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

CONTRIBUTION A L'ELIMINATION DE QUELQUES COLORANTS ORGANIQUES PAR UN BIOMATERIAU

Proposé et dirigé par :

Dr. BENAISSA FAIZA

Dr. MAACHOU HAMIDA

Réalisé par :

KADRI RANIA

SEMACHE LAMIA

Promotion : 2017/ 2018

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 notre co-promotrice ***Mme : Maachou Hamida****, maitre de conférences à l'université Yahia Fares de Médéa pour ces orientations et sa contribution dans la réalisation de ce travail.*

Nous tenons à remercier vivement ***Mme : Zouambia yamina*** *maitre de conférences à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider ce jury, et*

Mme : Kermet said hadjira, *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 d'analyse physico-chimiques surtout ***Melle :Benhaoua Merieme*** *et* ***Melle Nabila*** *pour leur aides constant.*

À 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'œil 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 Abd EL Moumen*** *qui m'a toujours encouragé et qui a été toujours avec moi.*

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

À mes ***chères sœurs*** *: Roumaissa, Ayaa, Doaa et à mon frère Youcef.*

À toute ma famille.

À mes ***meilleures amies*** *: Soumia K, imane K,Chaima,Naila, Imane h,Soumia ch, Safa, Imane S, amal, Khaoula, Khadidja, hanane, Soumia b, fahima, ghania, Hamida, Aicha, Ismahane, Maroua, Malak et Selma.*

Rania

Dédicaces

Avec toute modestie, je dédie ce travail :

***À ma très chère mère** et **mon très cher père**, qui ont toujours été là pour moi, ils ont tout sacrifié pour leurs enfants. Ils m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation irremplaçable dont*
je suis fière.

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

*Bien sûr, la vie n'aurait pas du goût sans eux, mon très **cher frère** Islame, et ma très **chère sœur** Chaima, qu'ALLAH les protège.*

À toute ma famille.

*Et à toutes **mes amies** surtout : Rania, Imane S, Amal, soumia, Imane H, Sabiha, Imane K, khadidja R et Hayet.*

Lamia

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تثمين مادة بيولوجية هي نبتة اللوف الاسطوانية(Luffa cylindrica)، وتقييم أدائها في نزع الأصبغة العضوية (الكريستال البنفسجي ، الأزرق الميثيلي و الفوشين القاعدي) من وسط مائي عن طريق الامتصاص. للقيام بذلك ، تم إعداد عينتين من اللوف: مربعات اللوف وألياف اللوف. أظهرت دراسة امتزاز الأصبغة في مربعات اللوف الأسطوانية حرك يلت بطيئة نسبيًا ، ويتم الوصول إلى التوازن بعد 60 دقيقة من التلامس بين الماز / الممتزات ، بنسب 94 ٪ ، 85 ٪ و 84 ٪ للكريستال البنفسجي ، أزرق الميثيلين و الفوشين القاعدي على التوالي. وأظهر تأثير العوامل التجريبية المختلفة على مردود إزالة الاصبغة أن معدلات الامتصاص تتاثر بالرقم الهيدروجيني اللمحاليل ، وقد تم الحصول على أفضل معدلات عند درجة الحموضة الطبيعية للمحلول (الرقم الهيدروجيني = 6.92 للكريستال البنفسجي ، pH = 6.60 لأزرق الميثيلين و pH = 8.53 الفوشين القاعدي). يتناقص مردود إزالة الأصبغة مع زيادة التركيز الأولي للصبغة ويزداد مع ارتفاع درجة الحرارة مع مستويات قصوى مسجلة عند 60 درجة مئوية ، وتقدر بـ 99.5٪ ، و 98.66٪ و 85٪ للكريستال البنفسجي ، الفوشين القاعدي و أزرق الميثيلين على التوالي.

الكلمات المفتاحية : اللوف الاسطوانية ، الالوان، ازالة اللون.

Résumé

L'objectif de ce travail et de valoriser un biomatériau qui est la Luffa cylindrica, et d'évaluer ses performances dans l'élimination des colorants organiques (cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique) en milieu aqueux par adsorption. Pour ce faire, deux échantillons de biosorbants ont été préparés : les carrés de luffa et les fibres de luffa. L'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica a montré une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact entre adsorbat/adsorbant, avec des taux de décoloration enregistrés de 94%, 85% et 84% pour le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement. L'effet des différents paramètres opératoires sur le rendement de décoloration des colorants a montré que les taux d'adsorption dépendent du pH des solutions, les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus au pH naturels des solutions (pH =6.92 pour le cristal violet, pH=6.60 pour le bleu de méthylène et pH=8.53 pour la fuchsine basique). L'élimination des colorants décroit avec l'accroissement de la concentration initiale en colorant et croit avec l'élévation de la température avec des taux maximales enregistrés à 60°C et qui sont estimés à 99.5%, 98.66% et 85% pour le cristal violet, la fuchsine basique et le bleu de méthylène respectivement.

Mots clés: Luffa cylindrica, les colorants , adsorption.

Abstract

The objective of this work is to valorize a biomaterial which is the Loofah cylindrica, and evaluate its performance in the elimination of organic dyes (crystal violet, methylene blue and basic fuchsine) in an aqueous solution by adsorption. To do this, two samples of biosorbents were prepared: the loofah squares and the loofah fibers. The adsorption of the dyes on the loofah squares showed a relatively slow kinetics, the equilibrium is reached after 60 minutes of contact between the adsorbate / adsorbent, with 94%, 85% and 84% discoloration rates for crystal violet, methylene blue and basic fuchsine respectively. The effect of the various operating parameters on the discoloration rate of the dyes showed that the adsorption rates depend on the pH of the solutions, the best discoloration rates were obtained at the natural pH of the solutions (pH = 6.92 for the crystal violet, pH = 6.60 for methylene blue and pH = 8.53 for basic fuchsine). The elimination of dyes decreases with the increase of the initial dye concentration, and increases with the increasing of temperature with maximum levels recorded at 60 °C and which are estimated to 99.5%, 98.66% and 85% for crystal violet, basic fuchsine and methylene blue respectively.

Key words: Loofah cylindrica, dyes, adsorption.

SOMMAIRE

RESEME

REMERCIEMENTS

DEDICACE

SOMMAIRE

LISTE D'ABREVIATION

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Introduction……...3

I.2. Historique……3

I.3. Généralités sur les colorants……4

I.4. Définition d'un colorant……...4

I.5. Nature des colorants……4

I.6. Couleur……6

I.7. Classification des colorants……..6

I.7.1. Classification chimique……6

I.7.2. Classification tinctoriale……9

I.8. Propriétés physicochimiques des colorants……....12

I.9. Utilisation des colorants dans l'industrie……12

I.10. Toxicité et impact environnemental……13

I.10.1. Toxicité sur la santé humaine……13

I.10. 2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels……14

I.10.3. Impact environnemental……14

I.11. Procédés de traitement des colorants……15

I.11.1. Traitement biologique……15

I.11.2. Traitement aérobie…….....15
I.11.3. Traitement anaérobie……15
I.11.4. Traitements physico-chimiques……16
I.12. Conclusion……17

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction…….....18
II.2. Généralité sur l'adsorption……18
II.3. Définition de l'adsorption……18
II.4.Types d'adsorption……19
II.4.1.L'adsorption physique (Physisorption)……...19
II.4.2.L'adsorption chimique (Chimisorption)……..19
II.5. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?.....20
II.6. Description du mécanisme d'adsorption……21
II.7. Cinétique d'adsorption……..21
II.8. Capacité d'adsorption……21
II.9. Isothermes d'adsorption……22
II.9.1. Classification des isothermes d'adsorption……22
II.9.2. Modèles d'isothermes……24
II.9.2.1. Isotherme de Langmuir……...24
II.9.2.2. Isotherme de Freundlich……..26
II.9.2.3. Isotherme de B .E .T……27
II.10. Types d'adsorbants……..28
II.10.1. Charbons actifs……28
II.10.2. Adsorbants minéraux……28
II.10.2.1. L'argile……..28
II.10.2.2. La zéolithe……28
II.10.2.3. L'alumine activée……..29
II.10.2.4. Le gel de silice……...29
II.10.3. Adsorbants à base de polymère……29
II.11. Facteurs Influençant le Phénomène d'adsorption……29
II.11.1. L'adsorbant……...29
II.11.2. Dimension des pores……29
II.11.3. Nature de l'adsorbant……..30

II.11.4. Influence de l'adsorbat…….30
II.11.5. Influence de la température……..30
II.12. Application industrielle de l'adsorption Liquide /Solide……30
II.13. Conclusion……...30

Chapitre III : Luffa cylindrica

III.1. Introduction……..31
III.2. Luffa cylindrica……31
III.2.1. Présentation générale……31
III.2.2. Conditions de culture et production de la plante……..32
III.2.3. Structure morphologique……..33
III.2.3.1.Le réseau fibreux du luffa……..33
III.2.3.2. Le cordon fibreux et microfibres de luffa…….34
III.2.4. Propriété……34
III.2.4.1. Propriétés physiques……..34
III.2.4.2. Propriétés chimique……34
III.2.5. Utilisation……..36
III.3. Conclusion……...36

Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1. Introduction…….37
IV.2. Matériels et méthodes…….37
IV.2.1. Matériels……...37
IV.2.2. Produits chimiques……...37
IV.3. Préparation des solutions de trois colorants précédents par spectroscopie UV/Visible.39
IV.4. Méthodes d'analyse…….40
IV.4.1. La pesée des produits utilisés……...40
IV.4.2. pH métrée…….40
IV.4.3. Bain marie thermostat……...40
IV.4.4. Analyse par FTIR……..40
IV.4.5. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible…….41
IV.4.6. Détermination de la longueur d'onde maximale……...42
IV.5.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage……..44

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Introduction.....48
V.2. Préparation des échantillons…….48
V.2.1. Lavage……48
V.2.2. Préparation des carrés solides……49
V.2.3. Préparation des fibres de luffa……..50
V.3. Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR……..51
V.4. Adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica……..52
V.4.1.Effet du temps de contact……52
V.4.2. Effet du pH…….54
V.4.3. Effet de diamètre de l'adsorbant……..55
V.4.4. Effet de la concentration initiale…….....56
V.4.5. Effet de la température……...57
V.5. Isotherme d'adsorption…….59
V.6. Adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica……..60
V.6.1 Cinétique d'adsorption sur les fibres de luffa cylindrica……...60
V.6.2. Effet de la masse d'adsorbant……61
V.7.Observations physiques……..62
V.7.1.Aspects des solutions colorées……....62
V.7.2. Aspects des carrés et des fibres de luffa cylindrica……....63
V.8. Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR après l'adsorption des différents colorants étudiés……...…….65
V.9. Conclusion…….67

CONCLUSION GENERALE.....68

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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.
C : Constante.
$\mathbf{C_0}$: Concentration initiale du substrat (mg/l).
$\mathbf{C_t}$: Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t ».
$\mathbf{C_e}$ **:** Concentration du substrat à l'équilibre.
C° : degré Celsius.
DCO : Demande chimique en oxygène.
DL50 : dose létale.
FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.
G : gramme.
H : Haute.
$\mathbf{K_f}$:Constante de freundlich.
KJ : Kilo Jule.
Kcal: kilo calories.
L : Langmuir.
L C : Luffa cylindrica.
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).
$\boldsymbol{\lambda_{Max}}$: Longueur d'onde maximale.
% : pourcentage.

