inde sur ses propriétés hépato-protectrices (figure III.5).



Figure III.5. Fruit de Luffa Echinata Roxb

III.5. Utilisation de la Luffa dans différent domaines

L'utilisation de la Luffa comme plante industrielle a débuté au Japon entre1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel**[95]** .

III.5.1.Utilisation domestique

Les jeunes fruits sont employés comme légume cru préparés comme la courge ouconsommés comme des concombres**[96]** .

Une fois séparé de la peau, de la chair et des graines, le réseau de fibre après séchagepeut être employé comme éponge de salle de bains, éponge de nettoyage de casserole, devitre et de verre. La Luffa peut également être employée comme filtres et pour développerles produits chimiques purgatifs. Puisque la Luffa a un réseau compact des fibres étroites,son élasticité la rend utile pour beaucoup de produits comme des filtres, matérield'emballage et les paniers**[97].**

III.5.2. Utilisation pharmaceutique

Dans les diverses pharmacopées traditionnelles brésilienne, les feuilles fraiches (enemplâtre) sont employées pour traiter les furoncles, pour traiter la rhinite, la sinusite,aménorrhée et l'hydropisie. Des essais cliniques ont été effectués en 1999, pour uneutilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autrescomposants) dans le traitement des sinusites aiguës**[94]** .

III.5.3.Utilisation médicale et biologique

La plante est tonique, émétique et diurétique et utile dans le traitement de l'asthme etles maladies de peau. Elle est employée intérieurement pour le rhumatisme, mal de dos,

l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fibres de fruits secs sont employées en tant qu'éponges abrasives dans le soin de peau, pour enlever la peau morte d'où elle produit une lueur douce sur la peau. La circulation du sang que l'éponge induit sur la peau a été créditée comme soulagement pour les victimes rhumatismales et arthritiques**[89]** . Les fruits sont anthelminthique, carminative, laxatifs, dépuratoires, émollient, expectorant et galactagogue et sont utiles dans la fièvre, la syphilis, les tumeurs, splenopathy et lèpre. La vigne est développée plus généralement pour l'intérieur fibreux des fruits. Il a la propriété purgative et est employé pour l'hydropisie, la néphrite, la bronchite chronique et les plaintes de poumon. Il est également appliqué au corps dans l'ictère putride**[98]** .

III.6.Choix de la Luffa cylindrica comme matière première

La Luffa cylindrica se compose principalement de la cellulose, des hémicelluloses etde la lignine dont chacun de ces composants influencent son caractère adsorbant.

III.6.1.Cellulose

La structure de cellulose se compose de l'unité monomérique d'un b-D-glucopyranoselié par la tringlerie 1,4-glucosidic. La cellulose est un matériau biodégradable,renouvelable, peu couteux et de faible densité. C'est un homopolymère fortementfonctionnel, à chaînes linéaire, caractérisée par de hydrophobicité, de chiralité, et de sa grande capacité de modification chimique**[98]** . De plus, le réseau de de Luffa cylindrica montre la structure microspongieuse contenant entre 200 et 500 fibres micro-cellulaires menant au volume accessible élevé**[99]** pour cela, en raison de son structure unique, la Luffa Cylindrica a été employé comme adsorbant efficace.

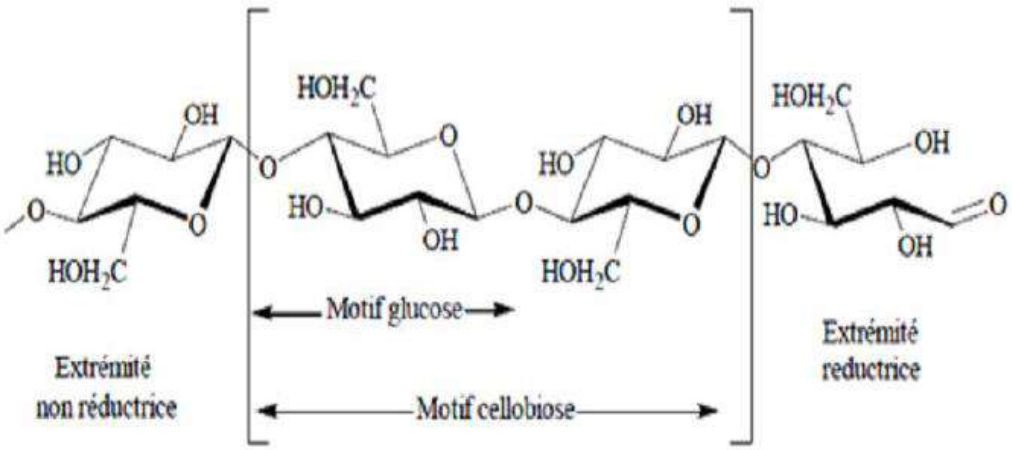


Figure III.6. Structure de cellulose

III.6.2.Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un des trois composants principaux de la biomasselignocellulosique, représentant ~20-40 % de la biomasse en poids. Elles constituent un groupe de polysaccharides complexes qui se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines (par exemple KOH 1M) et leur insolubilité dans l'eau. Leshémicelluloses sont définies structurellement comme des polysaccharides dont le squelette est composé de résidus β-(1,4)-D-pyranose, où l'O4 est en position équatoriale. De courtes chaines latérales sont fixées sur le squelette**[100]** .Au sein de la paroi cellulaire végétale, les hémicelluloses sont un groupe hétérogènede polymères branchés matriciels de relativement bas poids moléculaire qui sont associés à la cellulose et à d'autres polymères. Elles se lient étroitement à la surface des microfibrilles de cellulose et d'une microfibrille à l'autre, par liaison hydrogène, et dans ce sens sont des glycines assurant une réticulation**[101]** .

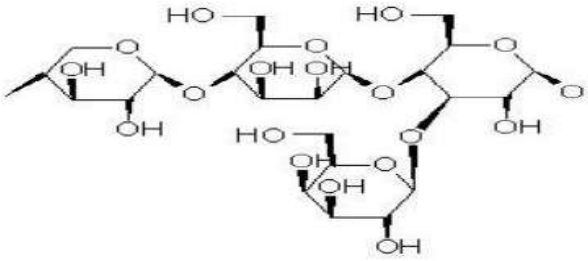


Figure III.7. Structure de l'hémicellulose.

III.6.3.Lignine

Groupe des substances végétales complexes, hautement polymérisées, imprégnant lesparois cellulosiques des cellules des tissus lignifiés. La lignine se trouve principalementlocalisée dans les structures intercellulaires et fournit la cohésion aux matériaux ligneux. Elle leur confère une résistance mécanique accrue, mais limitant leur élasticité. La lignine représente environ 25 % du poids du bois sec et 10 % de la composition de Luffa**[102]** .

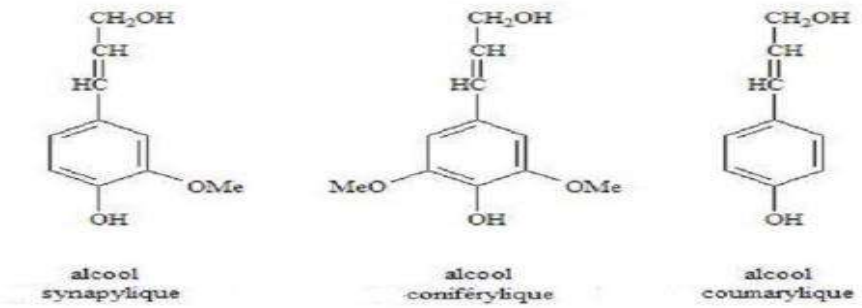


Figure III.8. Structure de lignine

III.7. Biodsorption de certains polluants sur la luffa cylindrica

III.7.1.Biosorption des métaux lourds

Cleber Antonio Lindino et al.**[103]** ont visé à explorer le processus de biosorption du métal du cadmium toxique (Cd) sur l'éponge de luffa en mode batch. Ils ont étudiés l'influence des différents facteurs notamment la température, la concentration de soluté, le temps et le pH du milieu sur le processus d'adsorption. Ils ont opté que pour des valeurs du pH alcalines, la formation des hydroxydes complexes, les carbonates et les complexes organiques abaissent la disponibilité des ions en métal pour la sorption sur les matériaux adsorbants. Un autre facteur important est que les valeurs dupH extrêmes peuvent endommager la structure du matériau adsorbant, entraînant la déformation cellulaire et la perte de masse significative d'où il a été remarquable que l'éponge ait adsorbé des quantités significatives de Cd dans la gamme de pH 4.0 à 6.0, indiquant qui n'est pas nécessaire pour ajuster le pH à la plupart des traitements des échantillons. Un taux de rétention élevé d'ions de Cd sur sa surface égale à 99.80% à pH 5.0 une fois filtré et 89.6% une fois mécaniquement remué. L'ion de Cd est spontanément et favorablement adsorbé par ce matériau, selon le modèle d'isotherme de Freundlich.

III.7.2.biosorption des composés organiques

a.Biosorption du phénol

Plusieurs études ont été faites sur le système de biosorption Luffa /phénol.**[104]** ont essayé d'évaluer les paramètres influençant sur l'adsorption du phénol par les fibres de la Luffa en système dynamique. Ils ont étudié la cinétique par les fibres brutes et modifiés afin de déterminer celui ayant une grande affinité par rapport à l'adsorbat.Tous les paramètres concernant le système dynamique ont été optimisés (la taille de lit, les débits des eaux à traiter, la température et les concentrations ... etc).

Dans toutes les expériences, les mesures sont faits sur une colonne de verre d'un diamètre égale à 4 cm et une longueur L= 12.5 cm. Ils ont opté pour une concentration C= 94 mg/L, et une masse m0 = 10 g, à température T = 20 C° en fixant la hauteur du lit à H= 5 cm avec un débit de Q= 0.19 gauche. L'analyse est faite à l'aide d'un spectrophotomètre UV à la longueur d'onde de 270 nm. À la fin ils ont conclus que l'augmentation de débit mène à un abaissement de l'efficacité de l'élimination et l'augmentation de la hauteur du lit a peu d'effet sur les caractéristiques du système (augmentation significative de la capacitépartielle).adapté à l'adsorption. L'équation de pseudo deuxième-ordre ainsi que le modèle de diffusion [**105]** ont étudié la cinétique et les isothermes de l'adsorption de phénol présent dans les solutions aqueux ainsi que les paramètres thermodynamiques. Des expériences d'adsorption en batch ont été réalisées en fonction du pH, du temps de contact, de la concentration en phénol, de la masse d'adsorbant et de la température. Les conditions optimales pour l'adsorption maximum ont été atteintes à pH 7, pour une masse de 3 g de FLC. Des modèles d'isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Temekin et de Dubinin–Radushkevichont été choisis pour évaluer l'adsorption du phénol sur la FLC. Ils ont constaté que le modèle de Langmuir est mieux de micropore a bien décrit les données de la cinétique. À partir des paramètres Thermodynamiques calculés, le processus d'adsorption s'est avéré un processus exothermique.

b. Élimination des colorants organiques

[1] ont utilisé la Luffa cylindrica comme adsorbant pourl'adsorption d'un colorant organique (bleu de méthylène) en utilisant le mode en batch. Différentes températures et concentrations en colorant ont été étudiées dans cette étude. La cinétique de l'adsorption a été réalisée aux deux températures constantes (303 et 323 K) avec uneconcentration fixe de BM (6 $mg.l^{-1}$) pour une masse de Luffa égale à 200 mg. Les isothermes d'adsorption ont été bien définies avec le modèle de Langmuir au lieu du modèle de Freundlich. La capacité moyenne d'adsorption de BM a été découverte en tant que 49 mg.g-1 pour une surface spécifique des fibres calculée en tant que 123 $m^2.g^{-1}$.À l'équilibre, ils ont remarqué que la quantité de BM adsorbé par la Luffa n'a pas été influencée par la température moyenne et l'effet de la concentration du BM dans le soluté a été dominant. Ils ont déterminé que l'adsorption de BM sur la Luffa est une réaction relativement irréversible et exothermique. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption de BM se produit spontanément sans exiger une énergie d'activationélevée.

CHAPITRE IV
Partie Expérimental

IV.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de traiter des solutions synthétiques de polluants organiques et inorganiques par biosorption sur luffa cylindrica, un biomatériau végétal issus des déchets agricoles. Cette étude passe dans un premier temps par la préparation de l'adsorbat qui est le support important pour la bisorption des différents types de polluants, puis nous présentant les différentes résultats d'essais de biosorption des polluants sur le support préalablement préparé.

Ce chapitre sera consacré tout d'abord à la présentation du matériels et les différentes méthodes expérimentales utilisées toute au long de cette recherche comme première étape. Puis nous passerons à la présentation des différents résultats obtenus comme deuxième étape .On rappelle que ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique du Hall de technologie (Université de Médéa).

IV.2. Matériels et méthodes

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé le matériel et les produits suivants :

IV.2.1. Matériels

1-Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMADZU).

2-Spectrophotomètre FTIR-8400.

3- pH-mètre (pH mètre /HANNA instruments).

4- Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, ...).

5-Agitateur magnétique et plaque chauffante.

6-Thermomètre.

7-Balance analytique.

8-Papier pH.

9-Etuve.

10- Bain marie thermostat.

IV.2.2. Produits chimiques

1- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1N).

2- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N).

3-Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 1N).

4-bicarbonate de sodium (NaHCO 31%).

5-L'eau distillée.

6- Les Colorants

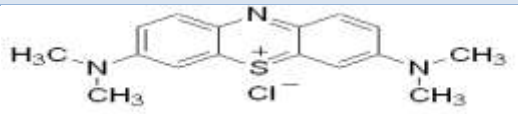
- Le Cristal violet (colorant cationique).
- Le bleu de méthylène (colorant cationique).
- La fuchsine basique (colorant cationique)

7-Les Métaux

- Chlorure de cobalt ($CoCl_2$)

- **Le bleu de méthylène :** est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. Le bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Le **tableau IV.1** récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant **[106].**

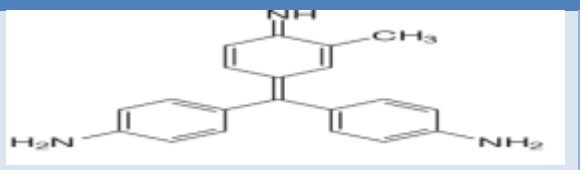
Tableau IV.1 . Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.

Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Structure chimique	
Dénomination chimique	chlorure de bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium
Masse molaire	319,85 g/mol
λ_{Max}	660 nm
Apparence	Poudre bleu foncé inodore
Solubilité dans l'eau	50 g·L-1eau à 20 °C

- **La fuchsine basique** : est un colorant triaminotriphénylméthane de formule moléculaire C20H20N3.C'est un mélange de trois colorants Para rosaniline, Rosaniline et Magenta

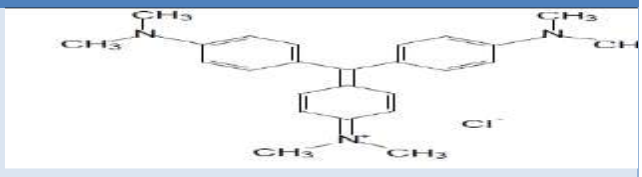
II et donc connu sous le nom de Magenta II. C'est un de ces rares colorants inflammables ; Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Le tableau IV.2 récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant **[107]**.

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques de fuchsine basique.

Formule brute	**C20H20N3·HCl**
Structure chimique	
Dénomination chimique	4-[(4-Aminophényl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5- dienylidene) méthyl aniline hydrochlorure
λ_{Max}	544-548 nm
Masse molaire	337,86 g/mol
apparence	solide vert sombre
Solubilité dans l'eau	2 650 mg/L d'eau à 25 °C

- **Le Cristal violet** : Le violet de méthyle est un terme qui englobe trois composés qui diffèrent par le nombre de groupes méthyle fixés au groupe fonctionnel amine. Ils sont tous solubles dans l'eau, l'éthanol, le diéthylène glycol et le dipropylèneglycol.
  Le tableau IV.3 récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant **[108]**

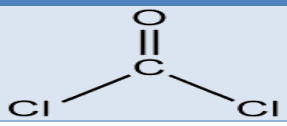
Tableau IV.3: Caractéristiques physico-chimiques de cristal violet.

Formule brute	**$C_{25}H_{30}ClN_3$**
Structure chimique	
Dénomination chimique	Chlorure d'hexaméthylpararosanilinium
Masse molaire	408 $g.mol^{-1}$
λ_{Max}	590nm

Apparence	Poudre vert foncé ou cristaux
Solubilité dans l'eau	Elevé
Utilité	Textile, Colorant en bactériologie

- **Chlorure de cobalt** : est un composé inorganique constitue de cobalt et chlore de formule $CoCl_2$. On le trouve usuellement sous la forme d'hexahydrate $CoCl_2$-$6H_2O$, qui est le composé du cobalt le plus commun en laboratoire **[109].**

Tableau IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques de chlorure de cobalt.

Formule brute	**$CoCl_2$**
Structure chimique	
Dénomination chimique	Cobalt dichloride
Masse molaire	129.939 g/mol
λ_{Max}	500-700 nm
apparence	Poudre rouge foncé
Solubilité dans l'eau	529 g/l (eau, 20 °C)

IV.2.2. Méthodes d'analyse

IV.2.2.1. La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à l'aide d'une balance (Denver Instrument).La gamme de mesures est comprise entre 0.25 et 10 g avec une précision de 0.0001g dans une zone de température comprise entre 10 et 30°C.

IV.2.2.2. pH métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (HANNA instruments) équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales

IV.2.2.3. Bain mare thermostat

Les températures des déférentes solutions ont été réglées à l'aide d'un bain marie thermostat De laboratoire (GFL 1083) qui offre un contrôle précis de la température (figure IV.1)



Figure IV.1: Bain marie thermostat.

IV.2.2.4. Analyse par FTIR

La Caractérisation des différents adsorbants (Luffa cylindrica) avant et après adsorption des colorants et des métaux a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau **[110]**. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes **[111]**.

- Spectrophotomètre FTIR-8400 : un Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre **400 cm-1**et **4000 cm-1**, de type (Shimadzu- Japon). (Figure IV.2).



Figure IV.2: Spectrophotomètre FTIR-8400.

IV.3.Préparation de biosorbant et de solutions (colorées et métalliques)

IV.3.1. Préparation des échantillons de biomatériau

L'objectif voulu du lavage et d'éliminer tous le débris végétaux et autres impuretés (reste de terre….) qui peuvent modifier les propriétés relatives à l'adsorption. Pour en aboutir, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Découper longitudinalement l'éponge fibreuse et éliminer les toiles radiales.
- Laver avec l'eau distillée à 80°C pendant 2h.
- Répéter l'opération jusqu'à l'élimination de toutes les impuretés.
- Laver avec l'eau distillée et d'un tensioactif à 80°C et répéter l'opération une 2^{eme} fois.
- Laver à l'eau distillée, sécher à l'étuve à 40°C pendant 3 à 4 h.

Puis le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour évaporé l'humidité La masse séchée a été ensuite broyée avec un broyeur puis conservée pour les essais d'adsorption. Le broyage fin est rendu possible grâce à un appareil de marque (SONASHI).

IV.3.2.Activation de matériaux

Après lavage et séchage, on prend un échantillon du luffa cylindrica et la soumise à des traitements et des activations thermiques.

IV.3.2.1.Traitement thermique (calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des supports préparés au laboratoire à partir de la calcination de luffa cylindrica. Après un lavage préliminaire ces matériaux ont été calcinés à 500C à l'aide d'un four, avec exclusion d'aire dans un four électrique pendant une heure.

IV.3. 2.2.Traitement par l'acide sulfurique(H_2SO_4) 24h à température ambiant Pour ce traitement 25 grammes de luffa est mélangé avec 250 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1N pour subir un traitement thermochimique à température ambiants pendant 24h après ce traitement thermique le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever dans une solution de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) 10% pendant une nuit.

IV.3.2.3.Traitement par l'acide sulfurique(H_2SO_4) 1h à température 150°C

Pour ce traitement 25 grammes de luffa est mélangé avec 250 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1N pour subir un traitement thermochimique à température 150C pendant 1h, après ce traitement thermique le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever dans une solution de bicarbonate de sodium**($NaHCO_3$)** 1% pendant une nuit.

IV.3.2.4.Traitement avec de la soude caustique

Le traitement par de la soude caustique consiste à mélanger une certain quand du luffa avec un certain volume de la soude caustique **(NaOH)** 0,1M donna rapport poids/volume de 1/5 qui est bissé au repose pendant 24heur avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu'à l'obtention de la neutralité **(pH neutre).**

IV.3.3.Caractérisation des matériaux

IV.3.3.1. Mesure de pH et de conductivité

Le pH mesuré avec un pH-mètre (HANNA) dans le filtrat de 1g de luffa cylindrica mis en contact avec 10 ml d'eau distillée préalablement agitées pendant 2h, la conductivité caractérise la résistance au passage du courant en solution contenant les porteurs de charge ou ions : cation et anion y compris les protons H^+ et les hydroxyles OH^+ apportés par le changement de pH de la solution. La conductivité est réalisée en utilisant un conductimètre sur le même filtrat que le pH.

IV.3.3.2.Tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (Analysensieb-retsch-5657 haan w) dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1, 0.5 et 0.315mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.315mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.

IV.3.3.3.Teneur en matières sèches

Le taux de matière sèche (MS) a été obtenu après passage à l'étuve d'un échantillon de (1g) de luffa cylindrica pendant 24h à 105°C suivi d'un refroidissement au dessiccateur.

IV.3.3.4.Taux de cendre

Le taux de cendre brute ou matière minérales (MM) a été obtenu par calcination à 600°C pendant ou moins 6h.tous les résultats ont été exprimés.

IV.3.3.5.Taux de gonflement

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau distillée. Sa détermination a été effectuée en mesurant le volume occupé dans une éprouvette de 100 ml par une masse connue de matériau (0.315 mm) sec (1g). Après avoir ajouté de l'eau distillée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24h. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté à celui de l'échantillon sec.

IV.3.3.6.Détermination de pHpzc

- Préparation d'une solution de NaCl de (0.01N) ;
- Ajustement de pH (2, 4, 6, 8, 10 et12) puis introduction d'une masse de support;
- Agitation pendant 48h (à une température ambiante) ;
- Mesure du pH final dans chaque solution ;
- Tracé du pH final en fonction de pH initial et de la bissectrice. L'intersection des donnes le pHpzc.

IV.3.2. Préparation des solutions des colorants et des métaux pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de chaque colorant (cristal violet, bleu de méthylène, fuchsine basique) (10 mg/l) a été préparée par dissolution de 10 mg de poudre dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des trois colorants ont été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 0.5 mg/l jusqu'à 10 mg/l.

La solution mère de métal (chlorure de cobalt) (100g/l) à été préparé par dissolution de 100g de poudre dans 1L d'eau distillées. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage de métal a été établie pour les différentes concentrations de solution fille allant de 0.5g/l jusqu'à 4g/l.

IV.3.2.1. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = log\frac{I_0}{I} = \varepsilon CL \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Avec:

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Avec:

C_0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : le rendement de décoloration.



Figure IV.3: Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

IV.3.2.2.Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des colorants par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de colorant c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) pour laquelle

l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration. Pour déterminer (λ_{max}) de chaque colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, et ce pour une longueur d'onde variée entre 200 nm et 800 nm, Les résultats des mesures de l'absorbances pour chaque colorant sont présentés sur les figures (**IV.4), (IV.5), (IV.6)** et **(IV.7).** Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les trois colorants sont respectivement, **572 nm** pour le **cristal violet**, **528 nm** pour la **fuchsine basique, 648 nm** pour le **bleu de méthylène, 536 nm** pour **le chlorure de cobalt**.

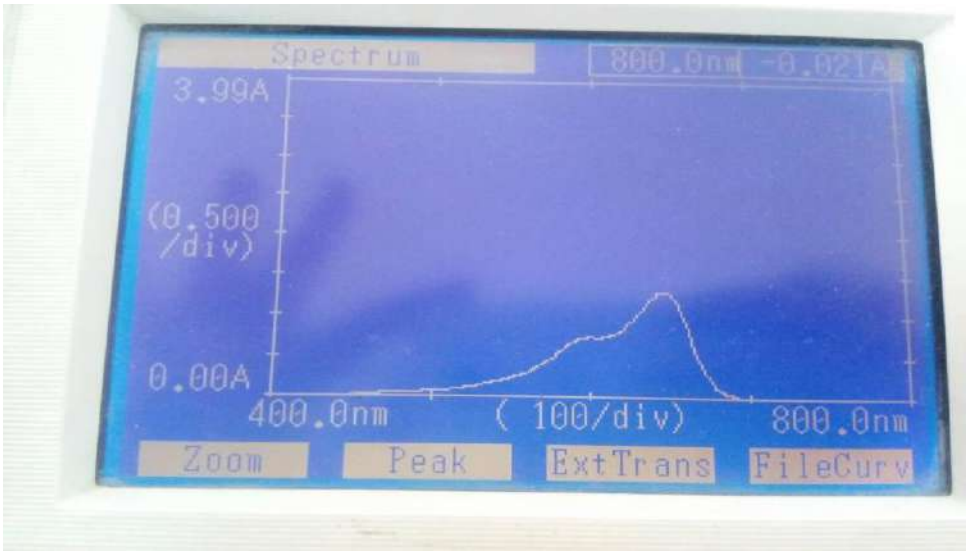


Figure IV.4: Spectre UV/Visible de bleu de méthylène (**6 mg/l**, **pH= 6.83**).

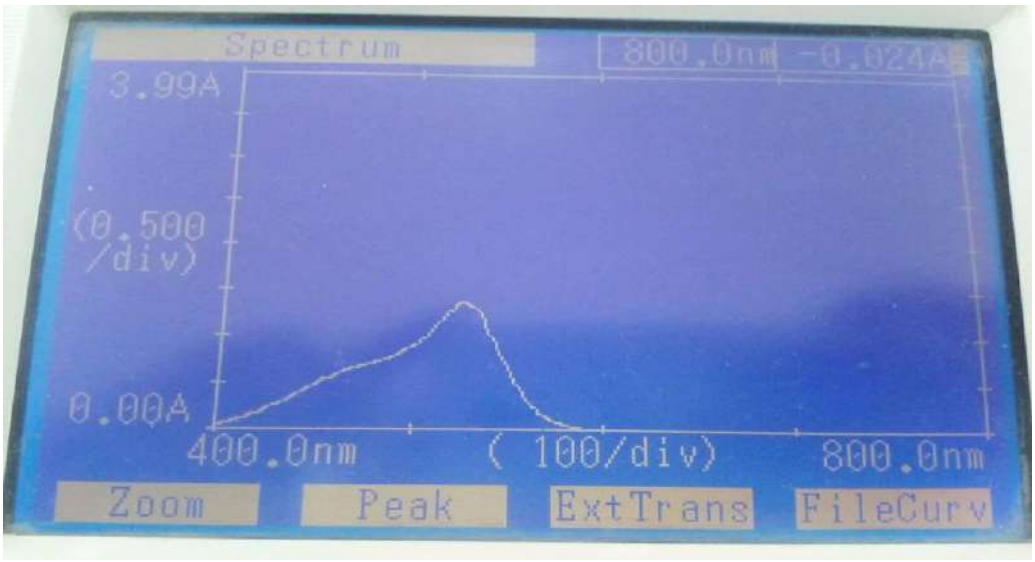


Figure IV.5: Spectre UV/Visible de fuchsine basique (**6 mg/l**, **pH= 8.42**).

