الجزائرية الجمهورية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة يحيى فارس –المدية-

Université YAHIA FARES –MEDEA-

كلية التكنولوجيا

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire Pour l'Obtention du Diplôme De Master en Génie des procédés.

Option : Matériaux.

Thème :

Étude de l'élimination des colorants par adsorption sur un matériau lignocellulosique activé

Proposé et dirigé par

Dr BENAISSA Faiza

Réalisé par

METIDJI Lydia

Année universitaire : 2019/2020

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إزالة الأصباغ من مادة لينو السليلوزية المفعلة بطريقة الامتزاز. في هذا السياق ، قمنا بتقسيم عملنا إلى أربعة أجزاء أساسية: الجزء الأول يعرض العموميات المختلفة للأصباغ مثل التعريفات ، وطبيعة كل منها ، والتصنيف ، والآثار السلبية على الإنسان والبيئة ، والطرق المختلفة لازالة الأصباغ. يهدف الجزء الثاني إلى تقديم طريقة الامتزاز والتي تعد من أكثر الحلول فعالية لإزالة الصبغة. يتكون الجزء الثالث من تقديم عرض تقديمي لـنبتة الليف الاسطوانية بالإضافة إلى معلومات وصفية وهذه الخصائص المختلفة. سيكون الجزء الأخير موضوع بروتوكول تجريبي لدراسة إزالة الأصباغ عن طريق الامتزاز على مادة لينو السليلوزية المنشطة

الكلمات المفتاحية: الأصباغ، الامتزاز، الليف الاسطوانية.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste d'éliminer les colorants sur un matériau lino cellulosique activé par la méthode de l'adsorption. Dans ce cadre on a devisé notre travail en quatre parties fondamentaux :la première partie présente les différentes généralités des colorants telle que les définitions, la nature de chacun, la classification, effets négatifs sur l'homme et l'environnement et les différentes méthodes de l'élimination. La deuxième partie a pour but de présenter la méthode adsorption qui est l'une des solutions les plus efficaces pour éliminer un colorant. La troisième partie purement théorique consiste à donner une présentation de la Luffa Cylindrica ainsi que, des informations descriptives et ces différentes propriétés. La dernière partie fera l'objet d'un protocole expérimental pour étudier de l'élimination des colorants par adsorption sur le matériau lino cellulosique activé la Luffa Cylindrica.

Mots clé : les colorants, adsorption, luffa cylindrica.

Abstract

The objective of this work is to remove dyes from a linocellulosic material activated by the adsorption method. In this context, we have divided our work into four fundamental parts: the first part presents the different generalities of dyes such as the definitions, the nature of each, the classification, negative effects on man and the environment and the different methods of elimination. The second part aims to present the adsorption method, which is one of the most effective solutions for removing a dye. The third purely theoretical part consists in giving a presentation of the Luffa Cylindrica as well as descriptive information and these different properties. The last part will be the subject of an experimental protocol to study the elimination of dyes by adsorption on the activated lino cellulosic material of Luffa Cylindrica.

Keywords: dyes, adsorption, loofah cylindrica.

REMERCIEMENT

Louange à Allah, salut et paix sur notre prophète

Je remercie ***Dieu le tout Puissant*** *de m'avoir permis de mener à terme ce projet.*



J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus sincères à ma famille, qui ont sus me supporter et encourager tout au long de ma vie, ainsi que pour leur aide inestimable, leur patience et leur soutien indéfectible.

Mes remerciements vont tout spécialement à ***Mme BENAISSA Faiza*** *qui a très volontaire accepté d'être la promotrice de ce projet. Sa grande connaissance dans le domaine, ainsi que son expérience, qui a joué un rôle important dans la conception de ce travail.*

Mes salutations s'adressent également au l'ingénieure du laboratoire Madame ***BENHAWA Meriem*** *pour ses précieux conseils, sa disponibilité.*

Je tiens aussi, à remercier tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Mes sentiments de reconnaissance et mes remerciements vont également à l'encontre de toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier vivement les membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Dédicace

Pour chaque début il y a une fin, et ce qu'est beau dans toute fin c'est la Réussite et l'atteinte du but.

C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie le fruit de ce modeste travail comme un geste de gratitude :

À Ma chère mère

La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; qui a été tous le temps à mes côtés et ma soutenu durant tout ma vie; maman que j'adore…

A mon cher père

L"homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, qui a été le meilleur père pour moi, grâce à son encouragement et sa confiance.

À mes chères sœurs et chère petit frère

MARIA, ZOLA et ALILOU Qui ont été pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité

Je dédie aussi

Mon grand père et ma grande mère ALI et FATMA, mes chères tentes HASSIBA, CHAHRA, ZINEB, et NAWEL

Sans oublier mes chers amis

MANEL, HADJER, et HANANE. Qui m'ont été avec moi pendant tout le long de mon travail

A tous les enseignants qui durant mon parcourt d'études m'ont donné le savoir et m'ont éclairé avec leurs conseils



LYDIA

Sommaire

Résume
Remerciements
Dédicace
Sommaire
Liste des figures
Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Introduction..... 2
I.2. Définition..... 2
I.3. Nature du colorant..... 3
I.4. Classification des colorants..... 4
I.4.1. Classification technologique..... 4
I.4.2. Classification technique..... 4
I.4.2.1. Colorants naturels..... 4
I.4.2.2. Colorants synthétiques..... 4
I.4.3. Classification chimique..... 4
I.4.3.1. Les colorants anthraquinoniques..... 4
I.4.3.2. Les colorants indigoïdes..... 5
I.4.3.3. Les colorantes xanthines..... 5
I.4.3.4. Les phtalocyanines..... 5
I.4.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés..... 5
I.4.4. Classification tinctoriale..... 6
I.4.4.1. Les colorants acides ou anioniques..... 6
I.4.4.2. Les colorants basiques ou cationiques..... 6
I.4.4.3. Les colorants de cuve..... 7
I.4.4.4. Les colorants directs..... 7
I.4.4.5. Les colorants à mordants..... 7
I.4.4.6. Les colorants réactifs..... 7
I.4.4.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles..... 7
I.4.4.8 : Les colorants dispersés 7
I.5. Utilisation des colorants..... 8
I.6. Toxicité des colorants..... 8
I.7. Elimination des colorants..... 9
I.7.1. Traitement physico-chimique..... 9
I.7.2. Traitement biologique..... 9
I.7.3. Adsorption..... 9