Liste des figures

Figure I.1 : Spectre des ondes électromagnétiques……**6**

Figure. I.2 : Structure générale d'un colorant azoïque……..**6**

Figure. I.3 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques……**7**

Figure I.4: Structure du colorant triphénylméthane……...**8**

Figure I.5 : Structure de l'indigo2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3 indole-3-one (nom IUPAC)……**8**

Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène……...**8**

Figure I.7 : Structure de phtalocyanine (phtalocyanine de cuivre)……...**9**

Figure I.8: Structure moléculaire d'un colorant nitrosé……**9**

Figure I.9 : les groupes réactifs du colorant réactif.....**10**

Figure I.10: Comportement du colorant direct en présence des fibres……**10**

Figure. I.11 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve……**11**

Figure. I.12 : Structure moléculaire d'un colorant à mordants……**12**

Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique ……...**19**

Figure II.2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption……..**20**

Figure II.3 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/solution aqueuse……...……**21**

Figure II.4: Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al……..**22**

Figure II.5: Modèle d'adsorption en monocouche……..**25**

Figure II.6 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir……..**25**

Figure II.7 : Isotherme d'adsorption……**26**

Figure II.8 : Courbe expérimentale de Freundlich……..**27**

Figure II.9 : Modèle d'adsorption en multicouches……....**28**

Figure III.1 : Luffa Cylindrica……**31**

Figure III.2: Fruit sec de Luffa Cylindrica…..……**31**

Figure III.3: Coupe transversale de l'éponge……**33**

Figure III.4: Coupe longitudinale de l'éponge……..…**33**

Figure III.5 : Vue d'une coupe longitudinale d'un cordon de fibres de luffa cylindrica sous la microscopie électronique……..……**34**

Figure III.6 : Vue d'une coupe transversale des cordons de fibres de luffa cylindrica sous la microscopie électronique……..…..……**34**
Figure III.7: Structure moléculaire de la cellulose……...……...**35**
Figure IV.1 : Bain marie thermostat……**40**
Figure IV.2 : Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240……..**41**
Figure IV.3 : Spectrophotomètre FTIR-8400…….....**42**
Figure IV.4 : Spectre UV/Visible du Cristal violet (1mg/l, pH= 6.92)……...**43**
Figure IV.5: Spectre UV/Visible du fuchsine basique (1mg/l, pH= 8.53.……...**43**
Figure IV.6: Spectre UV/Visible du bleu de méthylène (1mg/l, pH= 6.60)……**44**
Figure IV.7 : Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe d'étalonnage……..……**45**
Figure IV.8: Courbe d'étalonnage de cristal violet à λ……**45**
Figure IV.9: Les différentes concentrations de fuchsine basique pour établir la courbe d'étalonnage……..**46**
Figure IV.10: Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λ……...**46**
Figure IV.11 : Les différentes concentrations de bleu de méthylène pour établir la courbe d'étalonnage……..**47**
Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λ……...……**47**
Figure V.1: Eponge de luffa cylindrica avant et après lavage……**49**
Figure V.2: Les carrés bruts de luffa cylindrica……...……**49**
Figure V.3: Les fibres de luffa cylindrica…….……...**50**
Figure V.4 : Appareil utilisé pour le broyage de l'éponge de luffa cylindrica……...**50**
Figure V.5: Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica……...……...**51**
Figure V.6 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants sur les carrés du luffa cylindrica……...……**53**
Figure V.7 : Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica ……...**54**
Figure V.8 : Effet des dimensions sur l'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica……...**55**
Figure V.9 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorant……...**56**
Figure V.10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants……...**56**
Figure V.11 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants …….....**57**
Figure V.12 : Effet de la température sur l'adsorption de Cristal violet ……**58**

Figure V.13 : Effet de la température sur l'adsorption de la Fuchsine basique ……..**58**
Figure V.14 : Effet de la température sur l'adsorption de Bleu de Méthylène……...**59**
Figure V.15: Représentation graphique des isothermes d'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica…….....**60**
Figure V.16: Cinétique d'adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica……..**61**
Figure V.17 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica……..**62**
Figure V.18 : Aspects des solutions colorées avant et après adsorption sur luffa**.....63**
Figure V.19 : Aspects des carrés de luffa avant et après adsorption des colorants……**64**
Figure V.20 : Aspects des fibres de luffa avant et après adsorption des colorants……..**65**
Figure V.21 : Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica après adsorption des colorants…..**66**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante……**5**

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption……....**20**

Tableau III.1: Influence de la date et de la méthode de plantation sur le rendement et la taille de luffa cylindrica…….**33**

Tableau III.2 : Composition chimique de luffa cylindrica……..……**35**

Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques de Cristal violet……..**38**

Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène……..**38**

Tableau IV.3: Caractéristiques physico-chimiques de fuchsine basique……**39**

Tableau IV.4: Absorbance à 586 nm en fonction de la concentration de cristal violet……..**44**

Tableau IV.5: Absorbance à 574nm en fonction de la concentration de fuchsine basique….**45**

Tableau IV.6 : Absorbance à 676 nm en fonction de la concentration de bleu de méthylène……..**46**

INTRODUCTION GENERALE

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Les effluents de l'industrie sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradable et leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. De ce fait, une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, et qui contribuerait à lutter contre la pollution s'impose.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, plusieurs techniques de traitement ont été abordées, parmi elles se trouvent les techniques physiques, chimiques et biologiques qui ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en colorants. Cependant, ces procédés sont couteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés classiques de traitement des rejets colorés, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilise en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un cout élevé et reste difficile a régénéré, d'où la recherche d'un autre adsorbant efficace et moins couteux, biodégradable et ne produisant pas des sous-produits plus gênants que le produit de départ.

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

Afin de voir la performance de notre procédé de traitement, trois colorants ont été testés : le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique. Pour ce faire, notre travail s'articule en cinq chapitres.

- Le premier chapitre présente une synthèse biographique qui rassemble des données sur les colorants, 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 fondé sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- Le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'élimination des colorants à savoir le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique par adsorption. Pour ce faire, deux échantillons de biosorbants ont été préparés: les carrés de luffa et les fibres de luffa. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur le taux de décoloration des colorants sera étudiée, suivie par une caractérisation structurale par infrarouge des solutions traitées et des adsorbants obtenus après adsorption des différents colorants.

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

I.1. Introduction

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels **[1]**.

De point de vue application, il faut signaler que si l'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde, les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et confection. Ces rejets sont toxiques pour la plupart des organismes vivants **[2].**

Les colorants sont employés aussi dans différents domaines à savoir : la coloration du papier, de cuir, des matières plastiques, vernis, peintures, encres, cosmétiques, fourrures, produits alimentaires et pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés de pH.

I.2. Historique

Les premiers colorants connus sont ceux qui ont été utilisé dans les grottes de Lascaux, des colorants naturels (pigments minéraux) qui datent du paléothique (vers 15.000 av JC).

Vers 1500 av JC, les Egyptiens utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance jusqu'en 1850, tous les colorants utilisés dans l'alimentation étaient naturels (chlorophylle pour le vert, charbon pour le noir ...etc.).

En 1856, un jeune chimiste, William Henry Perkin (1838-1907) essaya de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme qui touchait les troupes anglaises stationnées en Inde. Ses essais l'amenèrent à oxyder un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine. Il obtint un précipité rouge brun qui n'avait rien à voir avec la quinine mais qui éveilla la curiosité du chimiste.

Il venait de découvrir un colorant de bonne qualité pour les textiles, qu'il appela pourpre d'aniline, ou mauvéine. Ce fut la gloire et la richesse pour Perkin. Il venait d'inventer le premier colorant synthétique utilisable par l'industrie.

En1882, la jaune quinoléine fut le premier colorant alimentaire à être synthétisé dès lors, de nombreux autres colorants furent synthétisés, remplaçant peu à peu les colorants naturels **[3].**

I.3. 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 **[4].** 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 **[5].** 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 mutagènes et cancérogènes **[6].**

I.4. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés «Chromophores » qui sont des groupements : **C=O, C=S, -C=N, -N=N-, -N=O** les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes. Les auxochromes sont essentiellement les groupements **$-NR_2$, -OH, -SH, $-SO_3H$ et –COOH** et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons sont responsables de leurs effets. Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre **[7].**

I.5. Nature des colorants

Les colorants ont le pouvoir pour donner une certaine couleur à un produit. Cette théorie a été proposée en 1876 lors du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. Le groupe d'atomes responsables de la coloration du composé s'appelle le chromophore. Il doit être associé à un auxochrome afin de fixer les molécules colorées sur le produit, le substrat **[3].**

- **Groupe chromophore**

Le groupe chromophore est le groupe qui donne la couleur du colorant, il est donc contenu dans tous les colorants. Il est possible de classer les colorants suivant leur groupe chromophore : Il peut s'agir de dérivés :

- Ethyléniques avec un ou plusieurs groupes (-C=C- ou CH_3-CH_2)
- Carbonylés (-C=O)
- Nitrosés (-N=O)
- Azoïques (-N=N-)

L'influence des atomes chromophores est d'ailleurs renforcée si ceux-ci sont sous forme d'ions **[3]**.

- **Groupe auxochrome**

Les groupes auxochromes, qui permettent la fixation des colorants sur les substrats, sont essentiellement :

- Des groupes acides, permettent aussi une meilleure solubilité dans l'eau.
- Des groupes basiques (surtout du -NH_2 et SO_3^- parfois).

Pour fixer les atomes chromophores sur le "substrat", les auxochromes peuvent par exemple utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire sous forme d'ion. En effet, leur électronégativité crée des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat.

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est "d'amplifier la couleur", c'est-à-dire d'élargir les bandes d'absorption. Ils peuvent le faire vers les petites longueurs d'onde (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome) croissante **[3].**

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante **[8].**

Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH_2)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR_2)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyl (-OR)
Sulfur (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.6. Couleur

La couleur est due aux longueurs d'onde que notre œil perçoit issues d'un spectre, ces longueurs d'onde proviennent d'une source lumineuse (le soleil). Notre œil a la capacité de percevoir des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 800 nm (**voir figure I.1**).

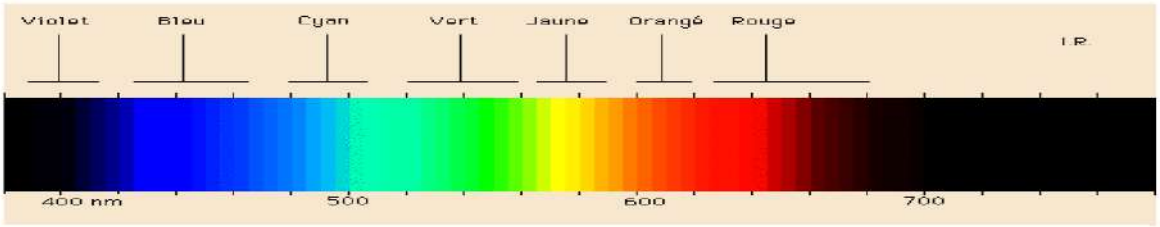


Figure I.1 : Spectre des ondes électromagnétiques.

Un composé chimique parait coloré quand il absorbe, une énergie rayonnante correspondant 1au spectre visible. Dans ces conditions, la lumière transmise ou réfléchie par un corps donné produit la sensation de couleur. Lorsqu'un composé absorbe une couleur c'est la couleur complémentaire qui est transmise **[9].**

I.7. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques **[10].**

I.7. 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:

- **Les colorants azoïques**

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques **(figure I.2)**

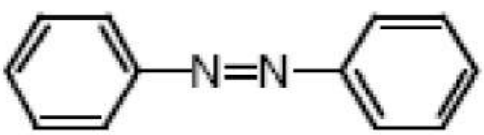


Figure I.2 : Structure générale d'un colorant azoïque.

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 **[11 ,12].** 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 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents **[12].** Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation **[13].**

- **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.3).**

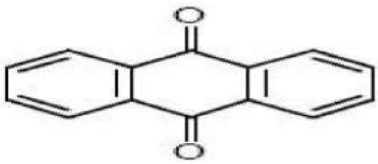


Figure I.3 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

- **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.4).**

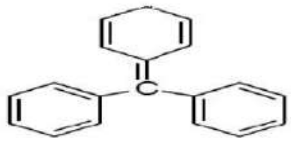


Figure I.4: Structure du colorant triphénylméthane.

- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes **(figure I.5)** 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 **[14].**

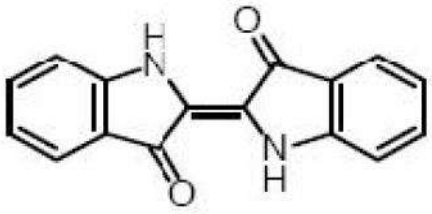


Figure I.5 : Structure de l'indigo2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

- **Les colorants xanthènes**

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie **(figure I.6) [15,16].**

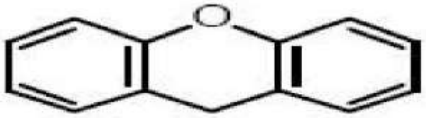


Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

- **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les Colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'unhalogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (**figure I.7) [17].**

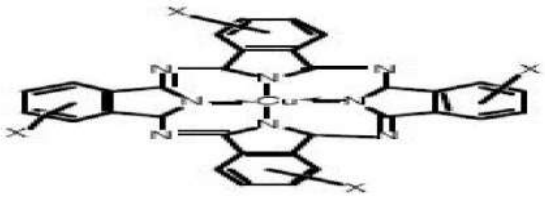


Figure I.7 : Structure de phtalocyanine (phtalocyanine de cuivre).