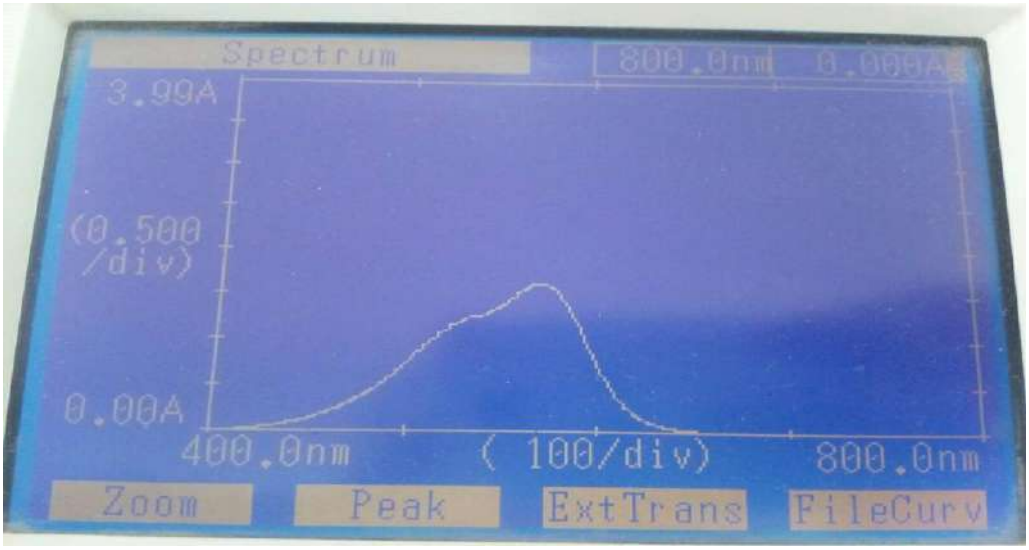


Figure IV.6 : Spectre UV/Visible du Cristal violet (**6m g/l**, **pH= 6.77**).

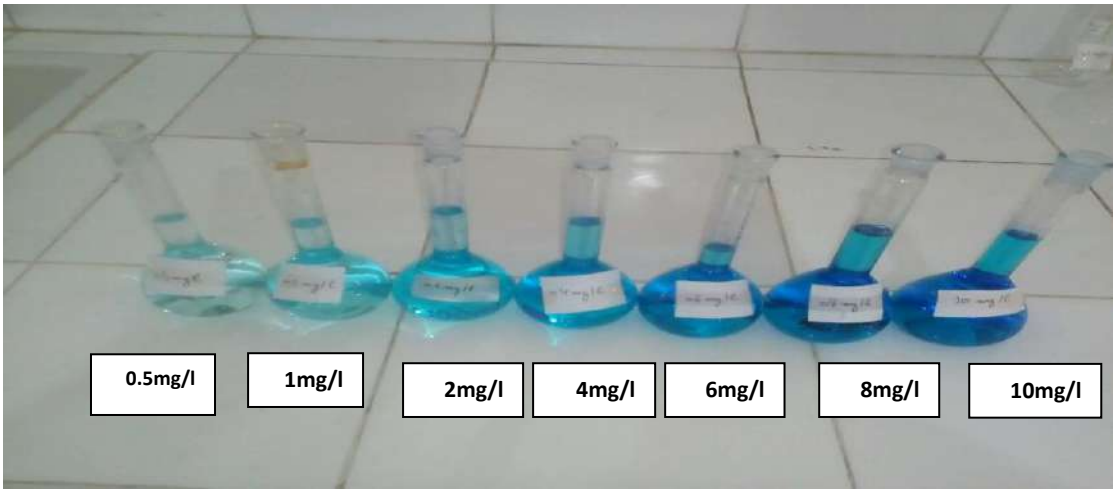


Figure IV.7: Spectre UV/Visible du chlorure de cobalt (**6m g/l**, **pH= 6.77**).

IV.3.2.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage

A fin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions de cristal violet, fuchsine basique et bleu de méthylène de concentration 1000 mg/l a été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations allant de 0.5 mg/l.

Les courbes d'étalonnage sont illustrés sur les figures **IV.9, IV.11, IV.13** et **IV.15.**



Figures IV.8: Les différentes concentrations de bleu de méthylène pour établir la courbe d'étalonnage.

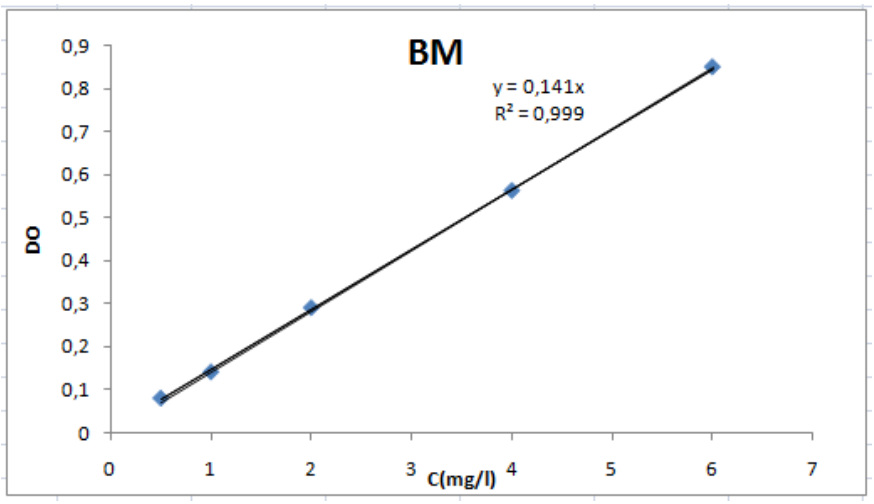


Figure IV.9: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λ_{max}



Figures IV.10: Les différentes concentrations de fuchsine basique pour établir la courbe d'étalonnage.

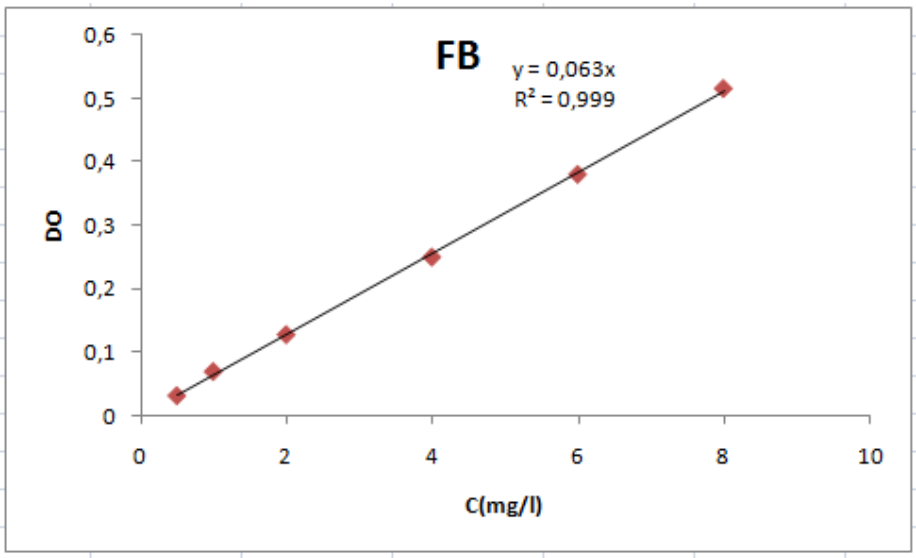


Figure IV.11: Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λ_{max}.



Figure IV.12: Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe d'étalonnage.

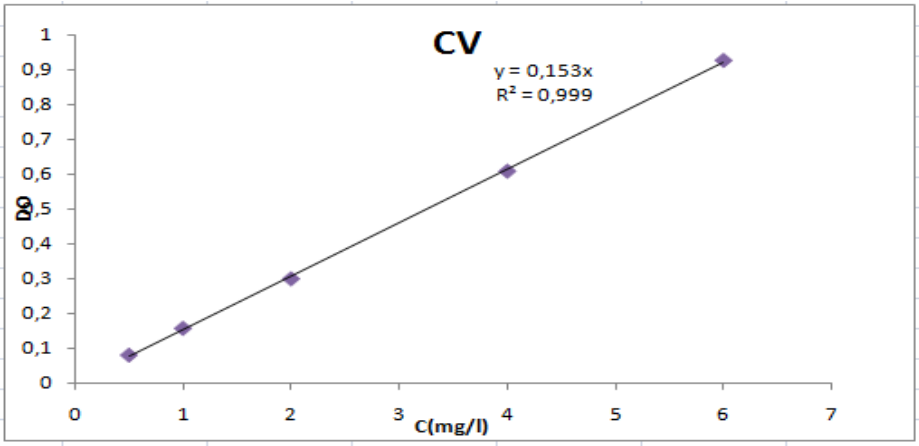


Figure IV.13: Courbe d'étalonnage de cristal violet à λ_{max}



Figure IV.14: Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe d'étalonnage.

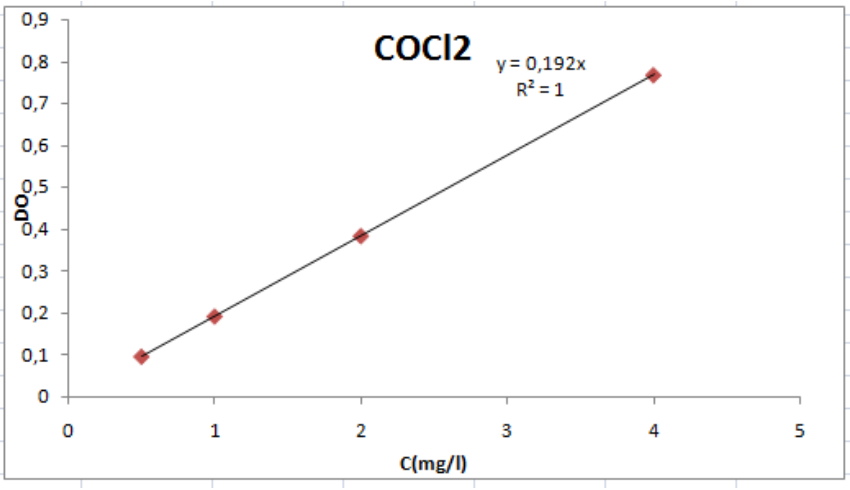


Figure IV.15: Courbe d'étalonnage de chlorure de cobalt à λ_{max}

IV.4. Résultats et discussion

IV.4.1.Caracterisation de luffa cylindrica

La figure suivante illustre l'éponge de luffa (a), luffa lavée et séchée (b) et les fibres de luffa après broyage (c)



(a) (b) (c)

Figure IV.16. Eponge de luffa cylindrica avant lavage, après lavage,fibre de luffa

IV.4.2. Analyse granulométrie

La distribution granulométrique réalisée à partir du cumul de masse de fibre de luffa en fonction de leurs tailles illustrée sur la figure (IV.17) montre, que ce support est de granulométrie variée (étalée) car CU>2. D'autre part ce même matériau est perméable car le coefficient perméabilité ou coefficient de HAZEN (K) qui le représente est compris entre 0,1<K<0,5 ; ce qui donne au TPAL une aptitude à l'adsorption ou filtration de polluants. Les valeurs des coefficients CU et K sont obtenus à partir des équations (IV.3 et IV.4) successivement. Les valeurs de tailles effectives TE60% et TE10% sont extrapolées de la courbe.

$$CU = \frac{TE_{60\%}}{TE_{10\%}} \quad \textbf{(IV.3)} \qquad ; \qquad K = 10^4 \times d_{10}^2 \quad \textbf{(IV.4)}$$

TE : taille effective en µm, **d** : diamètre effective à 10% en mm

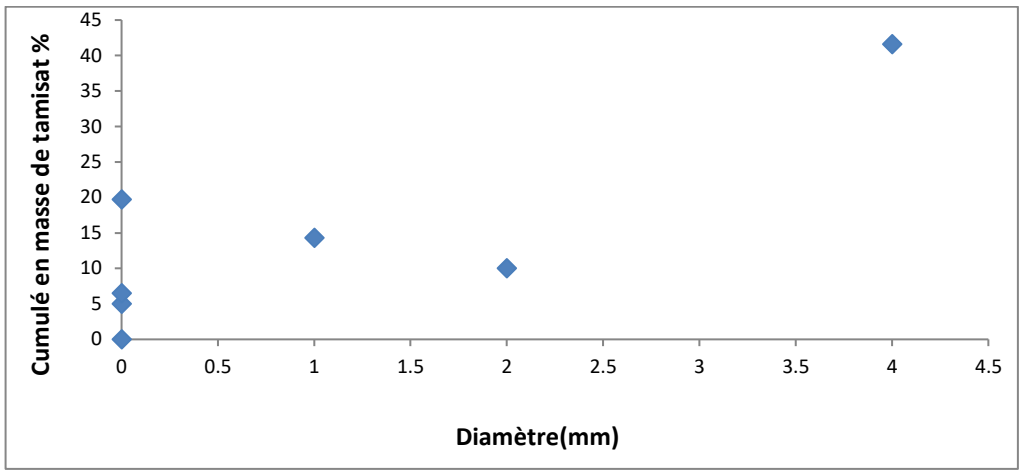


Figure IV.17. Courbe de la distribution granulométrique des fibres de luffa cylindrica

IV.4.3. Le pH du point zéro charge e pH $_{pzc}$

La figure (IV.18) montre le pH final en fonction du volume versé de solution acide et base, le pH zéro est déduit pat l'intersection de courbe tracée avec l'axe des ordonnée. Le pH avec lequel la charge de la surface pleine est zéro est mentionné comme le point nul de charge (pH pzc). Au-dessus du pH pzc la charge extérieure de l'adsorbant est négative. D'après la courbe le pH pzc de luffa est égal à 7.