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction..... 10
II.2. Généralité sur l'adsorption..... 10
II .2.1. Définition..... 10
II .2.2. Différents types d'adsorption..... 10
II .2.2.1. Adsorption chimique..... 11
II .2.2.2. Adsorption physique..... 11
II.2.2.3. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ? 11
II.3. Description du mécanisme d'adsorption..... 12
II.4. Cinétique d'adsorption..... 12

II.5. Capacité d'adsorption..... 13
II .6. Modèles d'adsorption..... 13
II.6. 1.Modèle de Freundlich..... 14
II .6.2 Modèle de Langmuir..... 15
II.6.3. Isotherme de B .E .T..... 16
II.7. Facteurs influençant l'adsorption..... 17
II.7.1. Concentration..... 17
II.7.2. Vitesse d'adsorption..... 17
II.7.3. Nature de l'adsorbant 17
II.7.4. La nature de l'adsorbat..... 17
II.8. Application industrielle de l'adsorption Liquide /Solide..... 18

Chapitre III : La Luffa Cylindrica

III.1.Introduction..... 19
III.2. Définition de Luffa Cylindrica..... 19
III.3. Information descriptive..... 20
III.3.1. Croissance de la Luffa..... 20
III.3.2 Architecture de l'éponge..... 20
III.4. Propriété..... 21
III.4.1. Propriétés physiques..... 21
III.4.2. Propriétés chimiques..... 21
III.5. Type de Luffa..... 22
III.6. Utilisation de la Luffa dans différent domaines..... 23
III.6.1. Utilisation domestique..... 23
III.6.2. Utilisation pharmaceutique..... 23
III.6.3. Utilisation médicale et biologique..... 23
III.6.4. Autres utilisation..... 24
III.7. Conclusion..... 24

Chapitre IV: Partie expérimentale

IV.1. Introduction :..... 25
IV.2. Matériels : 25
IV.2.1. Produits chimiques..... 26
IV.3. Protocol expérimental..... 26
IV.3.1. Activation de matériaux..... 27
IV.3.1.1. Traitement thermique (calcination) 27
IV.3.1.2. Traitement par l'acide sulfurique..... 27
IV.3.1.3. Traitement avec de la soude caustique..... 28
Conclusion 29
Références bibliographiques

Chapitre I

Figure I.1 : Coloration du Benzène par le groupement –NO2 3
Figure I.2 : coloration du Naphtène en Jaune martius 3
Figure I.3 : Structure de la molécule anthraquinone 5
Figure I.4 : Structure de l'indigo 5
Figure I.5 : Colorant Rouge Congo 6
Figure I.6 : Formule développée du bleu de Capri 6
Figure I.7 : Structure de 1-amino, 2-hydroxyantraquinone 8

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique . 11
Figure II.2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption. 12
Figure II.3 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986). 13
Figure II.4 : Modèle d'adsorption en multicouches. 16

Chapitre III

Figure III.1 : Luffa Cylindrica, (A) jeune fruit, (B) fruit mature et sec 19
Figure III.2 : Luffa cylindrica (A), grains de la Luffa cylindrica (B) 20
Figure III .3 : Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de Luffa 21
Figure III.4 : Fruit et grain de Luffa Operculata Cogn 22
Figure III.5 : Fruit de Luffa Echinata Roxb 23

Chapitre IV

Figure IV.1 : Luffa Cylindrica. 25
Figure IV.2 : Morceaux découpés de la Luffa. 26
Figure IV.3 : Luffa après séchage. 27
Figure IV.4 : Luffa après traitement par l'acide sulfurique (H_2SO_4). 27

Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consommant 70, 22 et 8% de l'eau doux disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissolvent dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3], donc ils peuvent de constituer des nuisances pour notre environnement et des facteurs de risques pour notre santé, c'est pour cela il est recommandé de trouver comment on limite ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [4].

C'est pour la raison d'améliorer et de préserver la qualité de ces eaux. Elles font intervenir plusieurs procédés qui ne sont pas toujours efficaces Ce qui impose aux chercheurs de trouver un procédé de traitement moins coûteux, parmi eux le procédé d'adsorption.
La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [5].

Notre mémoire de master se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présentera une étude bibliographique sur les colorants ainsi que leurs méthodes de traitements.
- Le deuxième chapitre décrit les différents processus d'adsorption.
- Le troisième chapitre est fondé sur la description du matériau lignocellulosique, ces origines et ces propriétés physico-chimiques ainsi que ces applications.
- Le quatrième chapitre est fondé sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

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

I.1. Introduction

Actuellement les colorants employés pour la teinture des textiles sont presque exclusivement des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole. Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphèresss de notre vie quotidienne pour la peinture, 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 du manganèse, l'hématite de l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry 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 breveté son invention et il 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 Kekulé. En conséquence, au début du 20 ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. Un colorant doit possède outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

I.2. Définition

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [2].

I.3. Nature du colorant

La molécule colorante est un chromogènes [3]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupe chromophores plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement $-NO_2$ lié au noyau benzénique (voir figure I.1), lui donne une coloration jaune.

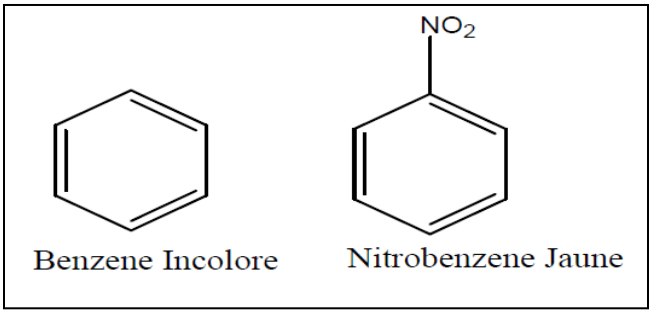


Figure I.1 : Coloration du Benzène par le groupement $-NO_2$

Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité. Il existe plusieurs types de transitions électroniques dans une molécule : Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde maximale. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible. Comme exemple : ─OH, ─NH_2, ─NRH, ─SH. (Voir figure I.2)