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés 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.8).**

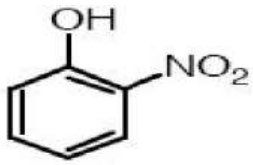


Figure I.8: Structure moléculaire d'un colorant nitrosé.

I.7.2. 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 **[18].**

- **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 **[19].**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 **[20]** .Ces colorants ont les structures illustrées sur la figure suivante :

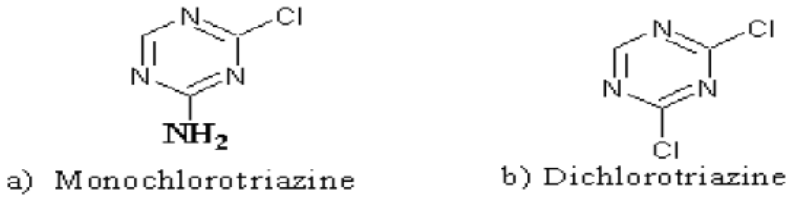


Figure I.9 : les groupes réactifs du colorant réactif.

- **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 (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. 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, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché **(figure I.10) [21].**



Figure I.10: Comportement du colorant direct en présence des fibres.

- **Les colorants dispersés**

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 **[22].**

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques 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.

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, 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. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les Groupements amino des fibres textiles.

- **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 in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale **(figure I.11).**

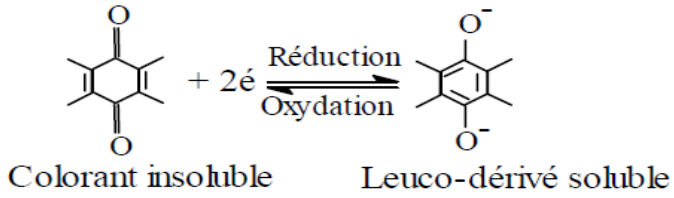


Figure I.11 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

Ils ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre. Mais contrairement à ce dernier, ils sont de constitution bien définie.

- **Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants 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.12).**

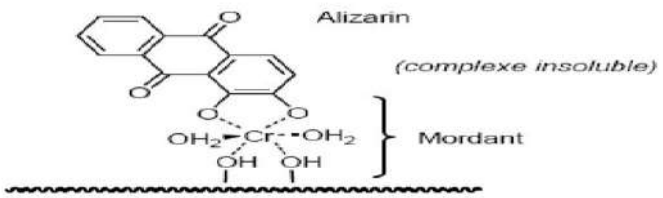


Figure I.12 : Structure moléculaire d'un colorant à mordants.

- **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.

- **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.8. 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. **[22].**

I.9. Utilisation des colorants dans l'industrie

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés **[23]** :

- Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres.
- Teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques, du papier
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.

- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints, pour les vernis à alcool, pour les résines et les vernis nitro-cellulosiques et pour les emplois médicinaux.
- Préparation des rubans de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur, des crayons de couleurs, denrées alimentaires et des papiers carbones.

I.10. Toxicité et impact environnemental

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

I.10.1. 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 **[22].** 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]**. L'utilisation des colorants à base d'arsenic provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer **[25]**. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années **[29]**.

I.10. 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.10.3. 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.11. 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.11.1. Traitement biologique

L'élimination des polluants organiques par des micro-organismes 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.11.2. 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.11.3. 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.11.4. Traitements physico-chimiques

- **Coagulation/floculation**

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 **[45,46].** Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau, des quantités importantes de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires **[47]**.

- **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 **[48]**, ces techniques nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de poste traitement des déchets solides **[37]**.

- **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 **[37,49]**.

- **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 **[50].**

I.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une synthèse bibliographique sur les colorants de synthèse qui sont de plus en plus utilisés dans diverses industries. Néanmoins ces colorants posent des problèmes majeurs dans leur dégradation et leur élimination surtout s'ils sont présents dans les effluents en raison de leur teneur élevée en matière organique, ce qui cause des effets néfastes pour l'environnement et la santé humaine. De ce fait leur traitement est d'une importance cruciale, et le choix de procédé approprié de traitement reste toujours d'une importance majeure.

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 **[51].**

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 [**52**].Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique **[51].**

II.3. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât **[51]**.

Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

II.4. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

II.4.1. L'adsorption physique (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 (**figure II.1**).

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 **[53].**

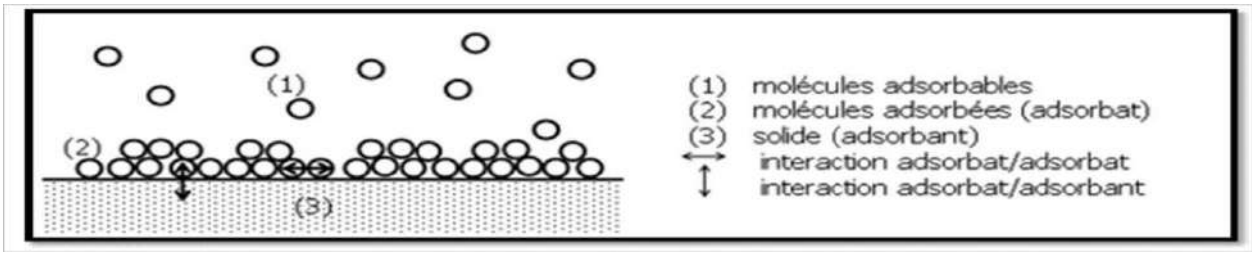


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique **[53].**

II.4.2. L'adsorption chimique (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 **[52].**Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption **[54].**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6Kcal/mole	› 10Kcal/mole
Température du Processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

II.5. 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.

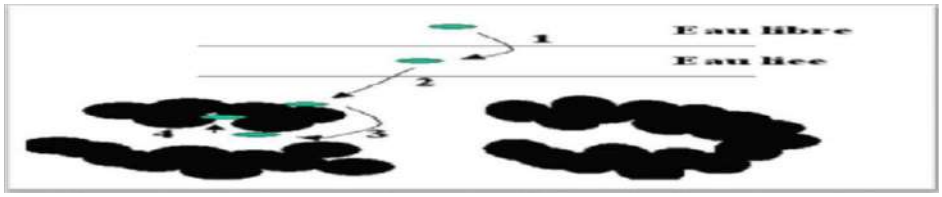


Figure II.2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption **[55].**

II.6. 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 **[56].**

II.7. Cinétique d'adsorption

Le processus dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes **[57, 58].**

- 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.

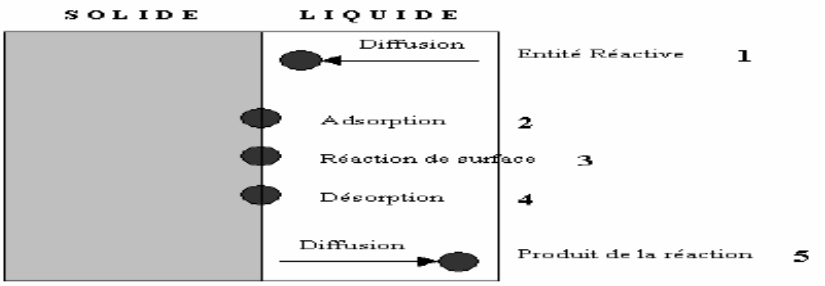


Figure II.3 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986) **[59].**

II.8. 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 :

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

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 **[60,61].**

II.9. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique **[60,61].** Elles permettent essentiellement:

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

II.9.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption: la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante). **La figure II.4** représente les différentes isothermes.

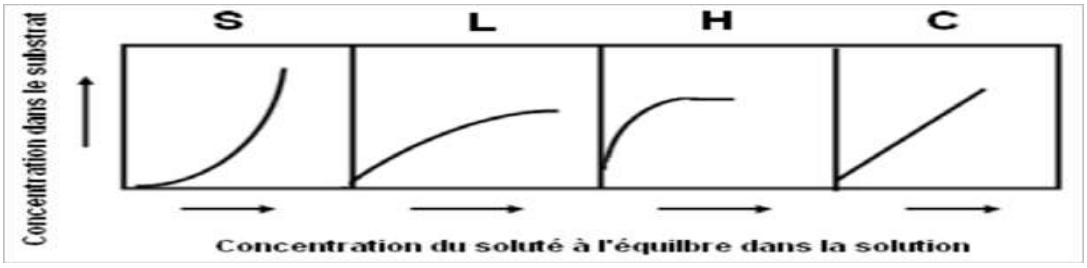


Figure II.4 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al **[62].**

La classification des différentes isothermes tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses **[63].**

- Le solvant s’adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l’existence d’une compétition d’adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d’accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L’orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d’une façon notable dans le phénomène d’adsorption.

La classe L

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l’adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales **[64].**

La classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der Waals**, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant **[64].**

La classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté **[64].**

- **La classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant **[64].**

II.9.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir (1918)** et celle de **Freundlich (1962)**.

II.9.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques **[60,65]**. Elle repose sur les hypothèses suivantes **[66].**

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai **(figure. II.5) [67].**

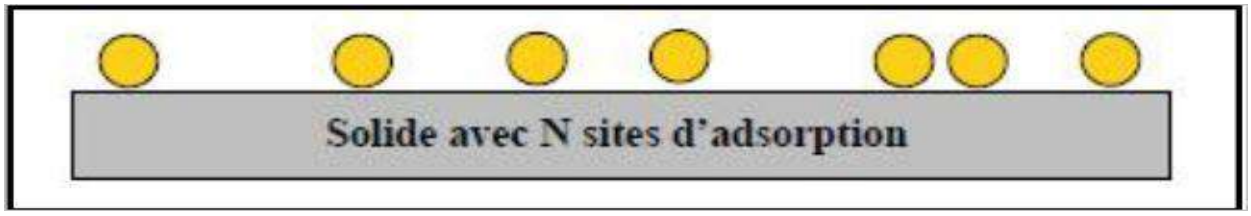


Figure II.5 : Modèle d'adsorption en monocouche **[67].**

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot aC_0}{1 + aC_e} \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

α : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle à pour équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + aC_e}{Q_0 \cdot C_e} = \frac{1}{Q_e \cdot aC_e} + \frac{1}{Q_0} \qquad \text{(II.3)}$$

Cela permet de déterminer les paramètres : Q_0et α En représentant :

$$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \qquad \text{(II.4)}$$

Nous pouvons déduire à partir de la figure II.6 :

Q_0, à partir de l'ordonnée à l'origine. **α**, à partir de la pente.

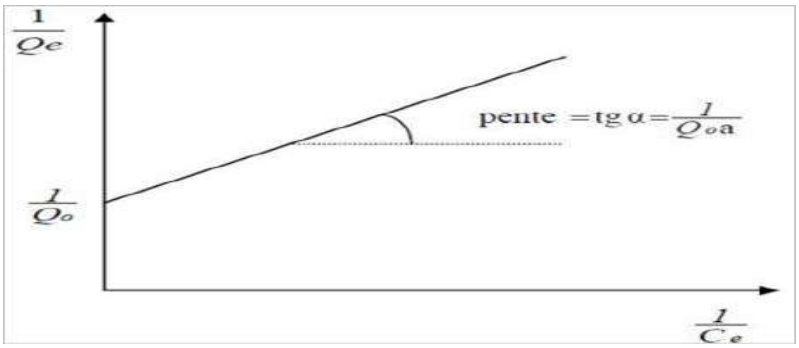


Figure II.6 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir.

On peut également déduire Q_0 à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_e = f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (**figure II.7**).

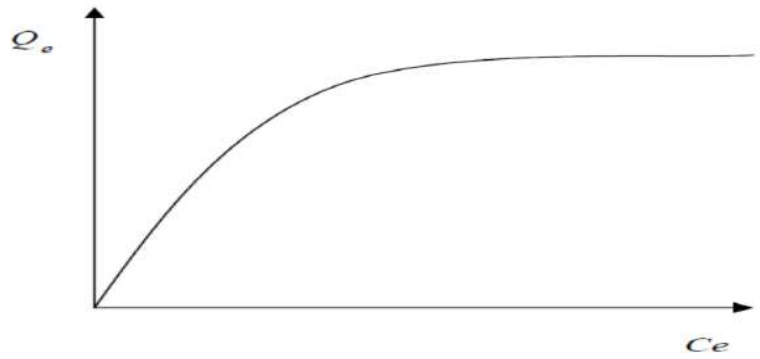


Figure II.7 : Isotherme d'adsorption.

II.9.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$\boldsymbol{Q_e = K_f . C_e^{\frac{1}{n}}} \qquad \text{(II.5)}$$

Ou :

$\mathbf{Q_e}$:Capacité d'adsorption en (mg/g).