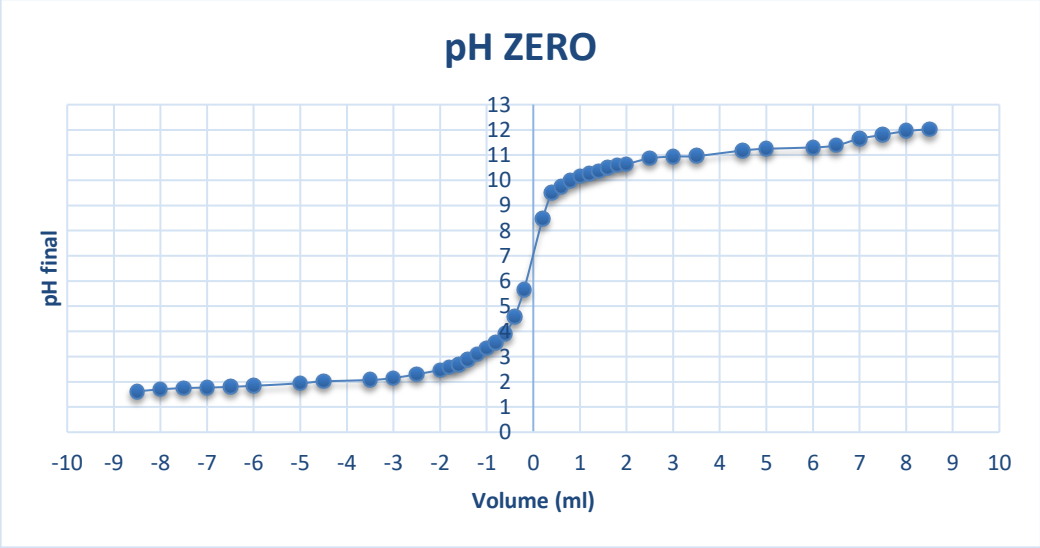


Figure IV.18: Détermination de pH_{PZC} de luffa cylindrica

L'ensemble de reste des caractéristiques physico-chimiques de fibres de luffa sont représentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Caractéristiques physico-chimiques de fibre de luffa cylindrica

Paramètres	Valeurs
Diamètre (mm)	**4**
Humidité à 105°C (%)	**4.5**
pH	**6.55**
Conductivité (µS/cm)	**262.1**
Taux de cendre (%)	**1**
Teneur en matières sèches (g)	**0.4**
Taux de gonflement	**456**

Comme on peut constater sur ce tableau, les fibres de luffa ont un ph relativement acide. L'acidité totale de la surface du matériau est représentée par les oxydes de surface qui ont un maximum de groupes lactones et des traces de groupes carboxyles et de phénol.
Des taux d'humidité, taux de cendre et de matières sèches caractéristiques d'un matériau ligno-cellulosique. Un taux de gonflement prononçait indiquant ainsi le pouvoir biosorbant de notre support dans l'élimination de différents polluants.

IV.4.5. Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR

Les spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) des fibres de luffa LB, LC, LT H_2SO_4(1h) , LT H_2SO_4(24h) , LT NaOH sont présentés sur les figures ci-dessous.

Le tableau (IV.6) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

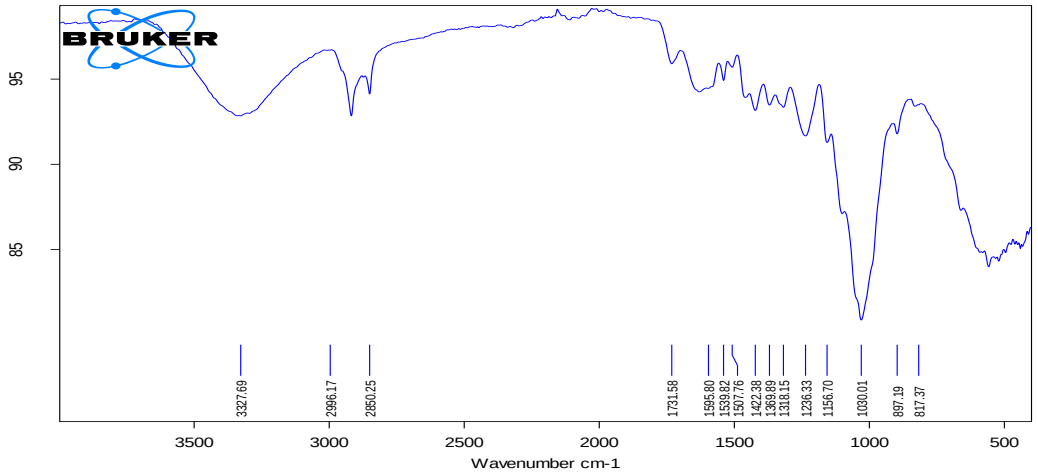


Figure IV.19: Spectre FTIR Luffa brut

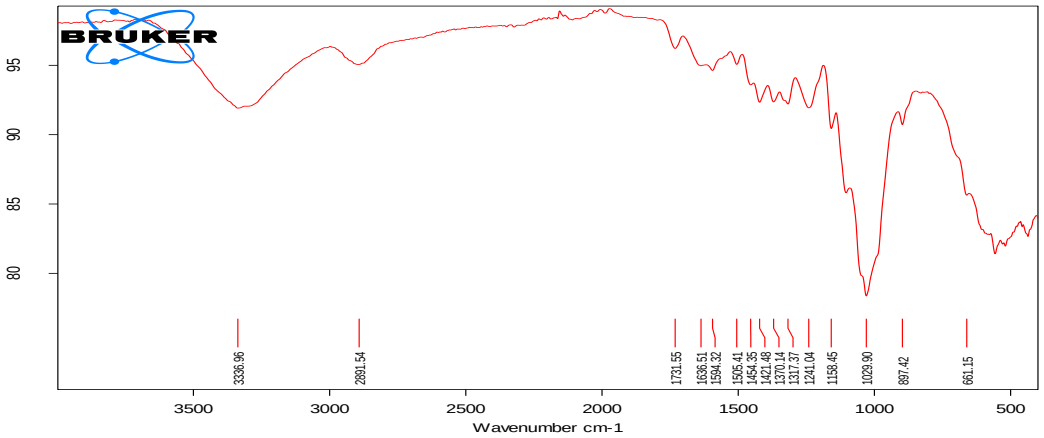


Figure IV.20: Luffa traitée par H_2SO_4 (24 heure, T° ambiante)

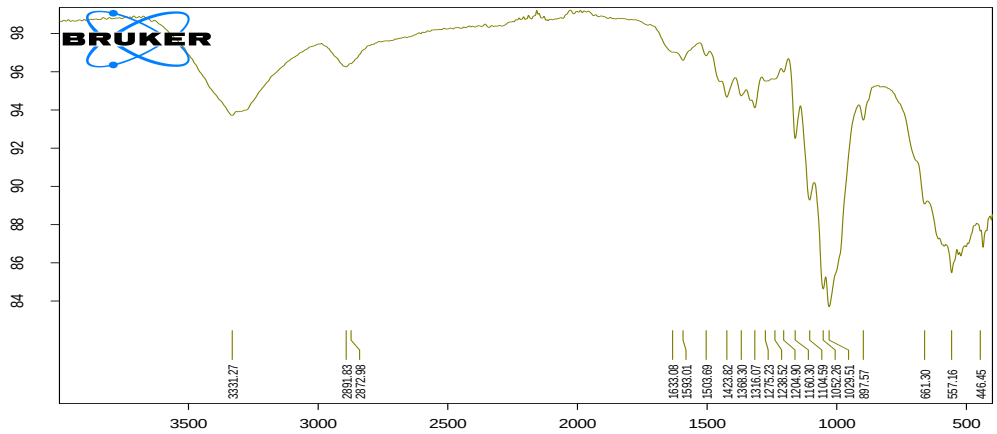


Figure IV.21. Luffa traitée par H_2SO_4 (1 heure, 150°C)

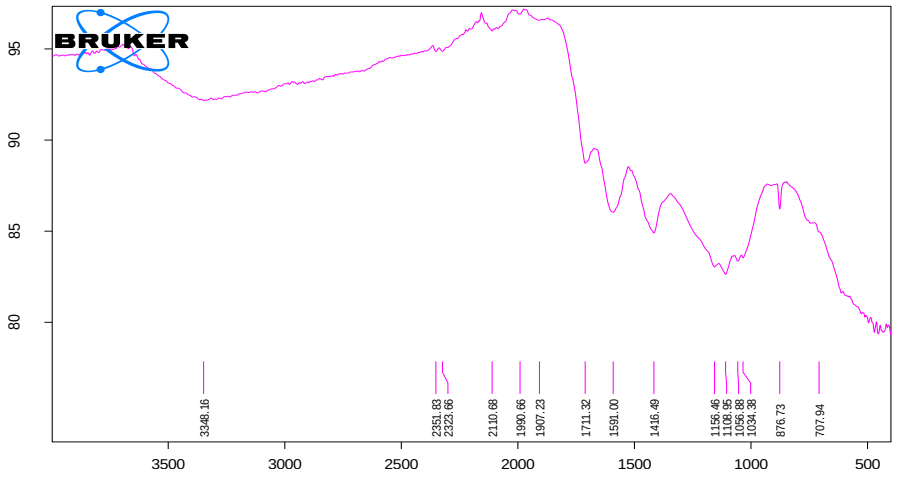


Figure IV.22. Luffa traitée calcinée à 550°C

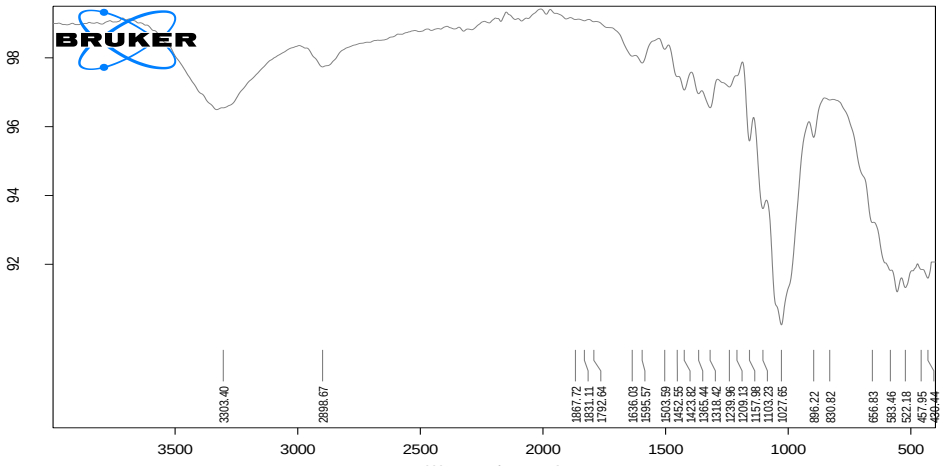


Figure IV.23. Luffa traitée par NaOH

Les spectres FTIR obtenus montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans les fibres de luffa cylindrica, les principaux pics caractéristiques sont illustrer dans le tableau (**IV.6**).

Tableau IV.6: Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux étudiés

Types de luffa	**Liaison correspondante**	**Nature**	**Longueur d'onde (cm^{-1})**
	O-H alcool lié	Élongation	3327.96
	C-H	Élongation	2850.25 - 2996.17

Luffa brute	C=O	Élongation	1731.58
	C=C aromatiques	Élongation	1595.80
	C-O-C du cycle pyranose C-O des groupements alcool primaire (-CH2-OH)	Élongation déformation	1030.01
Luffa traitée par H_2SO_4 à T=25°C Pendant 24h	O-H	Élongation	3336.96
	C-H	Élongation	2891.54
	C=O	Elongation	1731.55
	C=C	Elongation	1636.51
	C-H	Déformation	1454.35
	C-H	Déformation	1241.04
Luffa calcinée à T=500°C pendant 1h	O-H alcool lié	Élongation	3348.16
	C≡C	Élongation	2210.68-2323.66
	C=O	Élongation	1711.32
	C=C	Élongation	1591.00
	C–OH C–C	Élongation Élongation	1034.38 – 1156.38
Luffa traitée par NaOH	O–H alcool lié	Élongation	3303.40
	C–H	Élongation	2898.67
	C=C	Élongation	1636.03
	O–H	Déformation	1318.42
	C–C	Élongation	1209.13
	C–H m - disubstitué	Déformation	696.83
Luffa traité par H_2SO_4 à T=150°C Pendant 1h	O–H alcool lié	Élongation	3331.27
	C–H	Élongation	2872.98 - 2891.838
	C=C	Élongation	1633.08
	C–H	Déformation	1368.30
	O–H	Déformation	1316.07
	C–O–C	Élongation	1204.60 – 1275.23
	C–C	Élongation	1029.51 – 1052.26

Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur du matériau traité en groupements fonctionnels a augmenté.

IV.4.6.Adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des métaux sur luffa cylindrica, nous avons commencé par l'étude d'adsorption des métaux sur un luffa brut (fibre). Cette étude vise l'étude de l'adsorption de chlorure de cobalt, sur les fibres de luffa cylindrica, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de d'élimination a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la concentration de métal et la masse de l'adsorbant).

IV.4.6.1.Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est attient est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfère du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de transfert entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Tout d'abord nous avons pris un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de chlorure de cobalt mise en contact avec une masse de 0.5g de fibre de luffa, l'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C et au pH naturel de solution.

Le suivi de la variation de la concentration de chlorure de cobalt en fonction du temps a été réalisé par la mesure de l'absorbance chaque 2 min à l'aide d'un spectrophotométre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.24).