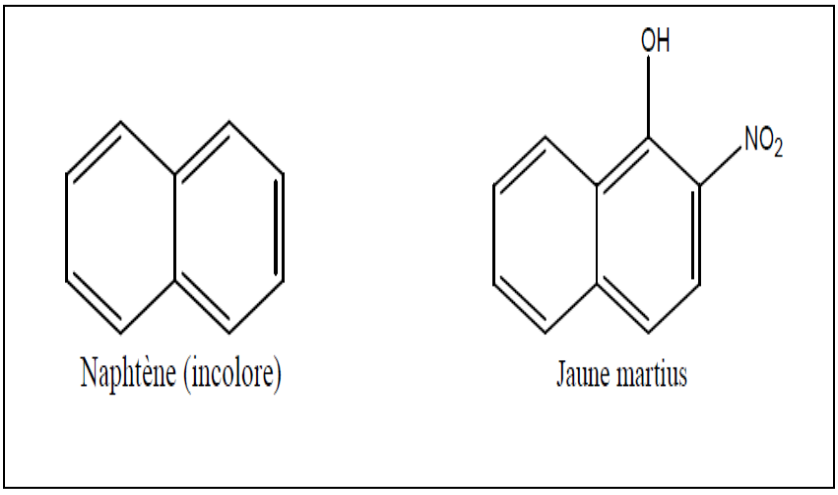


Figure I.2 : coloration du Naphtène en Jaune martius

I.4. Classification des colorants

La structure chimique des colorants et leur méthode d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), permet de classées les colorants synthétiques

I.4.1. Classification technologique

Permette à l'utilisateur de connaitre le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation …).

I.4.2. Classification technique

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse on peut les classés selon deux catégories :

I.4.2.1. Colorants naturels

Ils sont très répondus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines

I.4.2.2 . Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers. Notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène, et anthracène) [4]. Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [5].

I.4.3. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore et peu se classés comme suit :

I.4.3.1. Les colorants anthraquinoniques

Leur formule générale dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

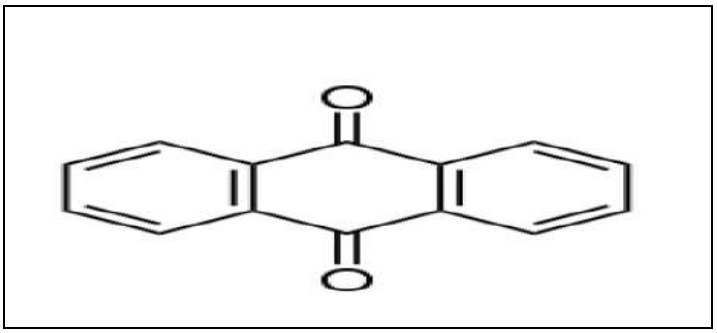


Figure I.3 : Structure de la molécule anthraquinone

I.4.3.2. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo, les homologues séléniés soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes.

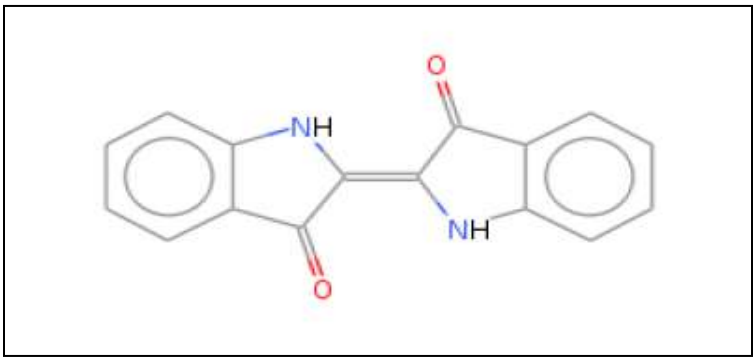


Figure I.4 : Structure de l'indigo

I.4.3.3. Les colorantes xanthines

Le composé le plus connu dans ces colorants est la fluorescéine qui peut être utilisé en tant que teinture, ou de traceur d'écoulement pour des rivières sous terrains.

I.4.3.4. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basé sur l'atome centrale de cuivre, les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc …).

I.4.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Leur structure moléculaire caractérisés par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)

I.4.4. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes :

I.4.4.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles, exemple le rouge Congo.

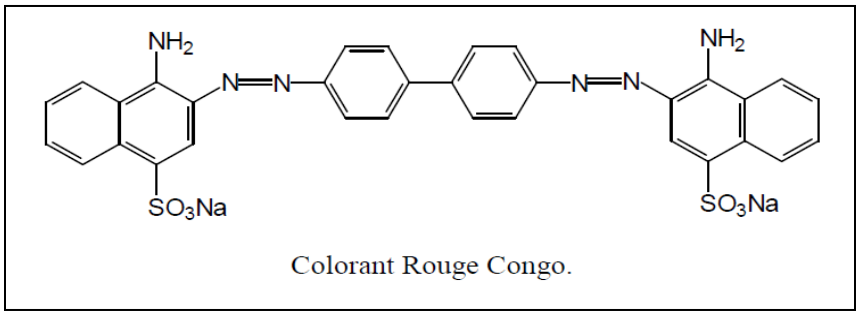


Figure I.5 : Colorant Rouge Congo

I.4.4.2. Les colorants basiques ou cationiques

Ce 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 passant 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.

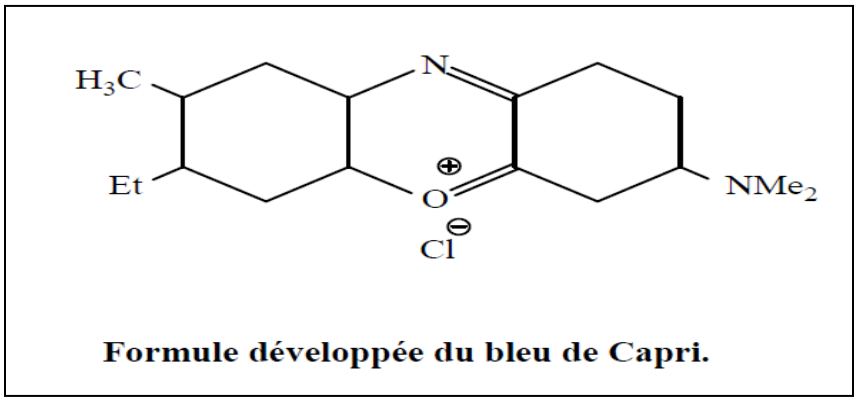


Figure I.6 : Formule développée du bleu de Capri

I.4.4.3. Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. Leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

I.4.4.4. Les colorants directs

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

I.4.4.5. Les colorants à mordants

Ils 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.