$\mathbf{K_f}$:Constante de freundlich.

$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{n}}$:Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivane :

$$\boldsymbol{\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e} \qquad \text{(II.6)}$$

Cela permet la détermination de K_f et de $\frac{1}{n}$, en representant :

$$\boldsymbol{\ln Q_e = f(\ln C_e)} \qquad \text{(II.7)}$$

On note que : pour $\frac{1}{n} > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$, on a une faible adsorption (**figure II.8**).

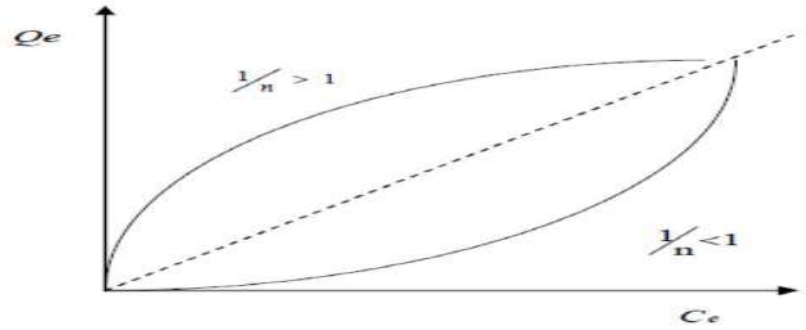


Figure II.8 : Courbe expérimentale de Freundlich.

II.9.2.3. 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) [67].**

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 :

$$Q=Q_m .A .C_e / [(C_s - C_e) [1+ (A-1) Ce/C_s] \quad \text{(II.8)}$$

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) **[68].**

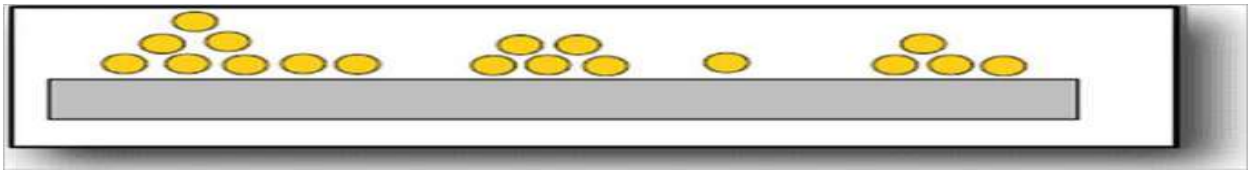


Figure II.9 : Modèle d'adsorption en multicouches **[67].**

II.10. 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 **[71].**

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 **[70].**

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, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. 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 **[70].**

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 **[71].**

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 800 m^2 /g **[72].**

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 **[73].**

II.11. Facteurs Influençant le Phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption.

II.11. 1. L'adsorbant

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique **[74].**

II.11. 2. Dimension des pores

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz.

II.11.3. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en:

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).
- Adsorbat polaires, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés.

II.11.4. Influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi: Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone. L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption **[75].**

II.11.5. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

II.12. Application industrielle de l'adsorption Liquide /Solide

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses [76]. 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.

II.13. Conclusion

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

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, sa structure morphologiques, ces propriétés physico-chimiques et quelques domaines d'utilisation.

III.2. Luffa cylindrica

III.2.1. Présentation générale

Luffa cylindrica (nom scientifique) également connue sous le nom de courge d'éponge est une plante annuelle, membre tropical et subtropicale de la famille des cucurbitacées ou courges **(figure III.1),** tels que le concombre et le cantaloup **[77].**

Le fruit non comestible est cueilli à maturité et séché pour être utilisé comme éponge pour polir la peau (figure III.2) **[78].** Elle est appelée aussi loofah ou encore éponge végétale **[79].**



Figure III.1 : Luffa Cylindrica.



Figure III.2 : Fruit sec de Luffa Cylindrica.

Cette plante annuelle donne un fruit de forme cylindrique, vert, à peau assez fine et ressemble au concombre, de 30 à 60 cm de long, et 6 à 12 cm de diamètre, et consiste en une écorce entourant un réseau rigide et dense de fibres cellulosiques qui peut supporter et disperser les graines de ce fruit qui sont noires ovales et plates ailées **[80].** Elle est sans danger pour l'environnement, biodégradable et renouvelable, sa versatilité est due à la production du réseau fibreux **[81].**

Une plante de luffa cylindrica produit en moyenne 20 à 25 Kg de fruit dont le poids peut varier de 0.5 à 2.5 Kg. On en trouve aux formes très variées, cylindriques ou légèrement

anguleuses, droites ou recourbées. Au début de sa croissance, le fruit peut être comestible mais à maturité il devient fibreux et spongieux en raison de disparition de la pulpe, d'où son nom « d'éponge végétale » ou de « courge éponge » [**82]**. Aussi l'encore de ce fruit devienne jaune ou marron **[81].**

Après séchage et épluchage, le fruit de luffa cylindrica donne un produit en forme de système vasculaire fibreux dans lequel les cordons de fibres sont disposés sous forme multidirectionnelle formant un lit naturel, de structure poreuse et de couleur du gris au jaunâtre qui pèse environ 40g **[81, 82].**

III.2.2. Conditions de culture et production de la plante

La luffa cylindrica (LC) d'origine de l'Inde est produit dans plusieurs pays, en Algérie ou est cultivée pour ses fibres K. Bal **[83].** C'est une plante d'été, qui préfère des températures mensuelles moyennes dans la gamme de 18°C à 24°C avec des journées de hautes températures de 30°C à 35°C. Le produit est sensible au gel, chose qui explique l'absence naturelle de la plante dans les régions tropicales et subtropicales, ceci est due d'une part à la pauvre germination aux basses températures et d'autre part au besoin d'une hautes intensité de lumière et de température pour une croissance optimale de la plante, Wang et Chen **[84].**

Le sol et les conditions d'irrigation sont semblables à ceux de la courge, les concombres et les cantaloups d'été. Une terre grasse arénacée profondément serait idéale, mais avec une gestion appropriée, des récoltes réussites peuvent être développées sur n'importe quel bon sol. La plantation peut être établie par l'ensemencement direct ou la transplantation. La luffa a besoin d'abondance d'humidité tout au long du cycle de sa croissance et préfère un pH de 6 à 6.8 **[85].**

La date, le mode de plantation ainsi que l'espacement des rangées peuvent avoir une influence sur le rendement de production des luffas produits. Une étude faite par Davis et Decourley **[86],** qui ont considéré trois dates de plantation pour les deux modes : Ensemencement direct et transplantation afin d'examiner l'impact de ces paramètres sur le rendement de production et la taille du produit obtenu. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau. (III.1**).

Tableau III.1: Influence de la date et de la méthode de plantation sur le rendement et la taille de luffa cylindrica **[87].**

date et méthode de plantation		**(Nb de Courge /ha).10^3)**		**Taille de fruit (cm)**	
Date de plantation	Méthode de plantation	Première moisson	Moisson total	Longueur	Diamètre
29 Mai	Transplantation	46.8	91.2	36.6	8.4
12 Juin	Transplantation	32.8	81.8	36.6	8.3
26 Juin	Transplantation	20.7	74.5	35.1	7.6
29 Mai	Ensemencement direct	20.7	74.0	36.6	8.2
12 Juin	Ensemencement direct	11.0	67.0	35.4	7.4
26 Juin	Ensemencement direct	4.6	63.0	34.4	7.2

III.2.3. Structure morphologique

III.2.3.1. Le réseau fibreux du luffa

L'éponge de luffa cylindrica est donc un réseau de mailles relativement rigide, formé de cordon de fibres de différentes dimensions dont les diamètres vont de 0.05 mm à 0.6 mm.

L'éponge est composée de :

- Un noyau à mailles réduites, formant la partie centrale du fruit.
- Une paroi enveloppe.
- Quatre toiles en fibres disposées radialement et sur toute la longueur ayant comme rôle la liaison entre le noyau et la paroi du fruit, **figure (III.3)** et **figure (III.4).** Les fibres de la paroi sont disposées en deux couches de sens inverse **[84].**



Figure III.3 : Coupe transversale de l'éponge.

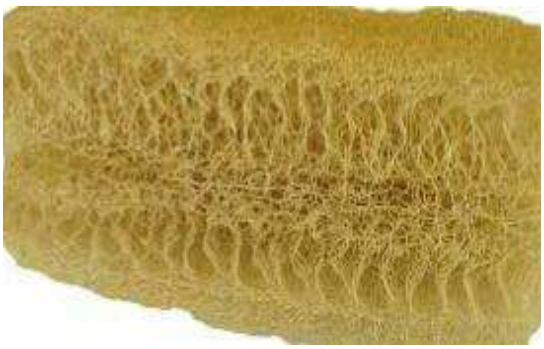


Figure III.4 : Coupe longitudinale de l'éponge

III.2.3.2. Le cordon fibreux et microfibres de luffa

La figure (III.5) illustre l'image réalisée au microscope électronique par K. Bal et al **[84],** qui suite à leurs travaux sont arrivé à monter que le cordon fibreux brute présente une microstructure spongieuse constituée d'un ensemble de fibres cellulaires ou microfibres liées entre elles par un ciment naturel qui est la lignine, en générale et à l'état natif le cordon est protégé par un film très fin provenant des substances mucilineogineuse hydrophobes restantes du fruit. Le cordon fibreux forme un vrai réseau capillaire circonscrit par un canal central comme le montre la **figure(III.6).**

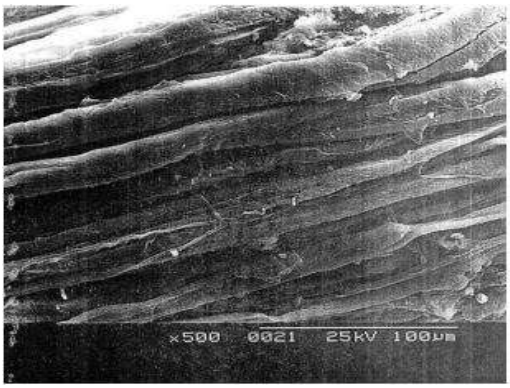


Figure III.5 : Vue d'une coupe longitudinale d'un cordon de fibres de luffa cylindrica sous la microscopie électronique **[81].**

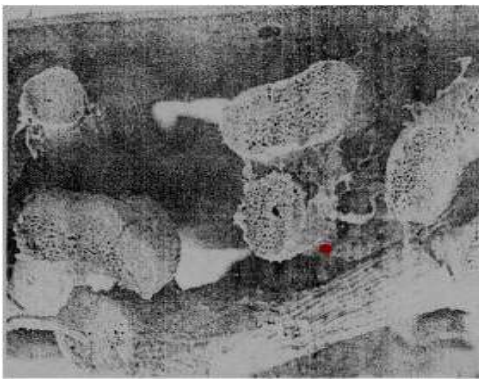


Figure III.6 : Vue d'une coupe transversale des cordons de fibres de luffa cylindrica sous la microscopie électronique **[81].**

III.2.4. Propriété

III.2.4.1. 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) **[82].**

III.2.4.2. Propriétés chimique

Les fibres de luffa cylindrica sont composés majoritairement de la cellulose, de ce fait le luffa cylindrica présente les mêmes propriétés chimiques que la cellulose. Le tableau (III.2) présente la composition chimique des fibres de luffa cylindrica.

Tableau III.2 : Composition chimique de luffa cylindrica

Cellulose (% en masse)	Hémicellulose (% en masse)	Lignine (% en masse)	Référence
55	8	23	[88]
90	-	10	[89]
62.8	19.5	12.5	[90]
60	22	10.6	[82]

Comme les fibres de luffa cylindrica sont essentiellement cellulosiques, elles présentent des propriétés comparables à celle de la cellulose **(Figure III.7) [81].**

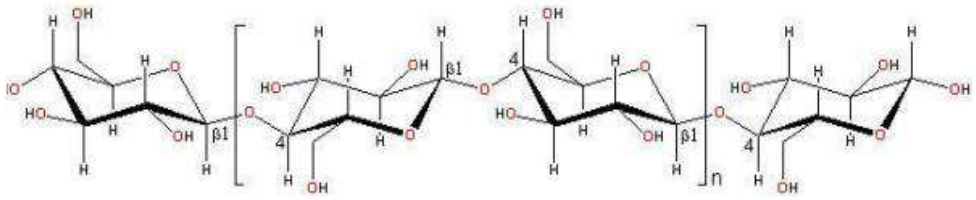


Figure III.7 : Structure moléculaire de la cellulose.