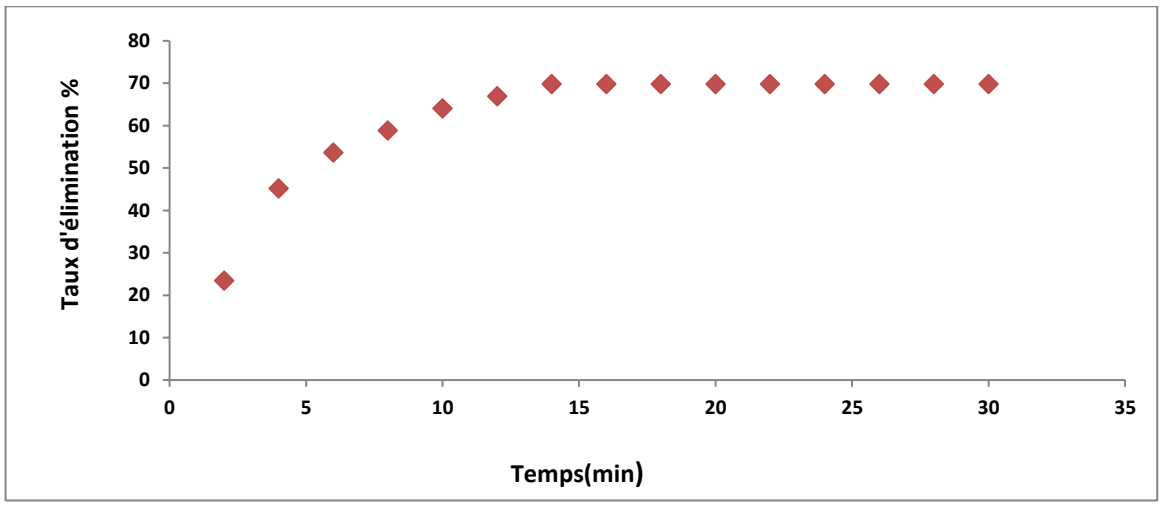


Figure IV.24: L'effet du temps de contact sur l'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica (C_0 = 10g/l, T=25°C, m=0.5 g, pH initiale =6.94)

D'après les résultats montrés sur la figure, on constate que le rendement de l'élimination de solution de chlorure de cobalt augmente en fonction du temps jusqu'à qu'il atteint une valeur de **69.79%** après une durée de contact de 15 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.4.6.2.Effet du pH

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes d'adsorption. Pour connaitre son influence sur l'adsorption des métaux sur la luffa cylindrica nous avons suivi l'effet du pH sur le taux d'élimination pour une concentration initiale de 10g/l, un temps de contact de 15 min, une masse de 0.5g et un volume initiale de 100 ml, l'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C

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

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement d'élimination de chlorure de cobalt nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.25).

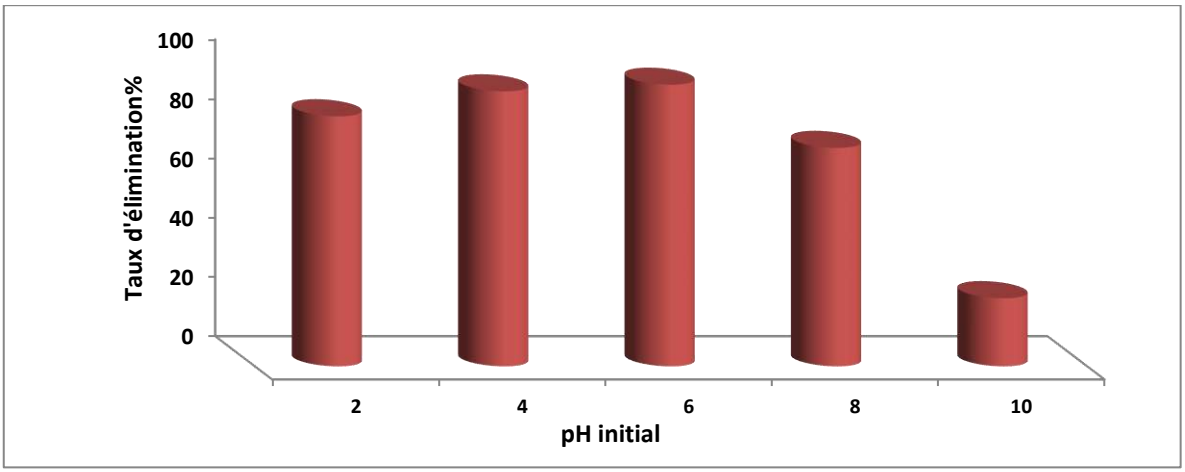


Figure IV.25: Effet du pH initial sur l'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica (C_0 =10g/l, m=0.5g, T=25°C).

A l'issue de la figure on remarque qu'on à une diminution du taux d'adsorption pour les pH basiques ce qui se traduit par une diminution du taux de d'élimination, pour des pH relativement neutre on enregistre une augmentation des taux de d'élimination, des taux plus élevés sont obtenus vers les pH acides. Le meilleur taux d'élimination **(94.84%)** a été obtenu pour de pH naturel de solution.

IV.4.6.6.Effet des masses de l'adsorbant

Dans cette étude nous avons préparés des fibres du luffa de différentes masses allant de 0.5g à 2g. L'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination a été étudié pour des concentrations initiales de 10g/L, un temps de contact de 15 min, un volume initiale de 100ml température ambiante et au pH naturel de solution. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.26).

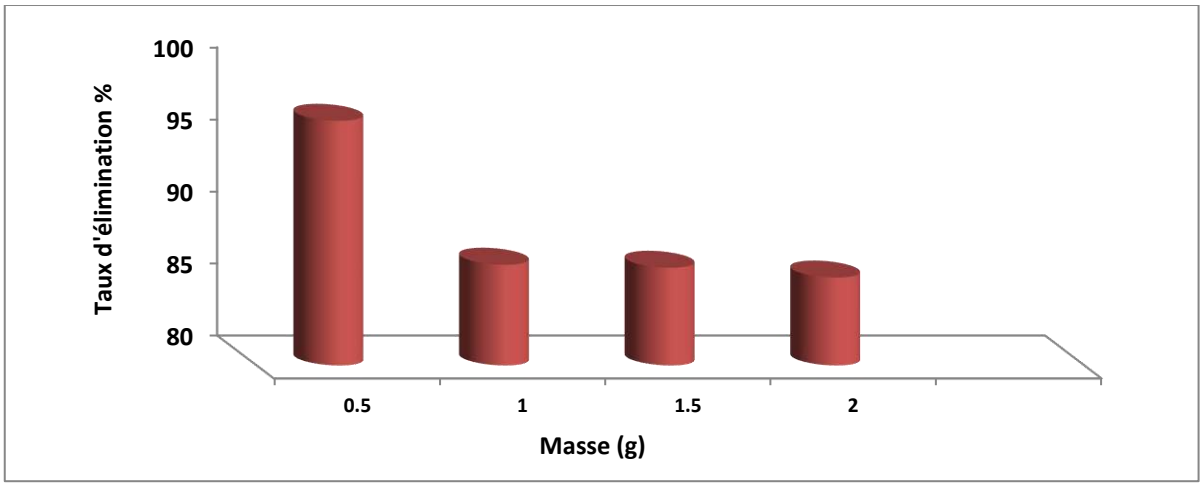


Figure IV.26. Effet des masses sur l'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica. (C_0 = 10g/L, T=25°C, pH initial=6.94)

D'après la figure ci-dessus, on n'observe que la capacité d'adsorption diminué avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

IV.4.6.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en métal a été étudié en immergeant les fibres de luffa cylindrica dans 100 ml de solutions de chlorure de cobalt, au pH naturel de solution et à température ambiante, avec une masse d'adsorbant de 0.5g.

L'effet des concentrations initiales en métal sur le rendement d'élimination a été étudié pour des concentrations **de 0.5 g/l à 10g/l.**

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.27)

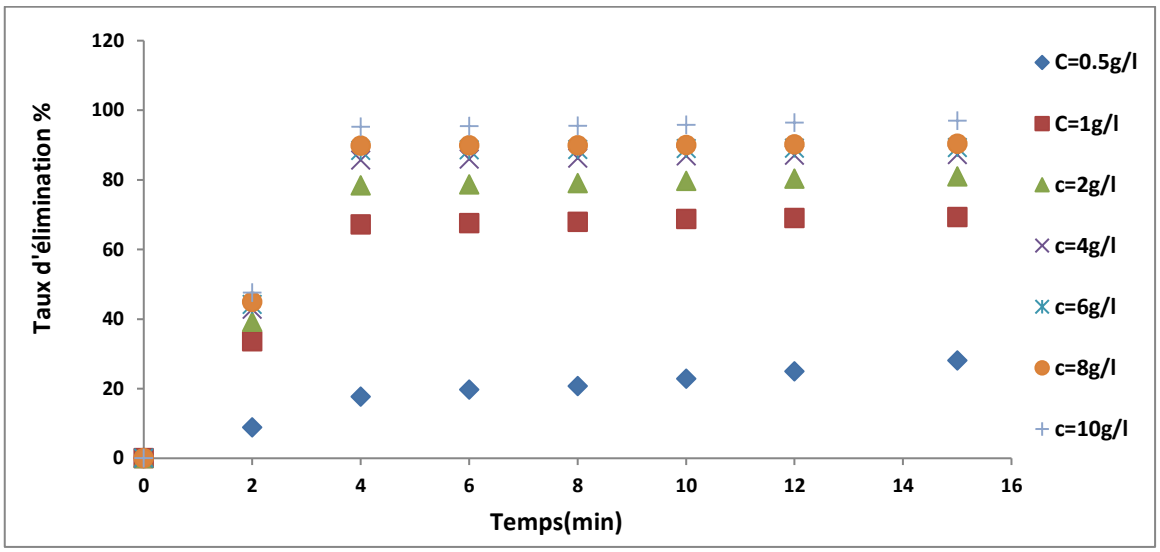


Figure IV.27. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de chlorure de cobalt (m=0.5g, T=25°C, pH initial=6.94)

À partir des figure, on remarque que les taux de décoloration augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, on enregistre de valeur de **96.97%** pour une concentration initiale de 10g/l, ces taux augmentent progressivement avec l'augmentation des concentrations initiales pour marquer des valeurs plus faible à **0.5 g/l** et qui est estimées à **28.13%.**

IV.4.6.7.Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée avec de solution de chlorure de cobalt (100 ml) des concentrations égales à 10g/l, une masse de 0.5g et au pH naturel de Les différentes solutions sont plongées dans un bain thermostat pour garder la température désirée constante. L'effet de la température sur le taux de décoloration des colorants a été étudié pour les températures de 25°C, 40°C et 60 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.28).

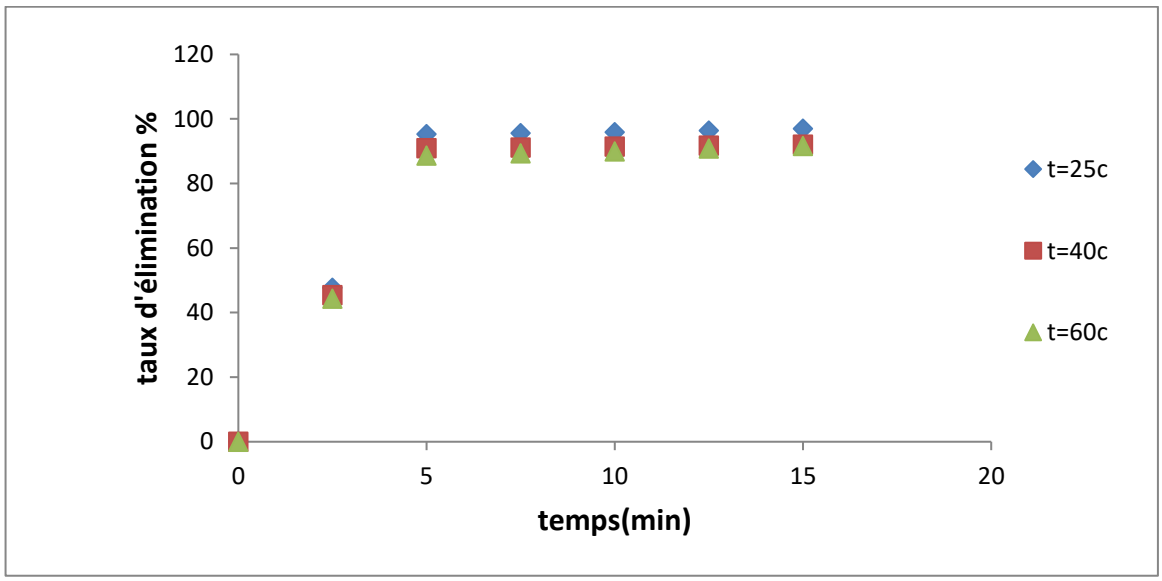


Figure IV.28. Effet de la température sur l'adsorption de chlorure de cobalt (C_o=10 g/l, m=0.5 g, pH initial=6.94)

La figure montre l'effet marquant de la température sur le taux de d'élimination de chlorure de cobalt. On remarque que plus la température augmente plus la capacité d'adsorption sur la luffa cylindrica diminué et par la suite le taux de décoloration diminué, le meilleure taux de décoloration est enregistrés à 25°C (**96.97%**).

IV.4.7. Cinétique d'adsorption des polluants sur luffa brute et activée

IV.4.7. 1.Cinétique d'adsorption de chlorure de cobalt

La cinétique d'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa (brut et activé) a été réalisée pour une concentration initiale en métal de 10g/l, un volume de 100 ml, une masse de 0.5g de fibre de luffa et au pH naturel de solution et à température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV.29).