I.4.4.6. Les colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.4.4.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

I.4.4.8 : Les colorants dispersés

Ils 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.

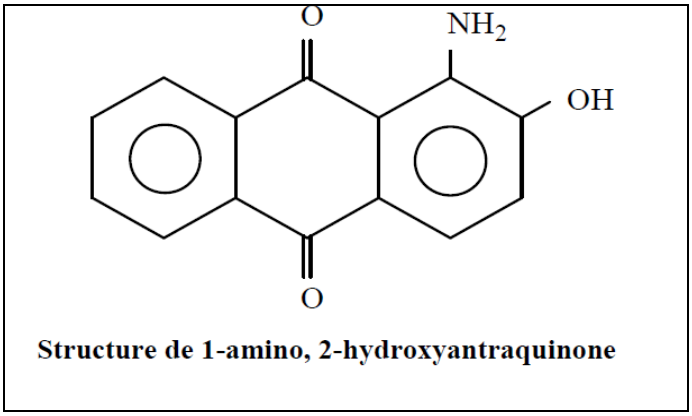


Figure I.7 : Structure de 1-amino, 2-hydroxyantraquinone

I.5. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leur très grande majorité ont été soumises à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

-Textiles : 60%

- Papiers : 10%

- Matière plastique et élastomères : 10%

- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernant les produits alimentaires, le bois, la photographie, la peinture de bâtiment …

I.6. Toxicité des colorants

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

· Action du vent (poussière en été)

· Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques

· La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers.

Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité.

I.7. Elimination des colorants

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivant :

I.7.1. Traitement physico-chimique

Il comprend la neutralisation la coagulation la floculation aux sels métallique et la décantation suivant le type de colorant et la proportion de colorants insolubles utilisés la couleur sera éliminée à raison de 50 à 90% l'inconvénient de ce type de traitement est production de boues assez hydrophile et non valorisables.

I.7.2. Traitement biologique

Par l'action des boues activées ou la décoloration est faible, du fait que les colorants ne sont pas biodégradables. La combinaison du traitement physico-chimique et traitement biologique permet dans la plupart des cas d'avoir un effluent décoloré à plus de 85%

I.7.3. Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs. Dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps. L'utilisation des terres décolorantes comme les argiles activées, les argiles modifiées et les argiles de synthèse dans la décoloration des solutions colorantes a fait l'objet de plusieurs articles. On utilise les argiles décolorantes types montmorillonites dans l'élimination des colorants types cationiques (les colorants basiques), alors que les argiles de synthèse en particulier les doubles hydroxydes lamellaires (LDH) sont employés dans l'élimination des colorants anioniques (généralement les colorants acides).

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [6].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [**7**]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

II .2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène dans lequel les molécules d'un soluté se fixent à la surface du solide. C'est un phénomène de surface qu'il faut distinguer qui, lui est un phénomène de volume [8]. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, ou gaz vers un solide. En général, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz-liquide ou liquide-gaz, qui sont les plus répandus, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité.

II .2.2. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse [9]. Cette concentration très importante des molécules

de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide [10]. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

· Adsorption chimique (ou chimie sorption).

· Adsorption physique (ou physisorption).

II .2.2.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée de liaisons covalentes ou éléctrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule [11]. Cette adsorption chimique se caractérise par une énergie importante.

II .2.2.2. Adsorption physique

Elle est caractérisée par une faible énergie et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waal (voir figure II.1).

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut-être recouvert de multiples couches moléculaires d'adsorber [12].

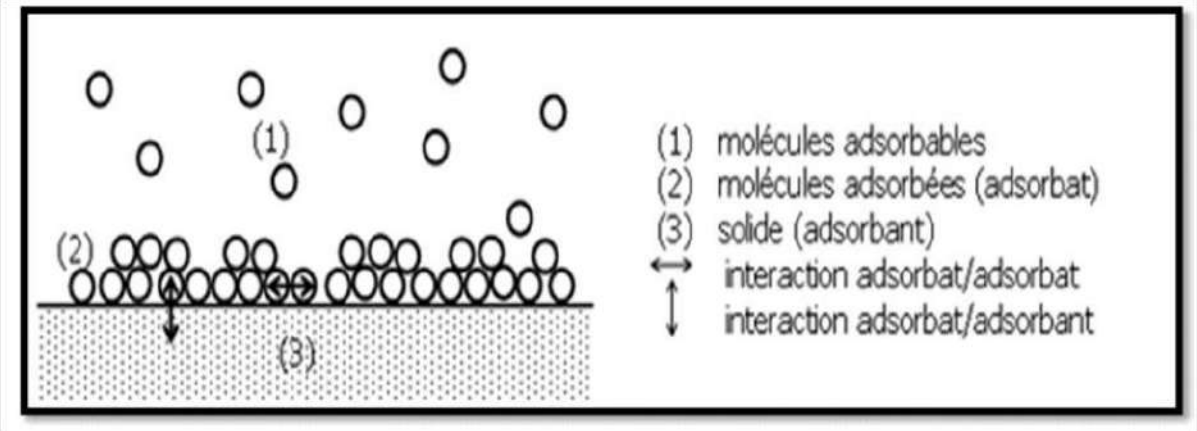


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique [13].

II.2.2.3. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (**figure II.2**):

Etape 1 : Transfert de la particule Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore Très rapide.

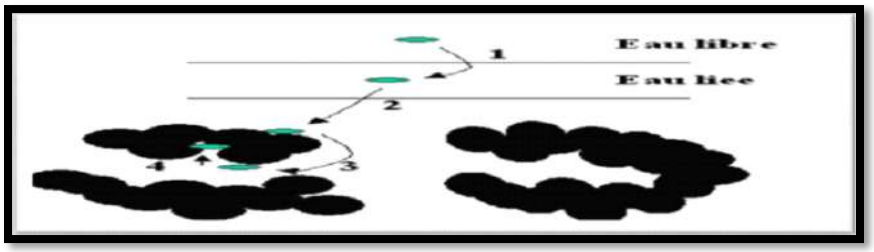


Figure II.2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [14].

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

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

- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [15].

II.4. Cinétique d'adsorption

Le processus dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes [16].

- Transport des réactifs vers la surface du minéral,
- Adsorption des réactifs à la surface du minéral,
- Réaction chimique de surface,
- Désorption de produits de la réaction de la surface,
- Transport des produits loin de la surface.