- **Action de l'eau:** les fibres immergées subissent un léger gonflement qui ne porte d'ailleurs que sur les domaines amorphes. Cependant, l'eau pénètre aussi dans les domaines cristallins en se fixant sur les chaines cellulosiques. Une partie de l'eau absorbée est simplement incluse dans les espaces lacunaires, mais une autre partie donne un hydrate de cellulose de formule $(2C_6H_{10}O_5\,;\,H_2O)_n$ en se fixant sur les hydroxyles par des liaisons hydrogène **[79].**L'infiltration de l'eau dans la fibre dépend du taux de cristallisation des fibres et des vides intra-fibres **[85].**
- **Action des solutions alcalines** : avec les solutions concentrées froides de soude, on observe un fort gonflement des fibres accompagne d'une fixation partielle de la base. Des résultats semblables sont obtenus avec les solutions de potasse **[91].**
- **Action des solutions salines**: la cellulose gonfle de façon plus ou moins importante dans les solutions salines peu intense dans les solutions de chlorure de sodium.

III.2.5. Utilisation

Les fruits de Luffa cylindrica sont une source de fibre locale très utile servant aux éponges et à d'autres applications, ainsi que de fruits comestibles. Il pourrait même exister des perspectives pour une production commerciale d'éponges.

Le réseau de fibres de luffa cylindrica connus par son usage traditionnel comme gant de toilette (bain) ou comme support nettoyant de vaisselle, en raison de sa texture particulière, de ses propriétés intéressantes a l'abrasion et de sa capacité de récupération après un usage dans de l'eau fraiche et surtout chauffée **[92]**.

Aussi dans le domaine industriel, ses usages sont :

- Filtres pour les chaudières et les locomotives.
- Isolant de bruit.
- Comme le réseau fibreux est un absorbant de choc très efficaces, il est utilisé pour faire des sandales et des semelles pour les chaussures aussi bien que pour rembourrer les matelas et les selles.
- Les fibres de luffa sont aussi utilisées comme : un matériau d'emballage, un matériau absorbant pour les couches jetables, un matériau absorbant pour les traitements des eaux et aussi un support immobilisant les enzymes **[81].**

III.3. 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 adsorbantes, mais une meilleure compréhension de leur caractéristiques de surface est nécessaire pour maximiser leur utilisation potentielle dans les années à venir.

IV.1. Matériels et méthodes

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

IV.1.1. 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.1.2. Produits chimiques

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

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

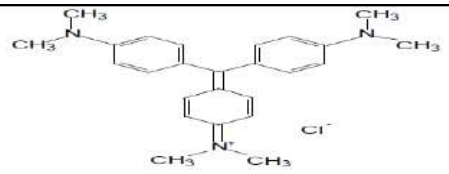
3-l'eau distillée.

4- Colorant :

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

✓ **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.1** récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant **[93]**.

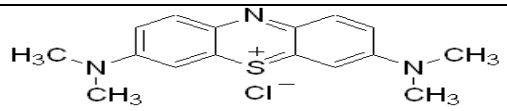
Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques de Cristal violet

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	Elevée
Utilité	- Textile, Colorant en bactériologie

- ✓ **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.2** récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant **[94].**

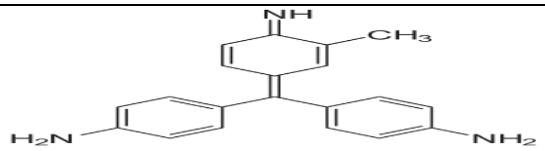
Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.

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 $g \cdot L^{-1}$ eau à 20 °C

- ✓ **La fuchsine basique** est un colorant triaminotriphénylméthane de formule moléculaire **$C_{20}H_{20}N_3$**.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.3** récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant **[95]**.

Tableau IV.3 : Caractéristiques physico-chimiques de fuchsine basique.

Formule brute	$C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$

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

IV.2. Préparation des solutions des colorants pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de chaque colorant (violet de gentiane, bleu de méthylène et fuchsine basique) (1000 mg/l) a été préparée par dissolution de 1g de poudre de colorant 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 1mg/l jusqu'à 10 mg/l.

IV.3. Méthodes d'analyse

IV.3.1. 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.3.2. 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.3.3. Bain marie 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.3.4. Analyse par FTIR

La Caractérisation des différents adsorbants (Luffa cylindrica) avant et après adsorption des colorants 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 [50]. 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 [51].

- 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.3.5. 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 :

$$A = Log\frac{I_0}{I} = \varepsilon C L \qquad \textbf{(IV.1)}$$

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.

Il est à noter que le spectrophotomètre utilisé est de modèle « UVmini-1240 » de la marque Shimadzu, **(Figure IV.3).**



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

IV.3.6. 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 800nm, Les résultats des mesures de l'absorbances pour chaque colorant sont présentés sur les figures suivantes **(Figure IV.4, Figure IV.5, Figure IV.6)**.

Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les trois colorants sont respectivement, **586 nm** pour le **cristal violet**, **574 nm** pour la **fuchsine basique** et **676 nm** pour le **bleu de méthylène.**

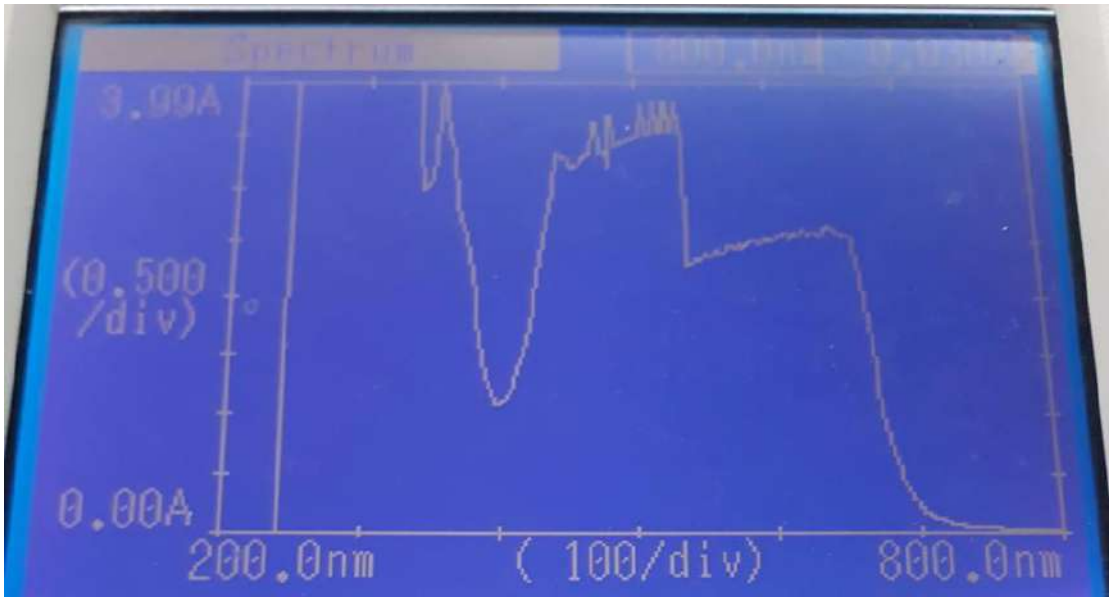


Figure IV.4 : Spectre UV/Visible du Cristal violet (**6mg/l**, **pH= 6.92**).

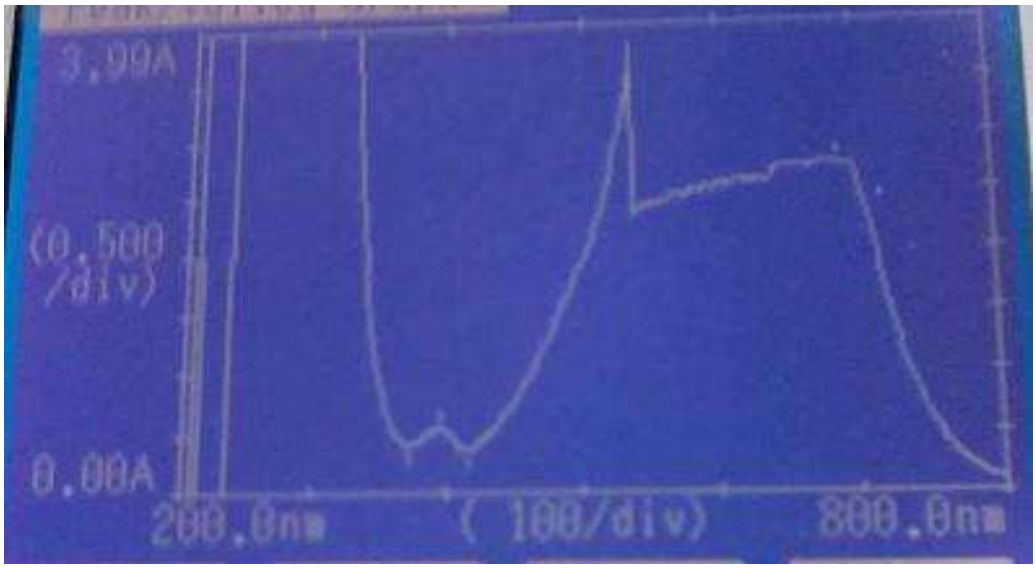


Figure IV.5: Spectre UV/Visible du fuchsine basique (**6mg/l**, **pH= 8.53**).

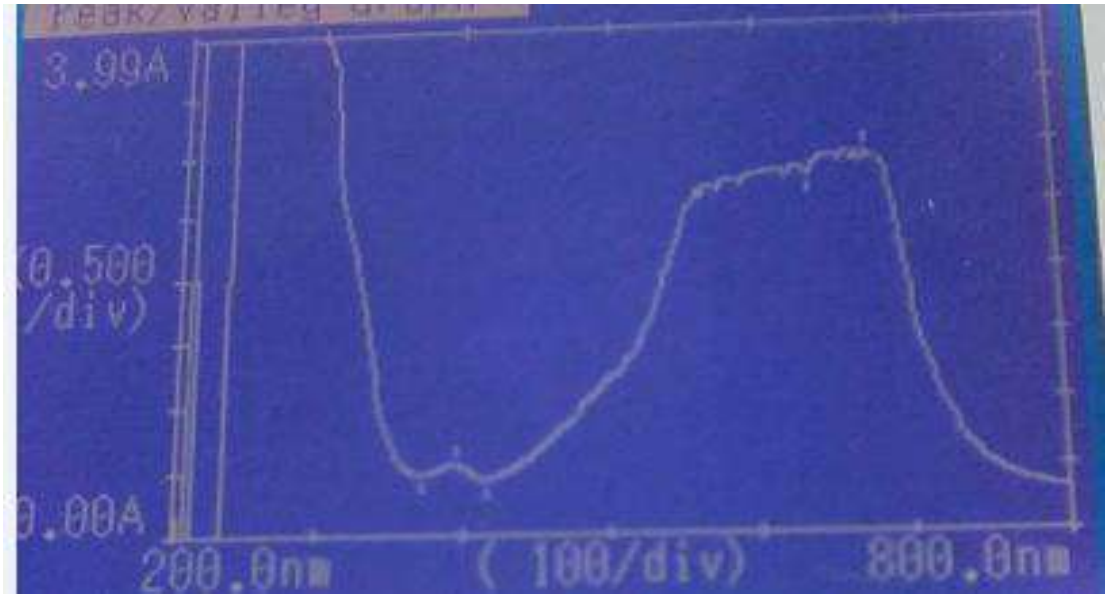


Figure IV.6: Spectre UV/Visible du bleu de méthylène (**6mg/l**, **pH= 6.60**).

IV.3.7. 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/la été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations.

Pour établir la courbe d'étalonnage on mesure pour chaque solution l'absorbance correspondante. Les résultats obtenus sont montrés sur les tableaux **(IV.4, IV.5 et IV.6)**.

Tableau IV.4: Absorbance à 586 nm en fonction de la concentration de cristal violet.