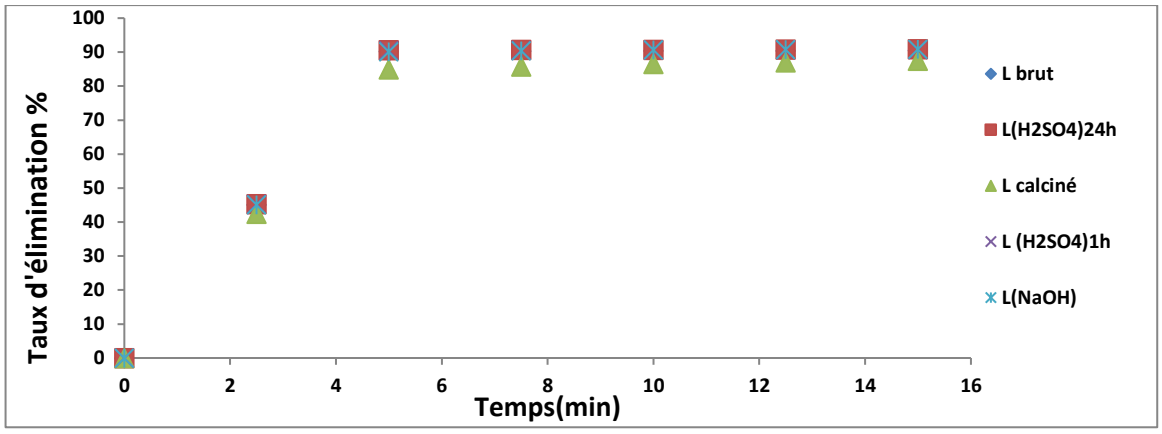


Figure IV.29: Cinétique d'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica [brut et activé] (C_0 = 10g/l, T=25°C, pH initiale=6.94)

La figure IV.29 montre une cinétique d'adsorption très rapide, l'équilibre adsorbat/adsorbant est atteint après 5 minutes. avec des taux de décoloration de 90.2%,90.57%,84.94%, 90.52% et 90.15% pour LB, LT H_2SO_4 à T=25°C pendant 24h,LC, LT H_2SO_4 à T=150°C pendant 1heure et LT NaOH respectivement.

Au-delà de 5 minutes une fixation de l'adsorption est observée qui est estimée en terme d'élimination à 90.46 % pour LB, 90.88% pour LT H_2SO_4 à T=25°C pendant 24h, 87.44 % pour LC, 90.78% pour LT H_2SO_4 à T=150°C pendant 1h, 90.83 pour LT NaOH.

Le taux d'éliminations enregistrées pour luffa calcinée est relativement faible en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation des autres supports activés.

IV.4.7.2.Cinétiques d'adsorption des colorants

La cinétique d'adsorption des colorants sur les fibres de luffa a été réalisée pour une concentration initiale en colorant de 6 mg/L, un volume de 100 ml, une masse de 0.5g de fibre de luffa (brut et activé), au pH naturel de chaque solution et de température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous.

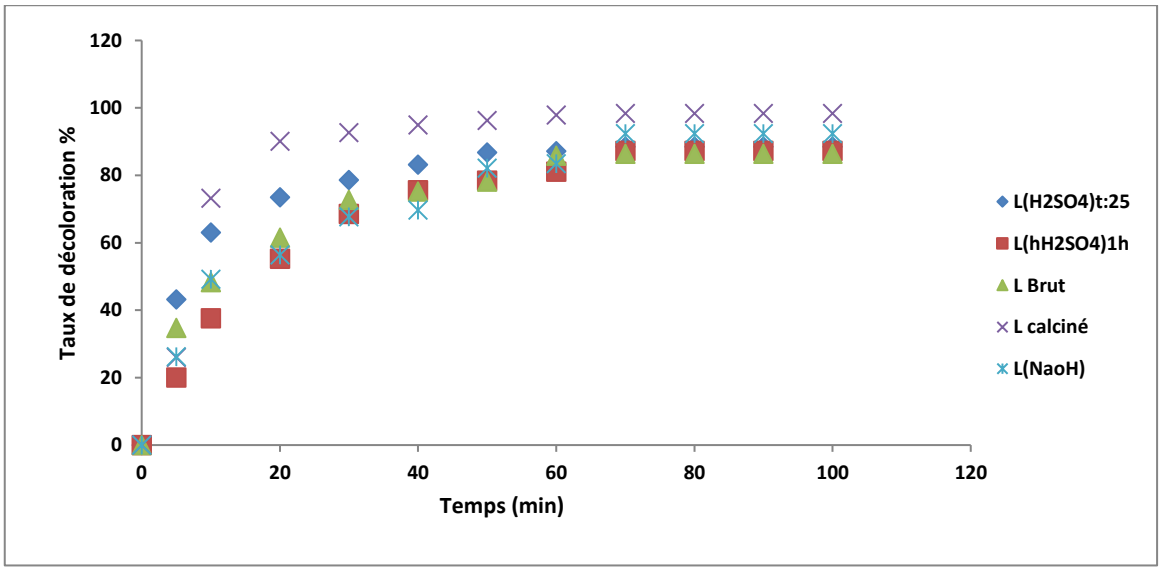


Figure IV.30. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les fibres de luffa cylindrica (C_0=6 mg/l, m=0.5g, T=25°C, pH=6.83)

La figure ci-dessus montre une cinétique d'adsorption de bleu de méthylène relativement lente, caractérisée par augmentation rapide de la fixation des molécules de colorants sur les fibre de luffa et ce durant les 30 premières minutes où on enregistre des taux de décoloration de 78.6 %,68.55 %, 72.64%,92.67%,67.61% pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h,LB, LC et LT NaOH respectivement.

Au-delà de 30 minutes une augmentation relativement faible de l'adsorption est observée qui est estimée en terme de décoloration à 88.41 % pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, 87.23 % pour LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h, 86.4 % pour LB, 98.34% pour LC et 92.31% pour LT NaOH.

Les taux de décolorations enregistrées pour LB, LT H_2SO_4 sont relativement faibles en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation de LC et LT NaOH.

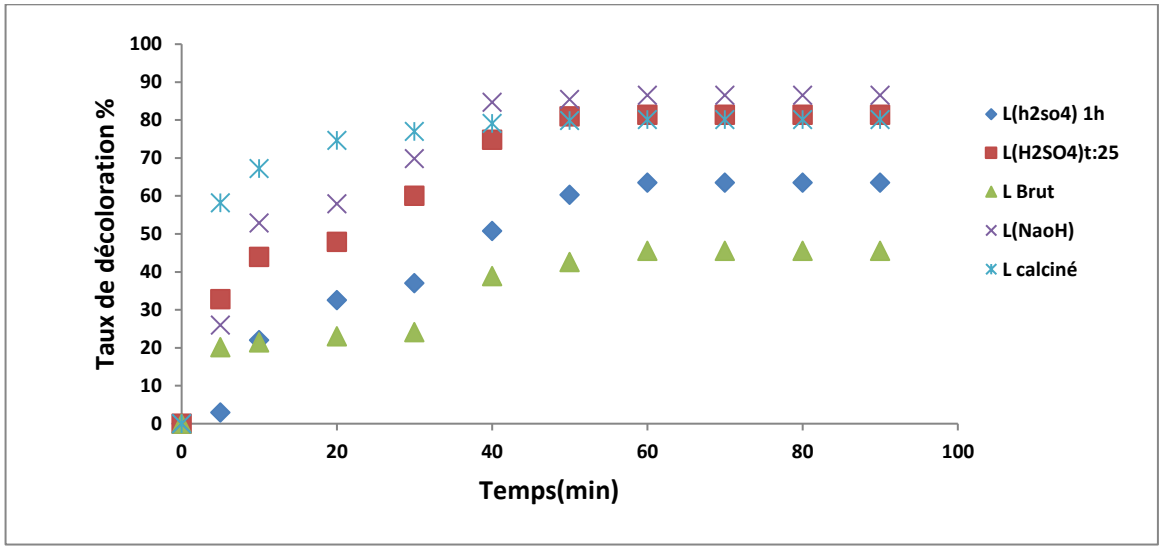


Figure IV.31. Cinétique d'adsorption de Fuchsine basique sur les fibres de luffa cylindrica (Co=6 mg/l, m=0.5 g, T=25°C, pH initial=8.42)

La figure IV.31 montre une cinétique d'adsorption fuchsine basique sur differents supports, caractérisée par augmentation rapide de la fixation des molécules de colorants sur les fibre de luffa et ce durant les 30 premières minutes où on enregistre des taux de décoloration de 60.05%, 37.01%, 24.07%,78.89, 69.84% pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h,LB, LC et LT NaOH respectivement.

Au-delà de 30 minutes une augmentation relativement faible de l'adsorption est observée qui est estimée en terme de décoloration à 81.41 % pour L-traité par H_2SO_4 à T=25°c

pendant 24h, 63.49% pour LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h, 45.5% pour LB, 80.15% pour LC et 86.5% LT NaOH.

Les taux de décolorations enregistrées pour LB, LT H_2SO_4 1h sont relativement faibles en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation de LC, LT NaOH et LT H_2SO_4 24h.

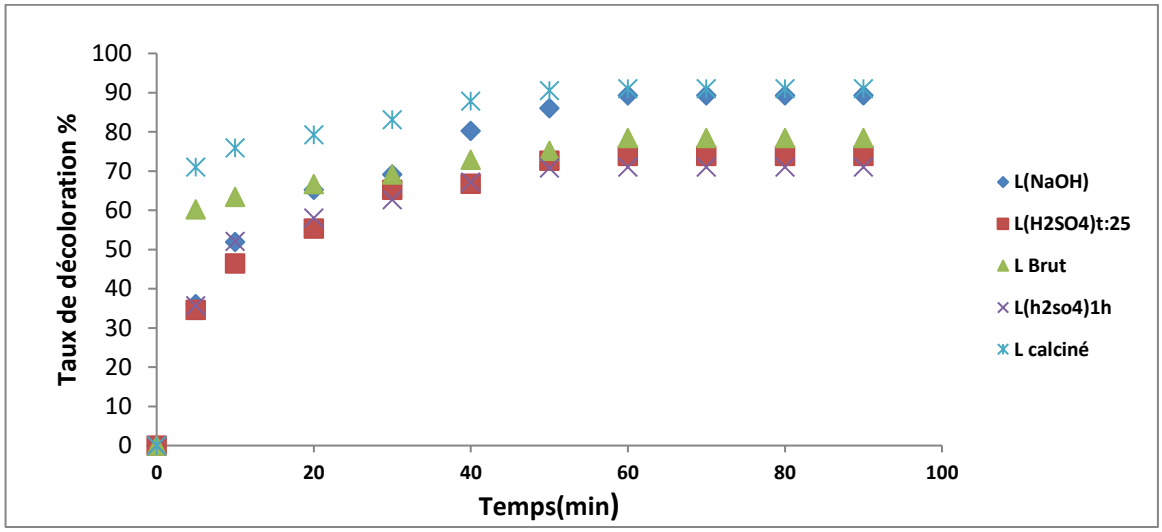


Figure IV.32: Cinétique d'adsorption de cristal violet sur les fibres de luffa cylindrica (Co=6 mg/L, m=0.5g, T=25°C, pH initial=6.77)

La figure IV.32 montre une cinétique d'adsorption de cristal violet sur les differents biomateriaux, caractérisée par la même allure que les deux autre colorants, les taux de décoloration maximaux ont été obtenus apres 30 minute de contact et qui sont estimés à : 65.25%,62.74%, 69.17%,83.08 %,69.17 % pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h, LB, LC et LT NaOH respectivement.

Au-delà de 30 minutes une augmentation relativement faible de l'adsorption est observée qui est estimée en terme de décoloration à 73.85 % pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, 71.02 % pour LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h, 78.43 % pour LB, 91.06 % LC et 89.32% LT par NaOH.

Les taux de décolorations enregistrées pour LB, LT H_2SO_4 sont relativement faibles en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation de LC et LT NaOH.

IV.8.Adsorption compétitives des colorants sur les fibres de luffa brut

La cinétique d'adsorption de mélange de colorants sur les fibres de luffa a été réalisée par mélanger 100 ml de chaque colorant avec une concentration initiale en colorant de 6 mg/l et on prend un volume de 100 ml de solution obtenue, une masse de 0.5 g de fibre de luffa et au pH naturel de solution obtenue.

A chaque fois on changer longueur d'onde de solution (λ_{max}) qui correspondent à longueur d'onde des trois colorant (bleu de méthylène, fuchsine basique, cristal violet). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV.33).

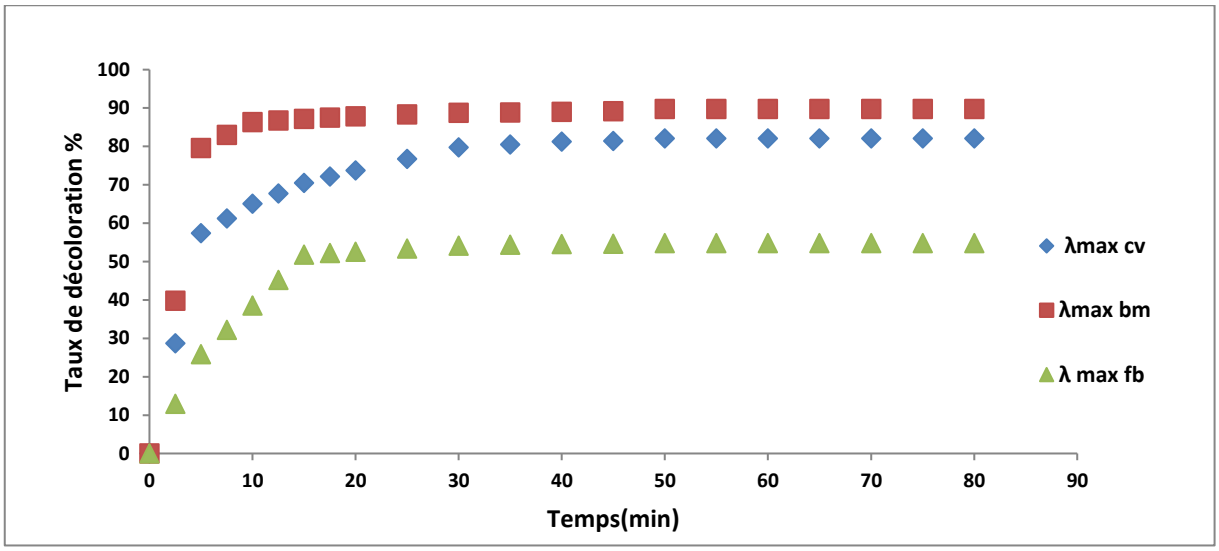


Figure IV.33: Cinétique d'adsorption de mélange des colorants sur les fibres de luffa cylindrica (C_0 = 6 mg/l, T=25°C)

A partir de la figure ci-dessus on remarque que le palier est atteint après 10 minutes de contact entre les colorants les fibres de luffa ce qui suggère une cinétique très rapide, les taux de décoloration enregistrés sont de 65.1 %, 86.4 % et 38.6 % pour le cristal violet, le bleu de méthylène et la de fuchsine basique respectivement.