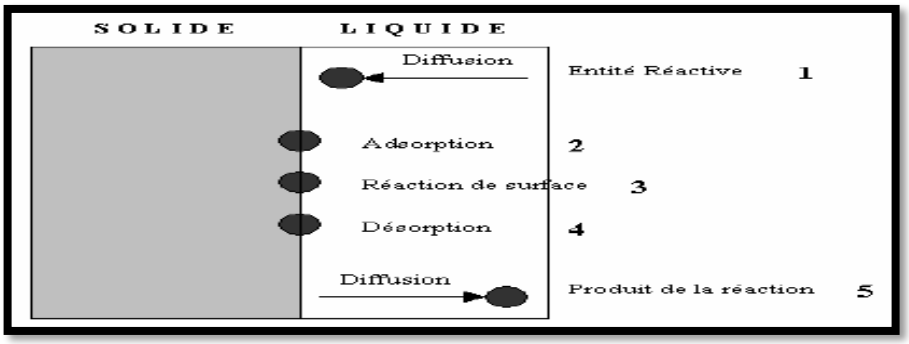


Figure II.3 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986) [17].

II.5. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc.…). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \qquad \text{(II.1)}$$

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

C : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t=0.

$\mathbf{C_t}$: Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

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

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [18].

II .6. Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliquées dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échanges sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière, et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide.

L'utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux ouvrages de la littérature dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par la trace de la quantité adsorbée par unité de masse du solide qe (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre Ce (mg/l) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = x/m = (Ci-Ce).V/m \qquad \text{(II.2)}$$

m : masse du solide(g).

Ci : Concentration initiale du soluté en (mg/l).

Ce : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

V : Volume de la solution (l).

II.6. 1.Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.3).

La constante KF est égal à la valeur de que lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le

modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [19]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de log qe en fonction de log C_{eq} est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log K_F. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \qquad \textbf{(II.3)}$$

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondant à l'énergie d'adsorption.

n : constante. n a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et10.

La représentation de log (qe) en fonction de log (Ceq) est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log (k_F).

II .6.2 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

· On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.

L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.

· Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$q_e = \frac{Qmax.b.Ceq}{1 + b.Ceq} \qquad \textbf{(II.4)}$$

Où :

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

b : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Q_{max} : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

II.6.3. Isotherme de B .E .T

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante **(figure II.9)** [20].

L'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque couche adsorbée a l'équation de Langmuir.
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2^{éme} couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur.
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$Q=Q_m .A .C_e / [(C_s - C_e) [1+ (A-1) Ce/C_s] \quad (II.5)$$

Où :

Q : Quantité de soluté adsorbée (mg) ;

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg) ;

C_s : Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l) ;

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

Q_m : Quantité ultime de soluté adsorbé (mg) [20].

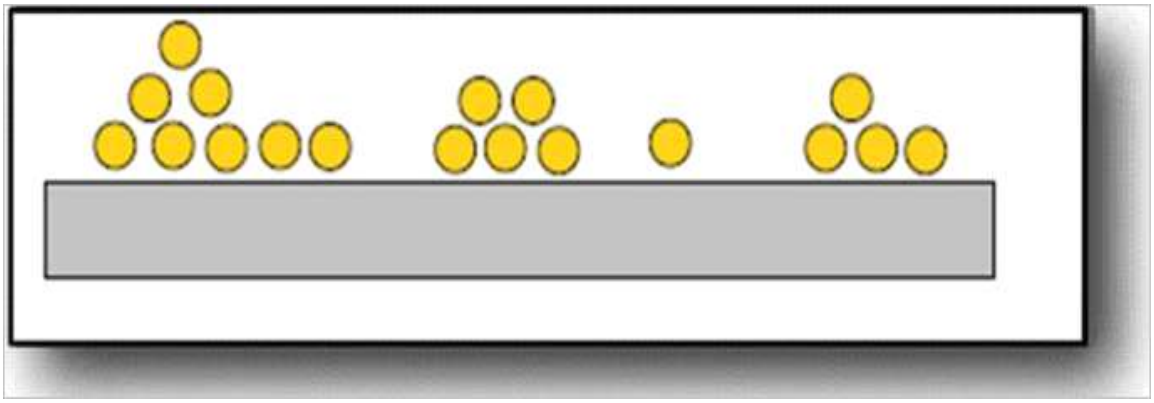


Figure II.4 : Modèle d'adsorption en multicouches [20].

II.7. Facteurs influençant l'adsorption

II.7.1. Concentration

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich.

Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

II.7.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

II.7.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « Hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau.

II.7.4. La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

II.8. Application industrielle de l'adsorption Liquide /Solide

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses [21]. Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des jus sucrés.
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une synthèse bibliographique sur le biomatériau utilisé comme adsorbant qui est la plante de Luffa cylindrica, ainsi on exposera son origine, ces propriétés physico-chimiques et quelques domaines d'utilisation.

Suite à la nécessité de nouveaux matériaux plus efficaces, économiques et biodégradables pour l'élimination des produits toxiques dans les effluents aqueux, l'utilisation d'un matériel végétal a reçu une crédibilité importante au cours des dernières années. Il existe de nombreuses études dans la littérature sur plusieurs fibres végétales (fibre de banane, l'Halfa, …), mais très peu sont consacrées à l'étude des fibres du Luffa cylindrica [22].

III.2. Définition de Luffa Cylindrica

La Luffa Cylindrica (syn Luffa Aegyptica) couramment appelée sponge gourd, smooth Loffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées. C'est une vigne courante avec les feuilles arrondies et les fleurs jaunes. C'est une plante herbacée [23].