[cristal violet], mg/l	**1**	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
Absorbance $_{586nm}$	0.154	0.256	0.434	0.601	0.804	0.962

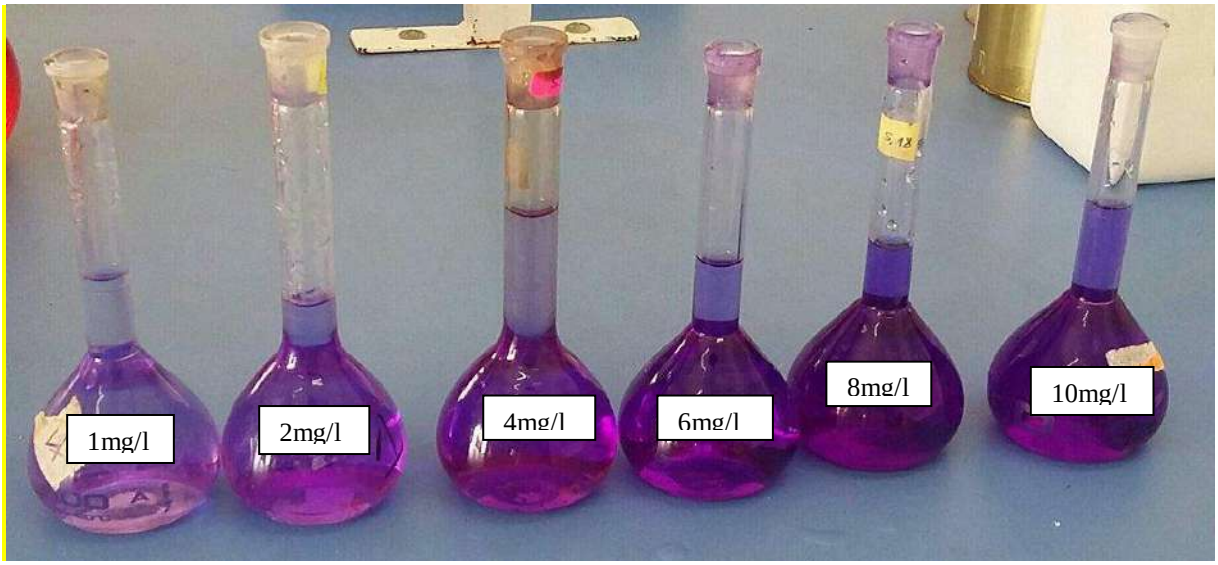


Figure IV.7 : Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe d'étalonnage.

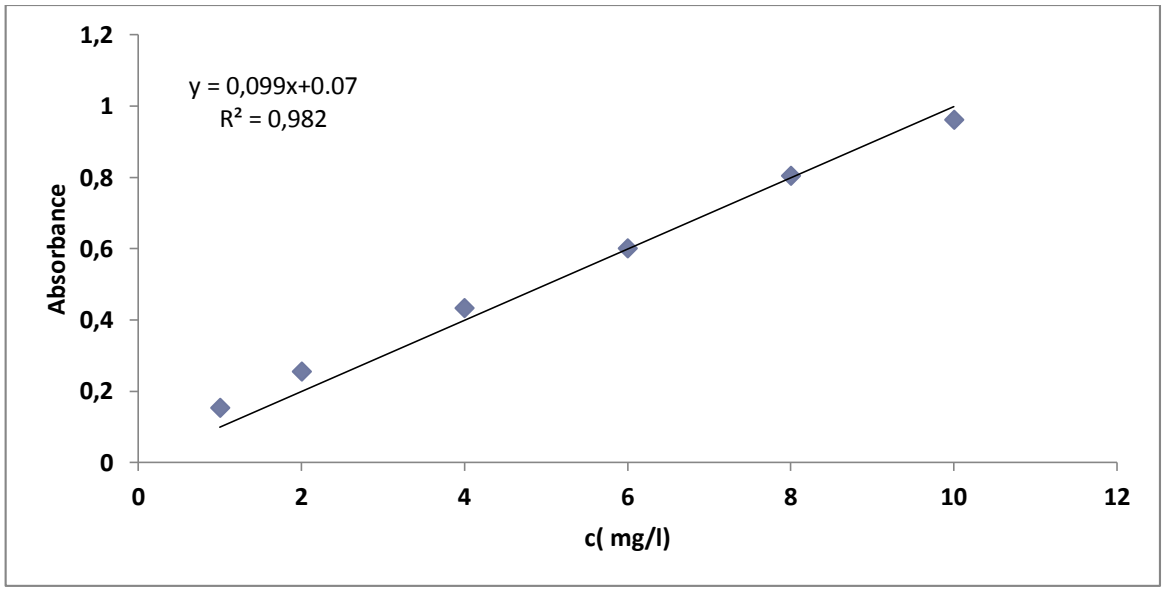


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de cristal violet à λ_{max}

Tableau IV.5: Absorbance à 574nm en fonction de la concentration de fuchsine basique.

[Fuchsine basique], mg/l	**1**	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
Absorbance $_{574nm}$	0.019	0.039	0.087	0.120	0.165	0.195

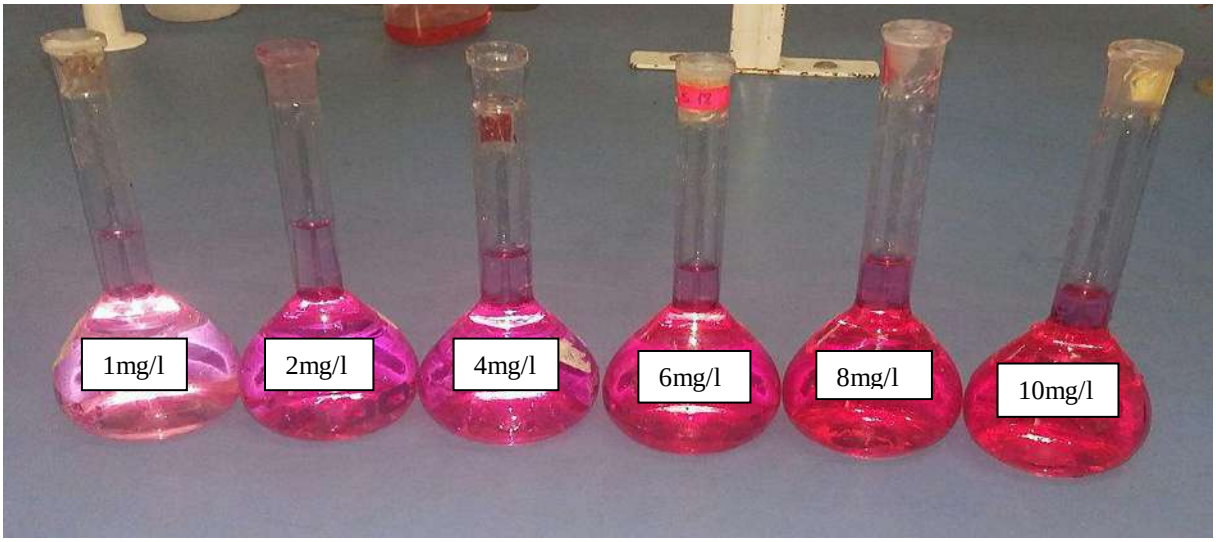


Figure IV.9: Les différentes concentrations de fuchsine basique pour établir la courbe d'étalonnage

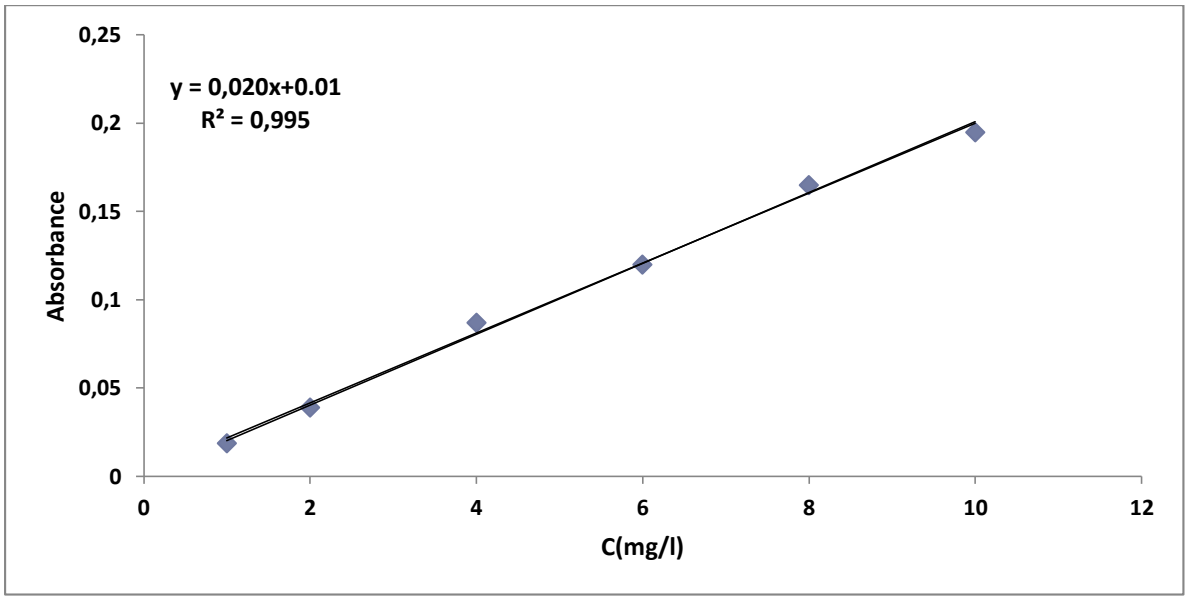


Figure IV.10: Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λ_{max}.

Tableau IV.6 : Absorbance à 676 nm en fonction de la concentration de bleu de méthylène.

[bleu de méthylène], mg/l	**1**	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
Absorbance $_{676nm}$	0.208	0.277	0.366	0.5	0.639	0.793

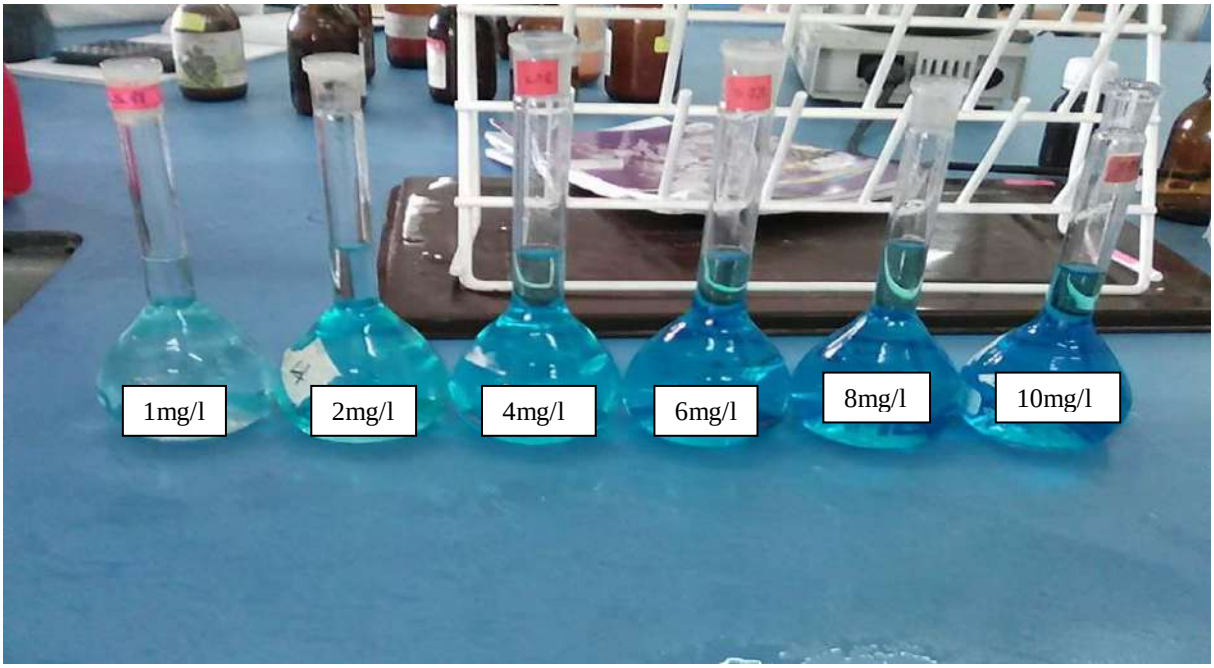


Figure IV.11 : Les différentes concentrations de bleu de méthylène pour établir la courbe d'étalonnage.