Au-delà de 10 minutes une augmentation relativement faible de l'adsorption est observée qui est estimée en terme de décoloration à 82.1 % pour le cristal violet,89.8 % pour le bleu de méthylène et 54.8 % pour la fuchsine basique.

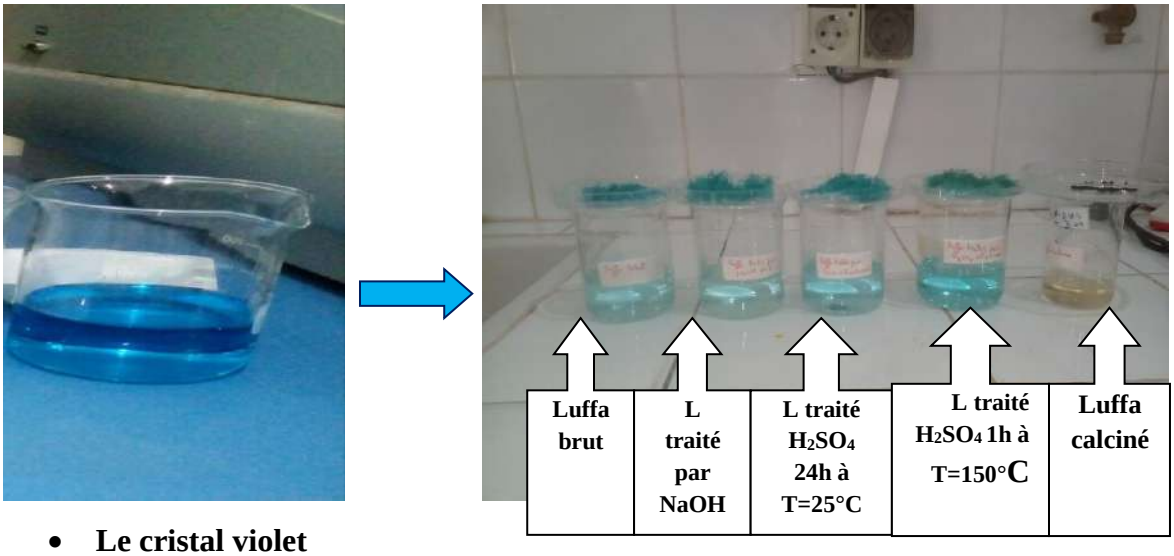
Le meilleur taux de décolorations enregistrées lors de l'utilisation de mélange de colorants sur les fibres de luffa brute a été enregistré pour le bleu de méthylène (86%) cela montre que le bleu de méthylène et plus compétitif que les autres colorants, cad que le bleu de méthylène représente plus d'affinité envers les fibres de luffa.

IV.9.Observations physiques

IV.9.1.Aspects des solutions colorées

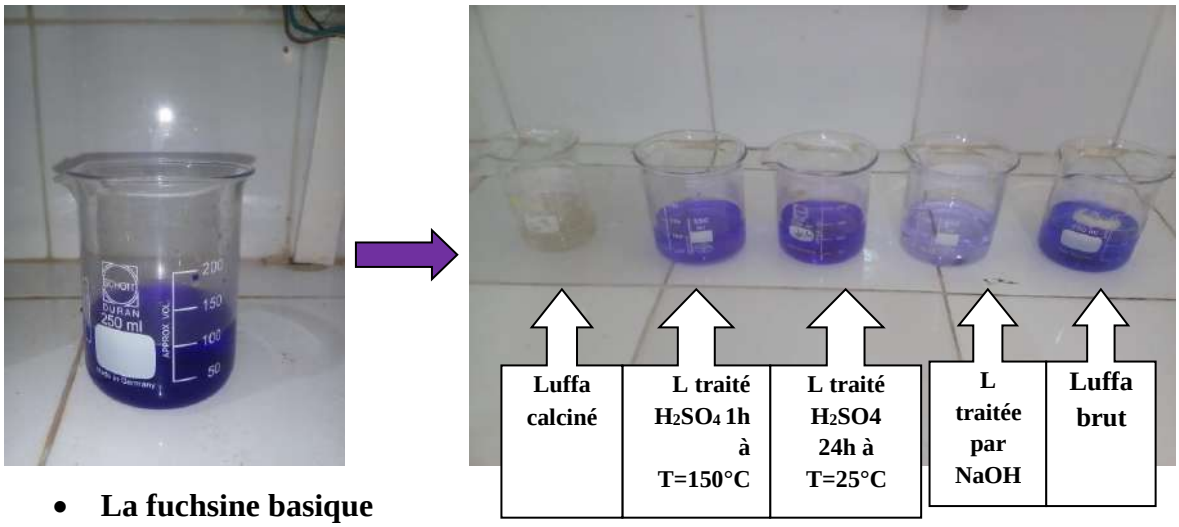
Le traitement des colorants par adsorption sur la luffa cylindrica a permis la clarification des différentes solutions traitées. Les photos présentées dans la figure(IV.34) montrent la réduction de la couleur des solutions après contact avec l'adsorbant, cela est dû à la diminution de la concentration des colorants dans les solutions suite à leur adsorption (fixation) sur la surface de l'adsorbant.

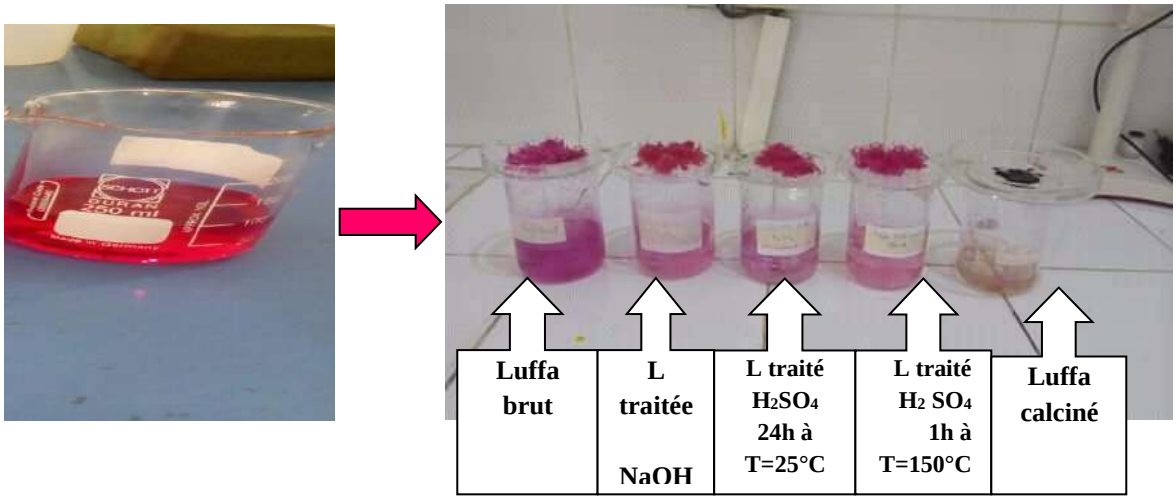
- **Le Bleu de méthylène**



- **Le cristal violet**

- **La fuchsine basique**





- **Mélange des colorants**

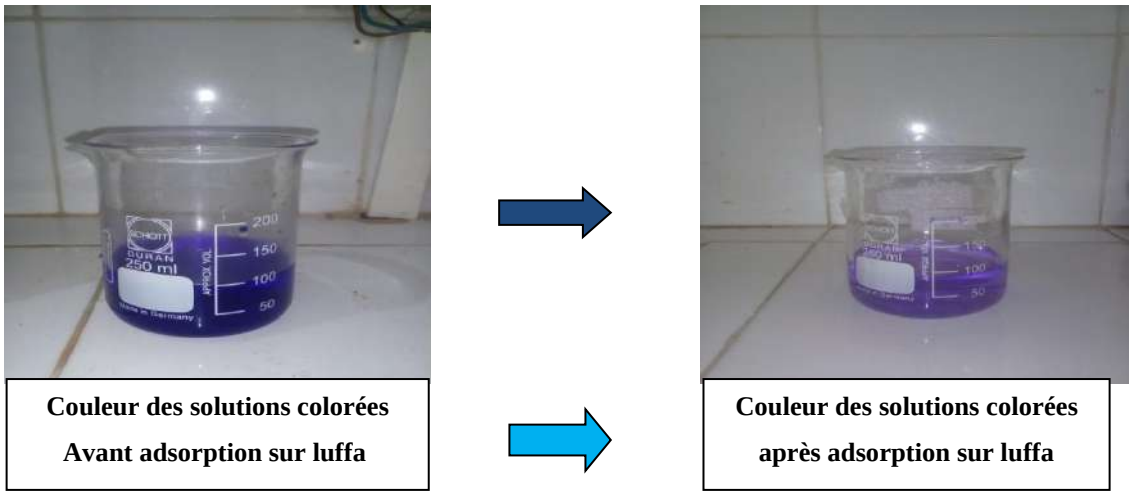


Figure IV.34: Aspects des solutions colorées avant et après adsorption sur luffa

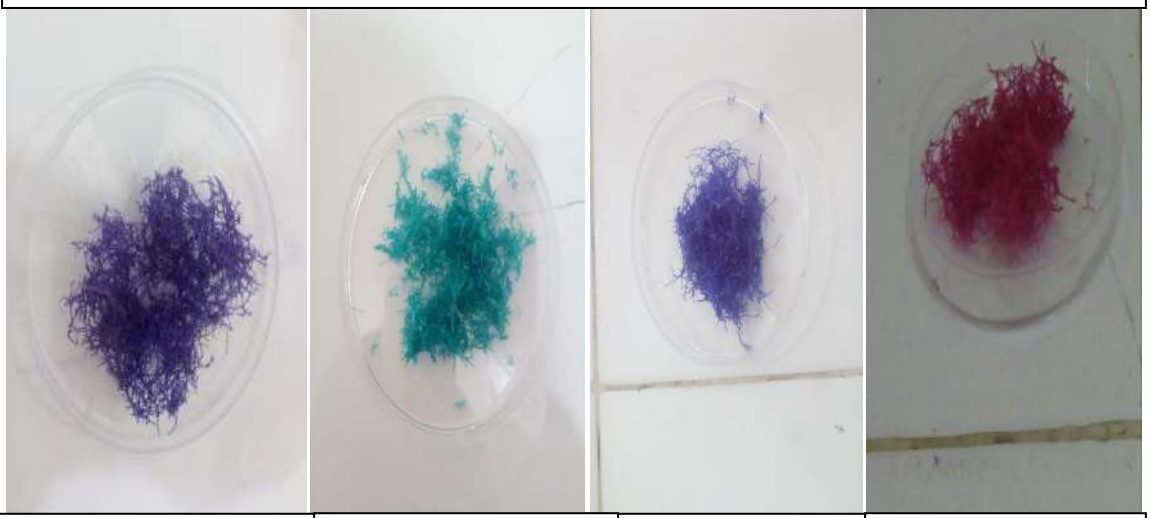
IV.9.2. Aspects des fibres de luffa cylindrica

L'analyse visuelle des différents adsorbants utilisés dans le traitement des colorants (figure IV.35), montre que leur couleur a changé, ils ont pris la couleur spécifique de chaque colorant, ce qui confirme qu'ils sont fixés sur les fibres de luffa cylindrica. Les photos présentées dans les figures ci-dessous montrent clairement les changements de couleurs des fibres de luffa avant et après adsorption des colorants.

Fibres de luffa avant adsorption des colorants



Fibres de luffa après adsorption des colorants



Mélange des colorants	Bleu de méthylène	Cristal violet	Fuchsine basique

Figure IV.35. Aspects des fibres de luffa avant et après adsorption des colorants.

IV.10.Conclusion

L’adsorption est un procédé efficace pour éliminer des colorants organiques et des métaux contenus dans les rejets aqueux.

L’objectif de ce chapitre était de réduire la concentration d’un colorant et d'un métal en milieu aqueux par adsorption sur un nouveau biomatériau luffa cylindrica brut et activé, en tenant compte des conditions opératoires et économiques.

L’adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica a montré un bon rendement d'élimination avec une cinétique relativement rapide, l’équilibre est atteint après 15 minutes de contact entre l’adsorbat/adsorbant, avec de taux d'élimination de 69.79%

L’adsorptions des différents colorants sur les fibres de luffa cylindrica a montré un bon rendement de décoloration avec une cinétique relativement lente, l’équilibre est atteint après 60 minutes de contact entre l’adsorbat/adsorbant

Les essais d’adsorption de chlorure de cobalt nous ont permis de constater que la capacité d’adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant.

Les essais d’adsorption de chlorure de cobalt et des colorants nous ont permis de constater que la capacité d’adsorption est influencée par la nature de luffa cylindrica utilisé(brut et activé).

CONCLUSION GENERALE

La biosorption est un procédé efficace pour éliminer des colorants organiques et des métaux contenus dans les rejets aqueux.

L'objectif de ce travail était de réduire la concentration d'un colorant et d'un métal en milieu aqueux par biosorption sur un nouveau biomatériau luffa cylindrica brute et activée, en tenant compte des conditions opératoires et économiques.

L'adsorption de chlorure de cobalt sur les fibres de luffa cylindrica a montré un bon rendement d'élimination avec une cinétique rapide, l'équilibre est atteint après 15 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec de taux d'élimination de 69.79% aux conditions optimales suivantes (Co=10 g/l, m=0.5 g, pH initial=6.94).