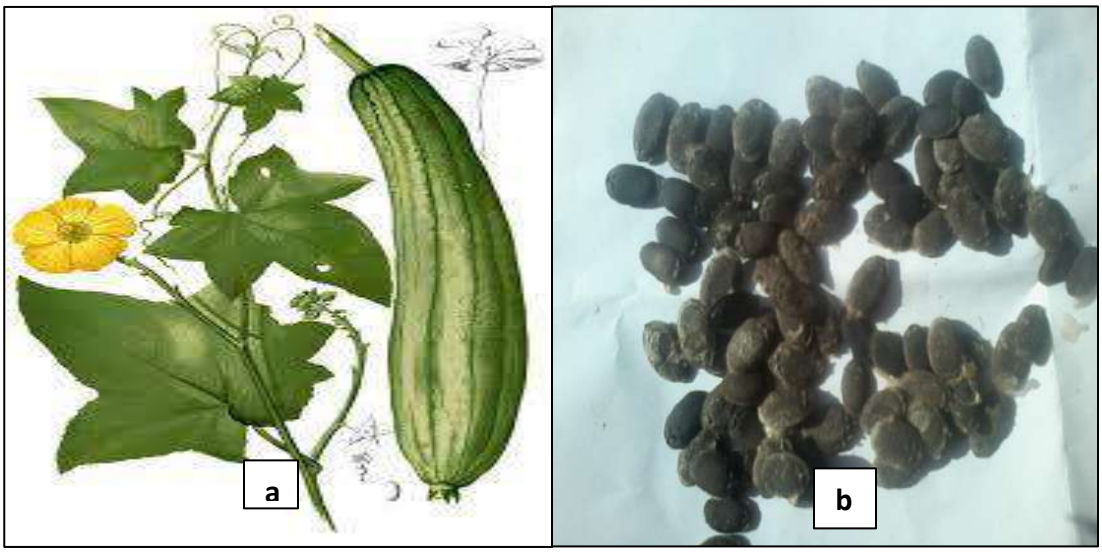
Figure III.1 : Luffa Cylindrica, (a) jeune fruit (b) fruit mature et sec

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 [24]. Le 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 [25].

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 (voir la 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 [26].



III.3.1. Croissance de la Luffa

La Luffa a besoin d'une saison de croissance très longue afin de mûrir dans les éponges 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 [27].

III.3.2 Architecture de l'éponge

Les fruits de la Luffa cylindrica possèdent un système vasculaire fibreux (éponges de Luffa). 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 [28].

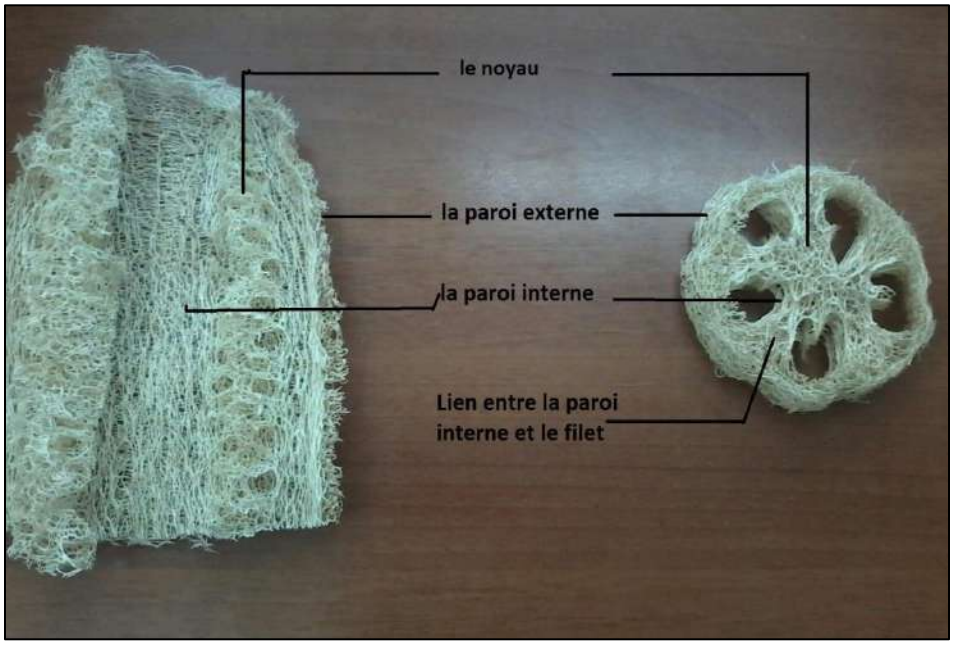


Figure III .3 : Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de Luffa

Ce fruit admet plusieurs parties distinctes de l'intérieur vers l'extérieur (figure II.3) selon Zampieri et al. [29] :

• 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.4. Propriété

III.4.1. Propriétés physiques

- **Touché** : paroi rugueuse et rigide.
- **Action de la chaleur**: l'éponge fibreuse jaunit autour de 120°C.
- **Densité des fibres lavées**: da=0.75, dr =1.50.
- **Masse surfacique du papier d'épaisseur 0.8 mm** : 105 g/m² (séché à l'étuve).

III.4.2. Propriétés chimiques

Les fibres traitées avec la solution de NaOH permettent d'épurer la cellulose en enlevant les autres constituants présents telle que la lignine dans les fibres [30].

- Les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les fibres à température ambiante, et l'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitricellulose [31].
- Les Oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA, ...) à basse concentration, détruisent le colorant et élimine la lignine présente dans les fibres. À des concentrations élevées, ils dégradent les tissus des fibres de Luffa cylindrica [31].

III.5. Type de Luffa

La Luffa peut être classée en fonction de la forme et de la taille [32] :

a. Luffa acutangula Roxb. Pipangaille à côtes : c'est une gourde anguleuse, originaire d'Asie (Chine - Inde) où elle est cultivée depuis l'antiquité. Elle se rencontre aussi en Afrique dans les zones de savanes. Les jeunes fruits à côtes longitudinales sont consommés et commercialisés sous le nom de gombos de Chine. Adultes ils sont amers. Ils contiennent des graines non ailées. Dans la pharmacopée asiatique ils sont utilisés comme purgatif et vomitif (graine et racine), diurétique (tige) et pour le traitement de la jaunisse.

b. Luffa cordifolia Blume, synonyme Thladiantha cordifolia (Blume) Cogniaux, Luffa à feuilles 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. Ses larges feuilles en forme de rein ou de cœur ont de trois à cinq lobes et mesurent 10 ou 12 cm de

long. Les fleurs axillaires jaune pâle sont monoïques et elles engendrent un fruit de la taille d'une prune, pointu comme un bec. Ce fruit gris ressemble à une courge, avec des nervures longitudinales pourvues de nombreux petits piquants. L'intérieur est pulpeux, avec un fin réseau de fibres et des graines aplaties de couleur brun clair (voir la figure III.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 plusieurs études ont été développées en Inde sur ses propriétés hépato-protectrices (voir la figure III.5)