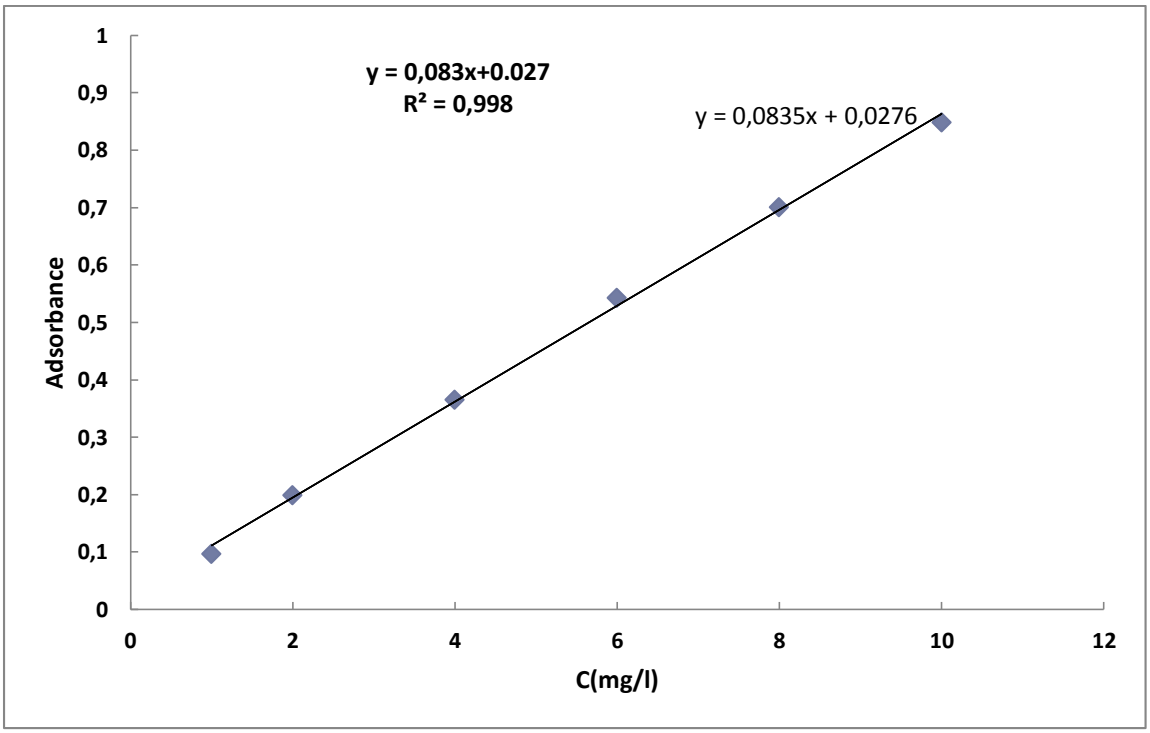


Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λ_{max}.

V.1. Introduction

Ce travail expérimental comporte trois parties essentielles :

- La première partie est basée sur le traitement préliminaire de l'adsorbant ainsi que la préparation de différentes structures appropriées à l'étude d'adsorption des colorants, cette partie comporte trois étapes essentielles :
  - Lavage de luffa cylindrica.
  - Préparation des différentes structures : carrés solides et les fibres de luffa.
  - Caractérisation des fibres de luffa cylindrica par spectroscopie infrarouge.
- La deuxième partie, est fondée sur l'étude de l'adsorption des différents colorants sur les carrés de luffa cylindrica, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, , la concentration de colorant, la masse et le diamètre d'adsorbant).
- La dernière partie est consacrée à la présentation des observations macroscopiques et à une caractérisation structurale de l'adsorbant « luffa cylindrica » après adsorption des différents colorants étudiés à savoir : le bleu de méthylène, la fuchsine basique et le cristal violet et sera donnée.

V.2. Préparation des échantillons

V.2.1. Lavage

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 contienne 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 **[96].**



Avant lavage **Après lavage**

Figure V.1 : Eponge de luffa cylindrica avant et après lavage.

V.2.2. Préparation des carrés solides

Après le lavage, les morceaux de l'éponge fibreuse sont découpés en petits carrés de (4×4) cm^2dont le poids est avoisinant de 231 mg. La figure V.2 montre les carrés obtenus.



Figure V.2 : Les carrés bruts de luffa cylindrica.

V.2.3. Préparation des fibres de luffa

Pour obtenir les fibres de luffa, nous avons broyés un morceau de luffa cylindrica, préalablement lavé, à l'aide d'un Mouline. La figure V.3 montre les fibres de luffa obtenues.



Figure V.3 : Les fibres de luffa cylindrica.



Figure V.4 : Appareil utilisé pour le broyage de l'éponge de luffa cylindrica.

V.3. Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR

La caractérisation des fibres de luffa cylindrica préalablement lavés a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR). Le spectre d'absorption infrarouge est enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 460 et 4000cm$^{-1.}$ Le spectre caractéristique obtenu est illustré sur la Figure V.5.

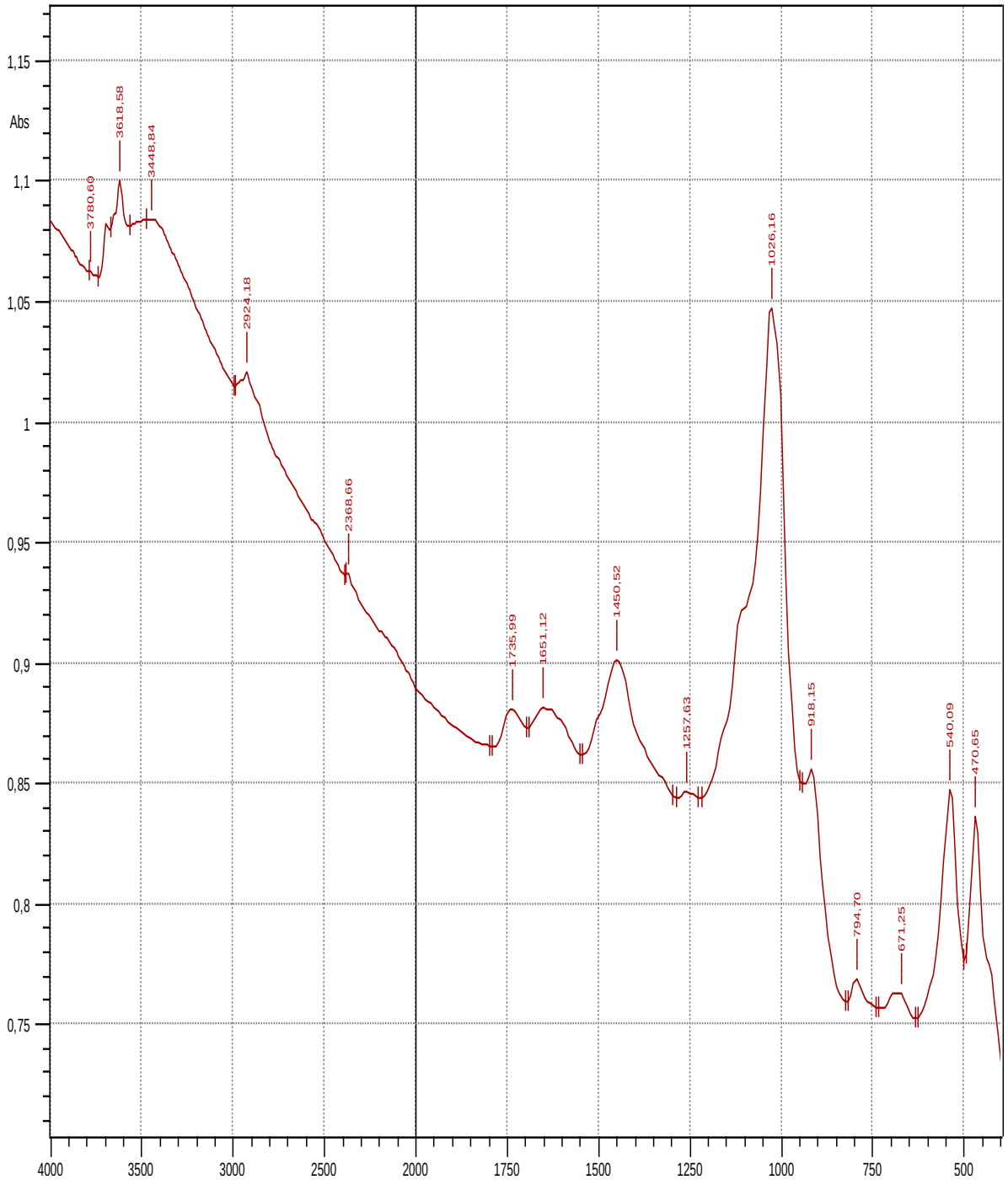


Figure V.5 : Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica.

Le spectre FTIR obtenu montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans les fibres de luffa cylindrica, les principaux pics caractéristiques sont :

- Une bande d'intensité variable observée à **3418** et **3618.54 cm^{-1}** correspondant à l'élongation des liaisons O-H des groupements hydroxyles.
- Un pic à environ **2924.18 cm^{-1}** due à l'élongation de la liaison **C-H.**
- Un pic faible à environ **1651 cm^{-1}** qui indique la présence des liaisons H-O-H (eau adsorbée).
- Des pics autour de **1450.52** cm^{-1} sont attribués à l'élongation des liaisons C=C aromatiques de la lignine.
- Une bande d'élongation forte à **1026.16 cm^{-1}**due à la présence des liaisons C-O-C du cycle pyranose et à la déformation de la liaison C–O des groupements alcool primaire ($-CH_2-OH$).

V.4. Adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des colorants sur la luffa cylindrica, nous avons commencé par l'étude d'adsorption des colorants sur un adsorbant solide (les carrés de luffa cylindrica).

Cette étude vise l'étude de l'adsorption de trois colorants organiques à savoir le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique sur les carrés de luffa cylindrica, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la concentration en colorant et le diamètre la d'adsorbat).

V.4.1.Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout du quel 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 coupé les membranes de luffa cylindrica en petits carrés de 16 cm^2 puis les immergés dans un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de colorant (cristal violet, bleu de méthylène ou fuchsine basique), l'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C et au pH naturel des solutions colorées.

Le suivi de la variation de la concentration des colorants en fonction du temps à été réaliser par la mesure de l'absorbance chaque 5 min à laide d'un spectrophotométre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.6.

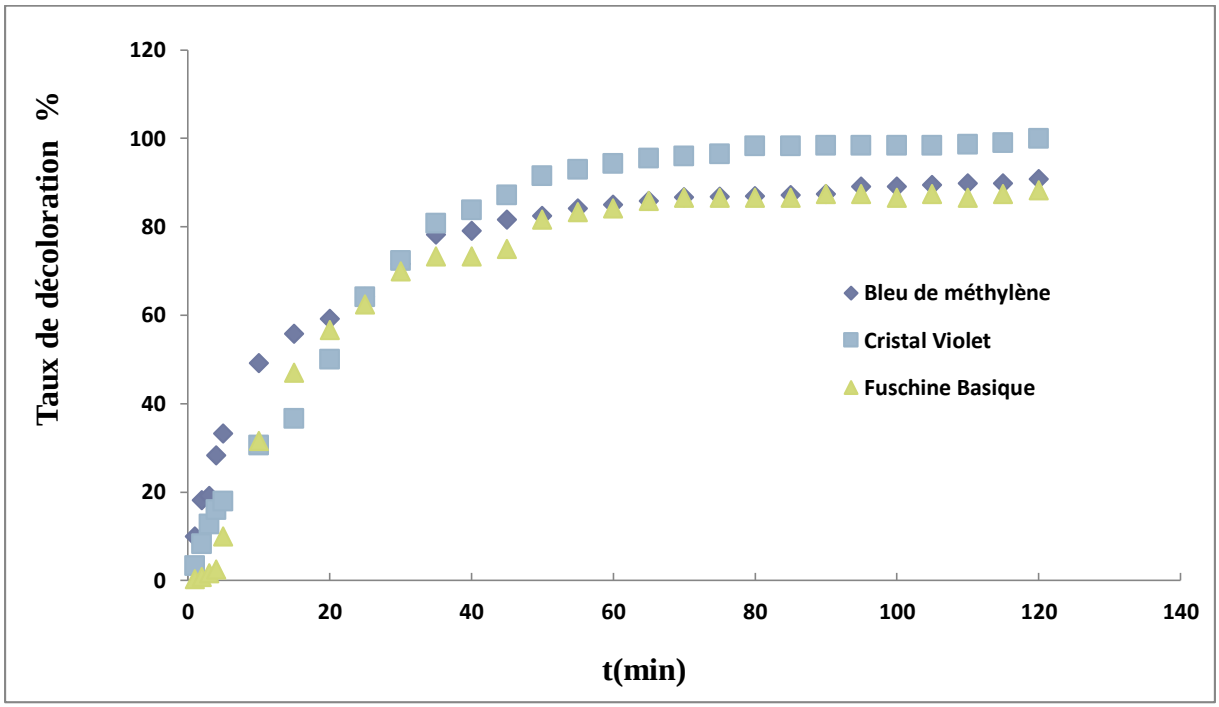


Figure V.6 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica

(C_0 = 6 mg/L, T=25°C, S= 16cm^2, pH initiale (Cristal Violet=6.92, Bleu de méthylène =6.60, fuschine basic=8.53))

D'après les résultats montrés sur la figure V.6, on constate que le rendement de la décoloration des solutions colorées augmente en fonction du temps pour les trois colorants jusqu'à qu'il atteint une valeur de **94,3%** pour le cristal violet, **85%** pour le bleu de méthylène, et **84,17%** pour la fuchsine basique après une durée de contact de 60 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

V.4.2. 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 colorants sur la luffa cylindrica nous avons suivi l'effet du pH sur le taux de décoloration pour une concentration initiale de 6 mg/L pour chaque colorant, un temps de contact de 60 min, une surface de 16 cm^2 et un volume initiale en colorant de 100 ml.