L'utilisation des fibres de luffa activées a réduit le temps d'équilibre à 5 min avec des taux de décoloration de 90.2%,90.57%,84.94%, 90.52% et 90.15% pour LB, LT H_2SO_4 à T=25°C pendant 24h, LC, LT H_2SO_4 à T=150°C pendant 1h et LT NaOH respectivement.

La biosorption des différents colorants sur les fibres de luffa cylindrica brute et activée, a montré un bon rendement de décoloration avec une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint durant les 60 premières minutes, où on enregistre des taux de décoloration de 88.41 %,87.23%, 86.4%,98.34%,92.31% pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h,LB, LC et LT NaOH respectivement pour le BM.

Des taux de décoloration de 81.41%,63.49%,45.5% ,80.15%,86.5%pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, LT H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h,LB, LC et LT NaOH respectivement pour la FB.
Pour le CV on a enregistré les taux suivant : 73.85 %,71.02%, 78.43%,91.06%, 89.32% pour LT H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, LT H_2SO_4 à T=150°C pendant 1h, LB, LC et LT NaOH respectivement.

L'étude comparative a montré que l'activation thermique du biosorbant présente un etrès bonne efficacité de rétention du colorant ainsi que le métal.

D’autre part, l’effet de la compétition des colorants confirme la grande affinité du bleu de méthylène d’être adsorbé sur les supports bruts et activés.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la miseau point de matériaux applicables au traitement des polluants organiques et inorganiques qui porte sur la nécessité de :

- Etude du phénomène de la désorption.
- Tester d’autres modalités de modification des matériaux.
- Etudier la devenir des biosorbants chargés en polluants.

[1] Demir. H, Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S., Dye adsorption behavior of Luffacylindrica fibers. Journal of Hazardous Materials, 153 (1–2), 389-394,(2008)

[2] Welham. A ,The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, p140-143, (2000).

[3] Moore. J A, Chimie organique moderne, travaux pratiques, MASSON, (1975).

[4] Mehdjoub. K, Belmimouni M.Essais d'élimination d'un colorant basique en Solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités, Université de Tlemcen, (2010).

[5]Ramade. F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Editions science International, P

[6] Majault. J, Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, 161.

[7]Flandrin-Bletty. M, Technologie et chimie des textiles. 2ème Editions CEPADUES,Toulouse, 185,(1991).

[8] Laurent. AD. Whathelet V. Bouhy M. Jacquemin D. Perpète E. «Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810,3-4,(2010)

[9]Les hommes et les colorants, site internet.aris, p.110, (2000).

[10]Capon. M, Courilleu. V, Vallete. C, Chimie des Couleurs et des Odeurs, Culture et technique, Nantes,(1999).

[11] Pagga U, Brown D.The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, Vol.15(4), pp: 479-491,(1986).

[12]Flamdrin-Bletty. M,Technologie et Chimie des Textiles, Edition Cépaduès, (1976).

[13]Lamri. N, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2010).

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

[15]Kornbrust. D ; Barfknecht. T, Environ Mutagen.101-120. 7(1985)

[16]Stolte. M, Vieth M.Acta Endosc, Vol. 31 (2), pp: 125–130, (2001).

[17]Lemikchi. W, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzo, (2012).

[18]Rosenberg. N, Rousselin X. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, Document pour le médecin de travail, Vol. 34, pp: 111-114,(1988).

[19]Hedyatullah. M, Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, (1976).

[20]Benguella. B, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, thèse de Doctorat de l'université de Tlemcen Juin, (2009).

[21]Barka. N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65, (2008).

[22]Shor. J, Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre, (1990).

[23]Salleh. M A M, Mahmoud D K. Karim W A. Idris A, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, p1-13, (2011).

[24]Errais. E, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86, (2011)

[25]Abouzaid. A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université ChouaibDoukkali, Maroc, pp: 52-62,(2001).

[26]Desoille. H, Scerrer J. Truhauter R. Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, pp : 838-845,(1987).

[27]Bliefert. C, Perraud. R, Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, p: 10, (2004).

[28] Han. R, Ding. D, Xu. Y, Zou. W, Wang. Y, Li. Y, Zou. L,Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, BioresourTechnol, Vol. 99, pp: 2938–2946, (2009).

[29]Norseth. T, The carcinogenicity of chromium, Environ, Health prespect, Vol. 15,pp: 255-270, (1981).

[30]Chatterjee. S, Chatterjee B P. Guha A K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, Colloids Surf,(2007).

[31] Rais Rajeev. A, Adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution usingbael shell carbon, Applied Surface Science, Vol. 257, pp: 1628–1633, (2010).

[32]Kebiche. O, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex, Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine, pp: 22-29, (1996).

[33]Walsh. G E ; Bahner. L H ; Houning. W B,Env. Pollut. Ser, Vol. 21, pp: 169-179, (1980).

[34]Baghriche. O, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P O A S) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouriconstantine, pp : 24-35, (2005).

[35] Meink. F ; Stoof. H ; Kohschuter. H , Les eaux résiduaires industrielles, Masson 2ème édition, pp : 14-15,(1977).

[36]Milano. J C, EnvironTechnol Vol. 16, pp : 329-341, (1995).

[37]Chowshury. A K. Sarkar A D. Bandyopadhyay A, Rice husk ash as a low cost adsor1bent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, Vol. 37, pp: 581–591, (2009).

[38]Bouafia. S, Dégradation des colorants textiles par procèdes d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université Paris-Est, pp : 75-101, (2010).

[39]Pokhel. D; Viraraghavan. T, Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Enviroment, Vol. 333, pp: 37-58, (2004).

[40]Robinson .T; Mcmullan. G; Marchant C,NigamI. P,Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour, Technol,Vol.77, pp: 247–255, (2001).

[41]Zhenhu. H; Hui. C; Feng J; Shoujun Y,Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials, Vol. 173, pp: 292–297, (2010).

[42]Cunningham. J; Al-Sayyed. G; Srijarana. S, Adsorption of model pollutants ontoTiO2 particles in relation to photoremediation of contaminated water,Aquatic and surface photochemistry, CRC Press, Vol. 2, pp: 17-18, (1994).

[43] Lin. H F; Ravikrishna R; Valsaraj. K T, Sep, Purif, Technol, Vol. 28, pp: 87-102, (2002).

[44] Meng. Y ; Huang. H ; Wang. X ; Qian Y, Environ Pollution, Vol. 117, pp :307-313, (2002).

[45] Xu. Y ; Langford C H. Photochem J, A.Photobiol : Chem. 133, pp : 67-71, (2000).

[46]Kadri. R, Mémoire de Master, université Yahia Fares, Medea,(2018).

[47]Arslan. I, Balcioglu I A. Bahnemann D W. ApplCatal, B-Environ, Vol. 26, pp :193-206, (2000).

[48]Lambert. S. D. Graham N J D. Sollars C J, Fowler D, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci, Technol, Vol. 36, pp :173-180, (1997).

[49] Lucas Vaz J L. Boussaoud A. AitIchou Y. Petit-Ramel M. Analusis, Vol. 26, pp : 83-87, (1998).

[50]Hammami. S, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis, pp : 20-32, (2008).

[51]Arris. S, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céreale Thèse de doctorat, université de Constantine- Algérie.(2008)

[52]Ho. YS, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Thèse de Doctorat,Univrsité de Birmingham, U.K.(1995)

[53]Sreekrishnan. TR; Tyagi. RD, Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of theprocess options. (1994).

[54]Deborah, CHAPMAN Water quality assessments E et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP),(1996)

[55]Belaib F. Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption ,Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.(2006).

[56]Bekaer. E. Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicate, Thèse de doctorat de l'université de Lille- France (2004).

[57]Rocher. V, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques,Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France.(2008)

[58] Attoui. M, Etude du mécanisme de réduction de l'oxyde de cobalt : effet du temps de l'hydrotraitement, mémoire d'ingénieur d'état, Université Ferhat Abbas, Sétif (2008).

[59]Aidi. A, Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par lasalicylidèneaniline, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2013).

[60]Cobo. S ; Heidkamp J. P.-A. Jacques, Fize J.Fourmond V. Guetaz L.ousselme B. Salazar R. Ivanova V. Dau H. Palacin S. Fontecave M. Artero V.Janus A. cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water, Nature Materials11 (2012) 802. DOI: 10.1038/nmat3385(2012).

[61]Brandt. G, Dissertatio de Semi-Metallis, Acta literaria et scientiarum Sueciae, vol.IV, 1735, p. 1-12. Uppsla, 1742.

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

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

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

[65]Chikhi. K, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.

[66]Khalfaoui. A, 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, Université Mentouri -Constantine, 2012

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

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

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

[70] Cherraye. R, Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets

de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.

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

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

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

[74]Aksas. H, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourdspar l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamedBougara-Boumerdes, 2012/2013.

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

[76]Djelloul. A, Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu De méthylène (BM), Thèse de Magister.

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

[78] Bouziane. N, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique etpar adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master,Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.

[79] SchrotterJ-C.Daines. C ; Bozkaya. B ; Elimination de la matière organique dans les

concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, (2008).

[80] Chouat. M ; laboubi. F, Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif,

Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

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

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

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

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

[85]Abitogun. AS; Ashogbon. AO, Nutritional Assessment and Chemical Composition ofRaw and Defatted Luffa cylindrical Seed Flour. Ethnobotanical Leaflets, V.14, 225 – 235,(2010).

[86] Mazali. IO; Alves. OL, Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of thefibrous network of loofa sponge (Luffa cylindrica). Anais daAcademia Brasileira deCiências, 77 (1), 25-31, (2005).

[87] Dairo, F. A. S; Aye. P. A.; Oluwasola, T. A, Some functional properties of loofahgourd (Luffa cylindrica L., M. J. Roem) seed. Food Agriculture and Environment (JFAE), 5 (1), 97 – 101,January (2007).

[88] Achigan-Dako . E. G; N'danikou. S; Vodouhê. R. S, Luffa cylindrica (L.)M.Roem. Internet] Record from PROTA4U. Brink, M. &Achigan-Dako, E.G. (Editors).PROTA (Plant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique tropicale),Wageningen, Netherlands (2011).

[89]Jack Arnott, Luffa sponge gourd. The University of Georgia and Ft. Valley StateUniversity, the U.S. Department of Agriculture and counties of the state cooperating.

[90]Altınışık. A ; Gür, E ; Seki. Y, A natural sorbent, Luffa cylindrica for the removalof a model basic dye. Journal of Hazardous Materials, 179 (1–3), 658-664.(2010).

[91]Zampieri. A ; Mabande. G. T. P.; Selvam. T; Schwieger. W; Rudolph. A; Hermann.R; Sieber. H; Greil. P, Biotemplating of Luffa cylindrica sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalyticreactors. Materials Science and Engineering:, 26 (1), 130-135,C(2006).

[92]Gilberto Siqueira; Julien Bras; Dufresne., A., Luffa cylindrica as a lignocellulosicsource of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. bioresources.com, V 5 (2), 727 – 740,(2010).

[93]Henini, G.; Laidani, Y.; Souahi, F.; Hanini, S., Study of Static Adsorption SystemPhenol / Luffa Cylindrica Fiber for Industrial Treatment of Wastewater. EnergyProcedia, 18 (0), 395-403.(2012).

[94]Luffa Aegyptiaca- Luffa, Eponge végétale. société des Gens de Lettres-jurdinl'encyclopédie (2003).

[95]Laidani, Y.; Hanini, S.; Henini, G. In "Valorisation de la Luffa Cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre. Etude de la possibilité de sa régeneration par desorption chimique ., Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables etl'Environnement, Tunisie, Tunisie, pp 1 - 8.Novembre, (2010)

[96]Jiang, P.-L.; Chien, M.-Y.; Sheu, M.-T.; Huang, Y.-Y.; Chen, M.-H.; Su, C.-H.;Liu, D.-Z., Dried Fruit of the Luffa Sponge as a Source of Chitin for Applications as Skin. Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International 1 – 9April (2014).

[97]Jack Arnott, Luffa sponge gourd, The University of Gorgia and Ft. Valley StateUniversity, the U.S. Department of Agriculture and counties of the state cooperating.

[98]Partap, S.; Kumar, A.; Sharma, N. K.; Jha, K. K., Luffa Cylindrica: An important medicinal plant. Journal of Natural Product and Plant Resourse, V.2 (1), 127 – 134(2012)

[99]Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Singh, P.; Pathania, D., Acrylic acid grafted cellulosic Luffa cylindrical fiber for the removal of dye and metal ions. Carbohydrate Polymers, 98 (1), 1214-1221.(2013)

[100]Strobin G, K. M., Ciechańska D, Wawro D, Stęplewski W, Jóźwicka J, et all,Biomaterials contain chitosan and fibroin. Pol Chitin Soc Monogr (2006).

[101]Wertz, J.-L., Les hémicelluloses. Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech ,Université de Liège, pp 3,(2011)

[102]Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Singh, P.; Pathania, D., Acrylic acid grafted cellulosic Luffa cylindrical fiber for the removal of dye and metal ions. Carbohydrate Polymers, 98 (1), 1214-1221.(2013)

[103]Cleber. A. L.; Aryane.A. M; Gonçalves, C. A. J.; Strey. L., Adsorption of cadmiumin vegetable sponge (Luffa cylindrica). Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal ofApplied Scien, 212 - 223.29 May (2014)

[104]Laidani. Y.; Hanini, S.; Henini, G., Study Contribution of the Phenol Adsorption Dynamics of the System Fiber Luffa Cylindrical. Energy Procedia, 18 (0), 384-394.(2012)

[105] Abdelwahab. O; Amin. N. K, Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 39 (4), 215-223.(2013)

[106]Bleu de méthylène dans la base de données de produits chimiques Reptox dela CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), (2009).

[107] https://en.wikipedia.org/wiki/Fuchsine.

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

[109] Greenwood; Norman. N.; Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth–Heinemann. (ISBN 0080379419)

[110] Hammami. S, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis, pp : 20-32, (2008).

[111] Sedira. N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université de Souk-Ahras, (2013).