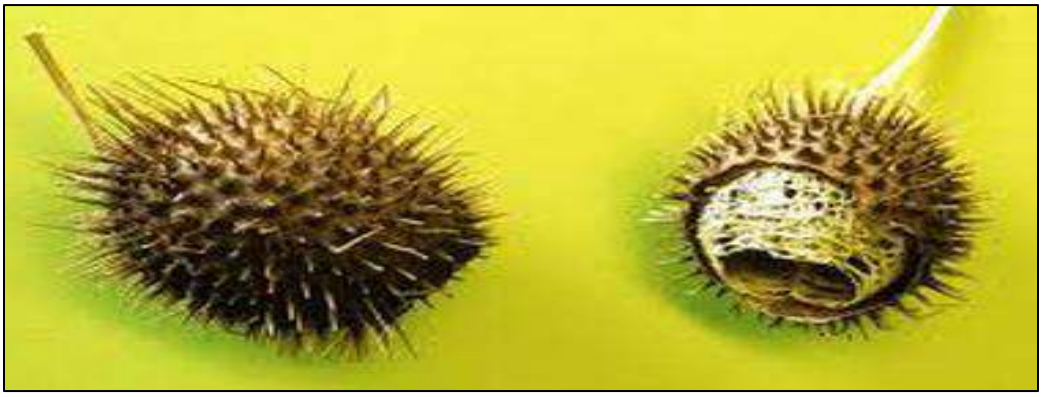


Figure III.5 : Fruit de Luffa Echinata Roxb

III.6. Utilisation de la Luffa dans différent domaines

L'utilisation de la Luffa comme plante industrielle a débuté au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel [33].

III.6.1. Utilisation domestique

Les jeunes fruits sont employés comme légume cru préparés comme la courge ou consommés comme des concombres [34]. Une fois séparé de la peau, de la chair et des graines, le réseau de fibre après séchage peut être employé comme éponge de salle de bains, éponge de nettoyage de casserole, de vitre et de verre. La Luffa peut également être employée comme filtres et pour développer les 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, matériel d'emballage et les paniers [27].

III.6.2. Utilisation pharmaceutique

Dans les diverses pharmacopées traditionnelles brésilienne, les feuilles fraiches (en emplâtre) 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 une utilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autres composants) dans le traitement des sinusites aiguës [32].

III.6.3. Utilisation médicale et biologique

La plante est tonique, émétique et diurétique et utile dans le traitement de l'asthme et les 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 [27]. Les fruits sont anthelminthiques, 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 [35].

III.6.4. Autres utilisation

- **Hamid Bou Saab :** [36] a étudié les réactions de bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur Luffa cylindrica. Il a montré que l'immobilisation passive de biocatalyseurs au sein d'un support poreux (cas de Luffa cylindrica) peut favoriser l'interaction cellule-substrat lipophile et augmenter le taux de bioconversion sans utiliser des solvants et des produits chimiques de natures souvent toxiques, inflammables et explosives qui font perdre à la bioconversion son caractère de biotechnologie blanche. Il a aussi trouvé que le fruit sec de Luffa cylindrica est la matrice la plus performante. La topographie des fibres de Luffa et la présence de domaines hydrophiles (hémicellulose) et hydrophobes (lignine) favorisent l'adhésion de mycobactéries dont la paroi est à dominance hydrophobe. La grande surface massique et la structure poreuse de Luffa cylindrica ont permis de construire un réseau tridimensionnel de mycobactéries dans le milieu. L'interaction entre les particules de cholestérol et les cellules immobilisées est donc favorisée ce qui augmente le taux de bioconversion par le rapprochement substrat-cellules.
- **Niharika Mohanta et S. K. Acharya (2014) :** [37] ont fait une recherche sur les propriétés mécaniques d'un composite hybride-époxyde renforcé par des fibres de Luffa cylindrica, ils ont observé que la résistance à la traction du composite s'avère maximum.
- **Ghali et al. (2011) : [**38] ont étudié les effets du rapport de poids de fibre, de la structure et de la modification de fibre sur les propriétés mécaniques des composite Luffa-Polyester. Ils ont observé que la modification chimique de la fibre de luffa a augmenté le module de flexion.
- **Boynard et al. (2003) :** [39] ont étudié l'effet de la fibre de la Luffa cylindrica traitée par des alcalins sur les propriétés mécaniques du composite Luffa-polyester. Ils ont observé l'amélioration de 14% de ces propriétés avec la fibre traitée.
- La Luffa a un bon caractère adsorbant ce qui permet son utilisation pour l'adsorption des métaux lourds [40] et des colorants organiques [41].

III.7. Conclusion :

D'après cette recherche bibliographique on peut conclure que les courges-éponges (fruit de luffa cylindrica) sont largement utilisées dans le monde entier. Malgré cela, il y a un manque de données scientifiques concernant ces propriétés absorbantes ou adsorbâtes, mais une meilleure compréhension de leurs caractéristiques de surface est nécessaire pour maximiser leur utilisation potentielle dans les années à venir.

IV.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de traiter différentes solutions synthétiques de colorants organiques par adsorption sur un biomatériau activé, c'est une technique simple et efficace qui rentre dans la valorisation d'une biomasse végétale (Luffa cylindrica) pour le traitement des effluents industriels. Cette étude passe dans un premier temps par la préparation de l'adsorbat qui est le support important pour l'adsorption des différents types de colorants, puis nous présentant les différentes cinétiques d'adsorptions des colorants sur le support préalablement préparé.

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériels et les différentes méthodes expérimentales utilisées toute au long de cette recherche. On rappelle que ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique du Hall de technologie (Université de Médéa).



Figure IV.1 : Luffa Cylindrica.

IV.2. Matériels

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

2- Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, …).

3-Agitateur magnétique et plaque chauffante.

4-Thermomètre.

5-Papier pH.

6-Etuve.

7- Bain marie thermostat.

8- four électrique.

IV.2.1. Produits chimiques

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

2- l'acide sulfurique(H_2SO_4).

3-l'eau distillée.

4-bicarbonate de sodium($NaHCO_3$)

4- Colorant :

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

IV.3. Protocol expérimental

Le Protocol expérimental se commence par la préparation des matériaux qu'on a.Premièrement on doit échauffer l'eau distillée à 80 degré. Deuxièmement on va couper notre luffa cylindrica en quatre échantillons et les maitre dans l 'eau distillée échauffé pendant deux heures pour assurer le lavage des échantillons du luffa cylindrica



Figure IV.2 : Morceaux découpés de la Luffa.

Remarque: ce travail on va le répéter deux fois pour limiter les erreurs expérimentales

Troisièmement, après de maitre notre luffa cylindrica dans l'eau distillée échauffé on va sécher les échantillons à l'étuve à 40 degré pendant trois à quatre heurs



Figure IV.3 : Luffa après séchage.

IV.3.1. Activation de matériau

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

IV.3.1.1. Traitement thermique (calcination)

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

IV.3.1.2. Traitement par l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Pour ce traitement, 25 grammes de luffa est mélangé avec 250ml de l'acide sulfurique (**H_2SO_4**) de concentration 1N pour subir un traitement thermochimique à température de 150°C pendant 20h après ce traitement thermique le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique avant de subir une filtration sur papier filtre le produit obtenu et intégré dans une solution de bicarbonate de sodium (**$NaHCO_3$**) 10% pendant une nuit.



Figure IV.4 : Luffa après le traitement par l'acide sulfurique (H_2SO_4).

IV.3.1.3. Traitement avec de la soude caustique

Le traitement par de la soude caustique consiste à mélanger une certain quand il du luffa avec un certain volume de la soude caustique (**NaOH**) 0.1 M donnant rapport poids /volume de 1/5 qui est laissé au repos pendant 24 heures avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu' à l'obtention de la neutralité (**pH neutre**).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de valoriser un matériau végétal qui est la luffa cylindrica brute et activée par plusieurs méthodes physico-chimique et thermique afin d'éliminer des colorants organiques en milieu aqueux.

L'utilisation de la biosorption en tant que processus de traitement des effluents s'avère prometteuse dans l'élimination de colorants de l'eau, la modification chimique du matériau apportera beaucoup plus d'informations qui contribueront à une meilleure compréhension du phénomène de biosorption et de l'efficacité obtenue. Tout de même d'autres procédés en couplage avec des traitements peuvent être envisagé tel que les procédés membranaire, photocatalyse, et électrosorption, pour tirer un maximum de profit de ce matériau.

[1] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.

[2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int. 30 (2004) 953–971.

[3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238.

[4] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 (2013) 629-641.

[5] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 317 (2012) 9-14.

[6]. Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., J. Photochem. Photobiol A: Chemistry, 157 (2003) 111.

[7]. M. Capon, V. Courrilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture ettechnique.

[8]. Belkacem B., Aicha, Y.N., C. R. Chimie. 12 (2009) 762.

[9]. M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Eddition 1989 Paris.

[10]. G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.

[11]. CHOUCHANE T, « synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques »

[12]. P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.

[13]. Talidi. A, « Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux »

[14]. Reungoat. J, Etude d'un procède hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels ». Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse. Université de Toulouse 2007.

[15]. MaE. F. Ibanez, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », thèse de doctorat, l'université de Granada 2002.

[16.17]. Djilali. Y, « synthèse de nouveaux matériaux cellulosiques-application au traitement d'effluts de l'industrie textile ». Mémoire de magister, Université de Mostaganem. 2009

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

[19]. http://www.lenntech.fr/adsorption.htm.

[20]. I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.

[21]. R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pillared Clays and pillared layered solids, IUPAC, pure Appl. Chem., 71, (1999) 2367-2371.

[22]. Modifié de Trudgille, 1986.

[23]. O. Baghriche. Contribution de methodes destructive (Photolyse et P.O.A's) et non destructive a l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et Rouge congo) en solution aqueuse. Mémoire de Magister, Université Mentouri (2006).

[24]. Rodke, C. J. and Prausniz J. M. « Adsorption of organic Solutes from Dilute Aqueous solution on Activated Carbon». Industrial Engineering and chemistry Research; 11, 4455.

[25]. Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.

[26]. ANN. ARBOR. Carbon adsorption Hand Book. Science Publication (1978).

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

[28]. Abitogun, A. S.; Ashogbon, A. O., Nutritional Assessment and Chemical Composition of Raw and Defatted Luffa cylindricaSeed Flour. Ethnobotanical Leaflets . **2010,** V.14, 225 - 235.

[29]. Mazali, I. O.; Alves, O. L., Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (Luffa cylindrica). Anais da Academia Brasileira de Ciências **2005,** 77 (1), 25-31.

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

[31]. 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**.

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

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

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

[35]. Gilberto Siqueira; Julien Bras; Dufresne., A., Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. bioresources.com **2010,** V 5 (2), 727 - 740.

[36]. Henini, G.; Laidani, Y.; Souahi, F.; Hanini, S., Study of Static Adsorption System Phenol / Luffa Cylindrica Fiber for Industrial Treatment of Wastewater. Energy Procedia **2012,** 18 (0), 395-403.

[37]. Luffa Aegyptiaca- Luffa, Eponge végétale. société des Gens de Lettres-jurdin l'encyclopédie **2003**.

[38]. 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 et l'Environnement, Tunisie, Tunisie, Novembre, 2010 pp 1 - 8.

[39]. 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 LuffaSponge as a Source of Chitin for Applications as Skin Substitutes. Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International **April 2014**, 1 - 9.

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

[41]. Hamid, B. S. Bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur Luffa cylindrica. Université de Haute Alsace - Mulhouse, Juillet 2011.

[42]. Sakthivel, M.; Vijayakumar, S.; Ramesh, S., Production and Characterization of Luffa/Coir Reinforced Polypropylene Composite. Procedia Materials Science **2014,** V.5 (0), 739 - 745.

[43]. L. Ghali; S. Msahli; M. Zidi; Sakli., F., Effects of Fiber Weight Ratio, Structure and Fiber Modification onto Flexural Properties of Luffa-Polyester Composites. Advances in Materials Physics and Chemistry **2011,** V 1 N° 3, P 78 - 85.

[44]. Boynard, C. A.; Monteiro, S. N.; d'Almeida, J. R. M., Aspects of alkali treatment of sponge gourd (Luffa cylindrica) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites. Journal of Applied Polymer Science **2003,** 87 (12), 1927-1932.

[45]. Cleber, A. L.; Aryane, A. M.; Gonçalves, C. A. J.; Strey, L., Adsorption of cadmium in vegetable sponge (Luffa cylindrica). Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Scien **29 May 2014**, 212 - 223.

[46]. 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 **2013,** 39 (4), 215-223