Le pH initial des solutions colorées 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 de décoloration des différentes solutions colorées nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.7.

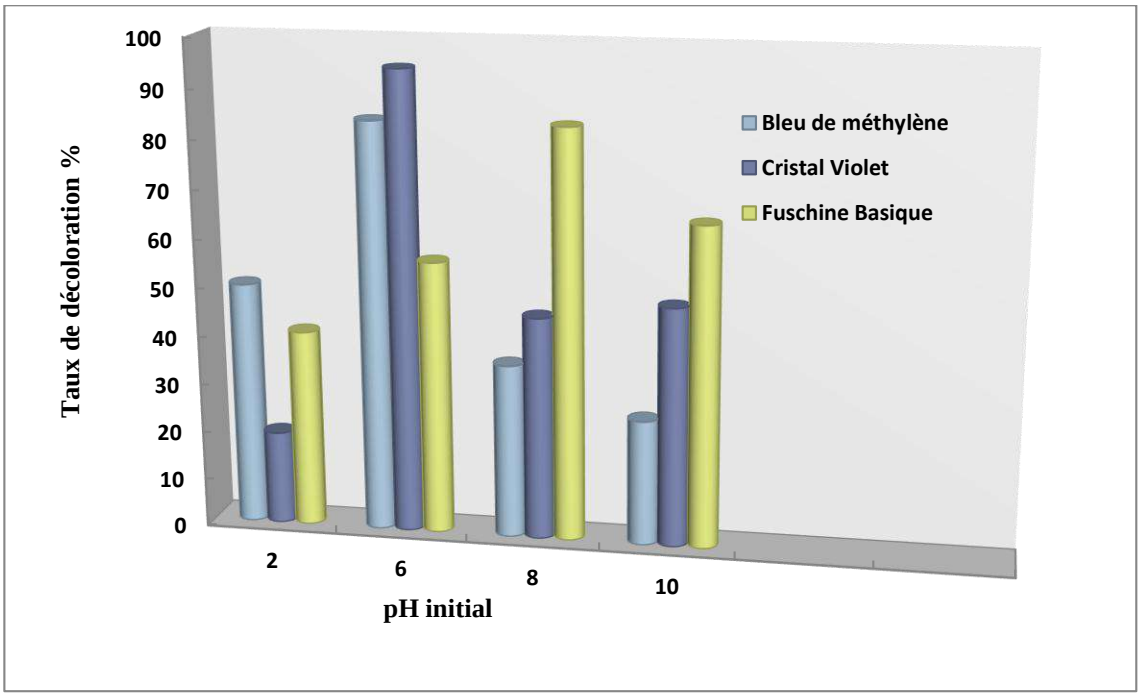


Figure V.7 : Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica

(C_0 =6 mg/L, S=16 cm^2 T=25°C).

A l'issue de la figure V.7 on remarque qu'on à une diminution du taux d'adsorption pour les pH acide ce qui se traduit par une diminution du taux de décoloration des trois colorants, pour des pH relativement neutre on enregistre une augmentation des taux de décoloration pour les trois colorants, ce taux est plus prononcé pour le cristal violet et le bleu de méthylène, des taux plus élevés sont obtenus vers les pH basique pour la fuchsine basique. Tandis qu'une

diminution des taux de décoloration est enregistré pour le cristal violet et le bleu de méthylène vers les pH basiques. Les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus pour des pH naturels de chaque solution.

V.4.3. Effet des surfaces de l'adsorbant

Dans cette étude nous avons préparés des carrées du luffa de différents dimensions allant de 1cm à 5cm. L'effet de la surface de l'adsorbant sur le taux de décoloration a été étudié pour des concentrations initiales de1 6 mg/L pour chaque colorant, un temps de contact de 60 min, un volume initiale en colorant de 100 ml, et au pH naturel de chaque solution. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.8

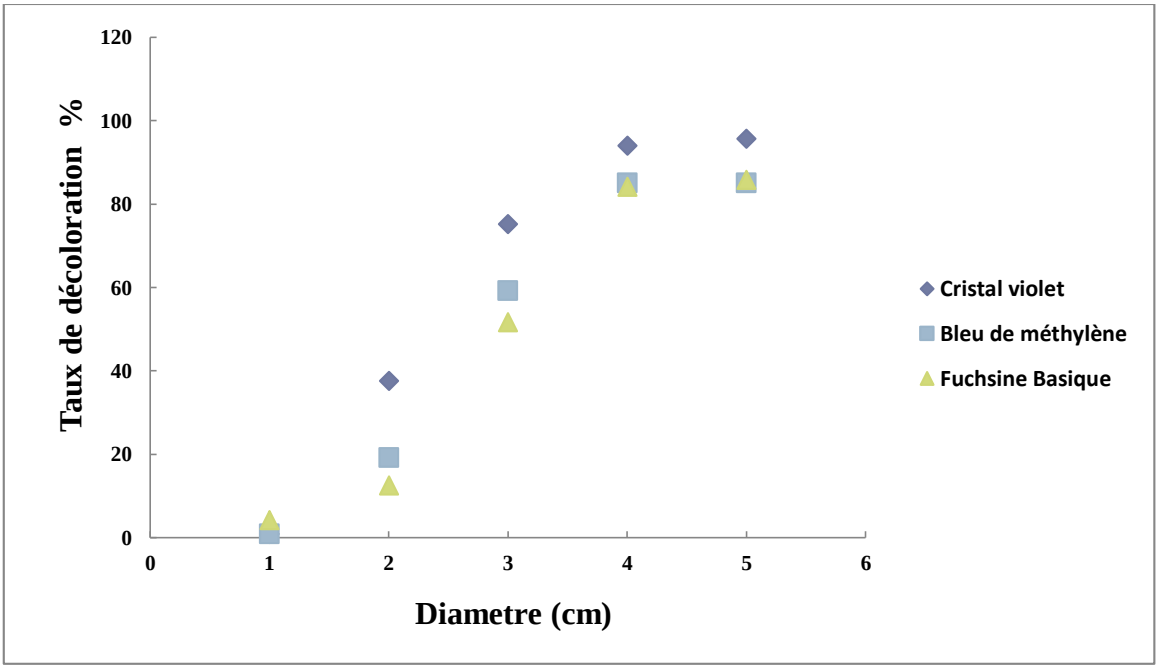


Figure V.8 : Effet des dimensions sur l'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica. (C_0 = 6 mg/L, T=25°C, pH initial (Cristal Violet=6.92, Bleu de méthylène =6.60, fuschine basique=8.53))

D'après la figure ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dimension de l'adsorbant pour les trois colorants. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la surface de contacte entre l'adsorbant et l'adsorbat et par la suite l'augmentation du taux de décoloration des trois colorants.

Pour des dimensions supérieures à 4 cm on remarque une augmentation relativement faible des taux de décoloration, cela peut être dû probablement à la saturation des sites d'adsorbant.

V.4.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en immergeant les carrés de luffa cylindrica dans 100 ml de solutions de colorant, au pH naturel des solutions et à température ambiante avec une surface d'adsorbant de 16 cm^2.

L'effet des concentrations initiales en colorants sur le rendement de décoloration a été étudié pour des concentrations de 20 mg/L, 60 mg/L et 100 mg/L pour chaque colorant, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures V.9, V.10 et V.11.

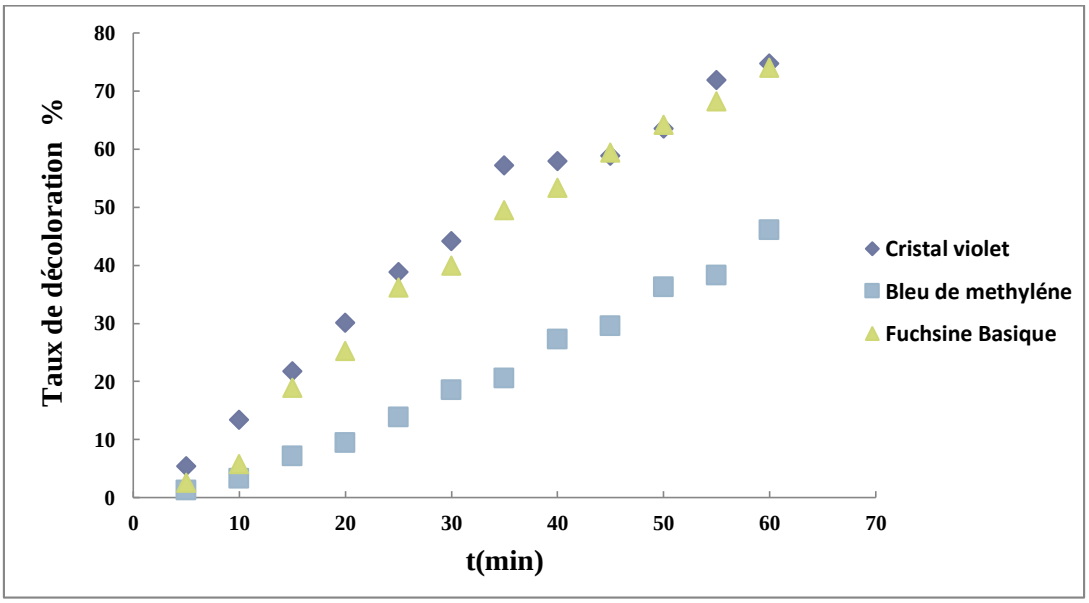


Figure V.9 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 = 20 mg/L, S=16 cm^2, T=25°C, pH initial (Cristal Violet=6.92, Bleu de méthylène =6.60, fuchsine basique=8.53))

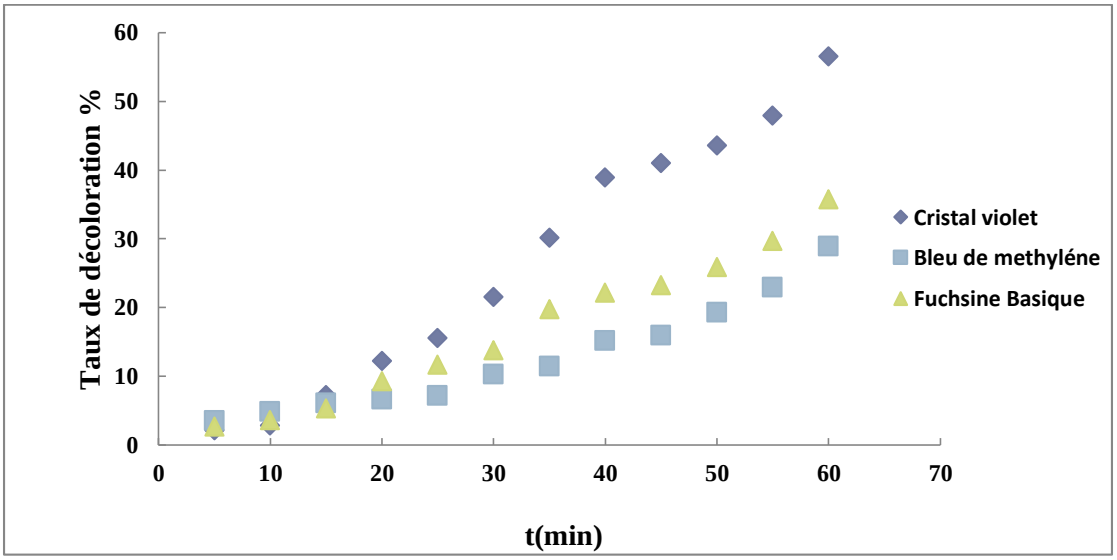


Figure V.10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 =60 mg/L, S=16 cm^2, T=25°C, pH initial (Cristal Violet=6.92, Bleu de méthylène =6.60, fuchsine basique=8.53))

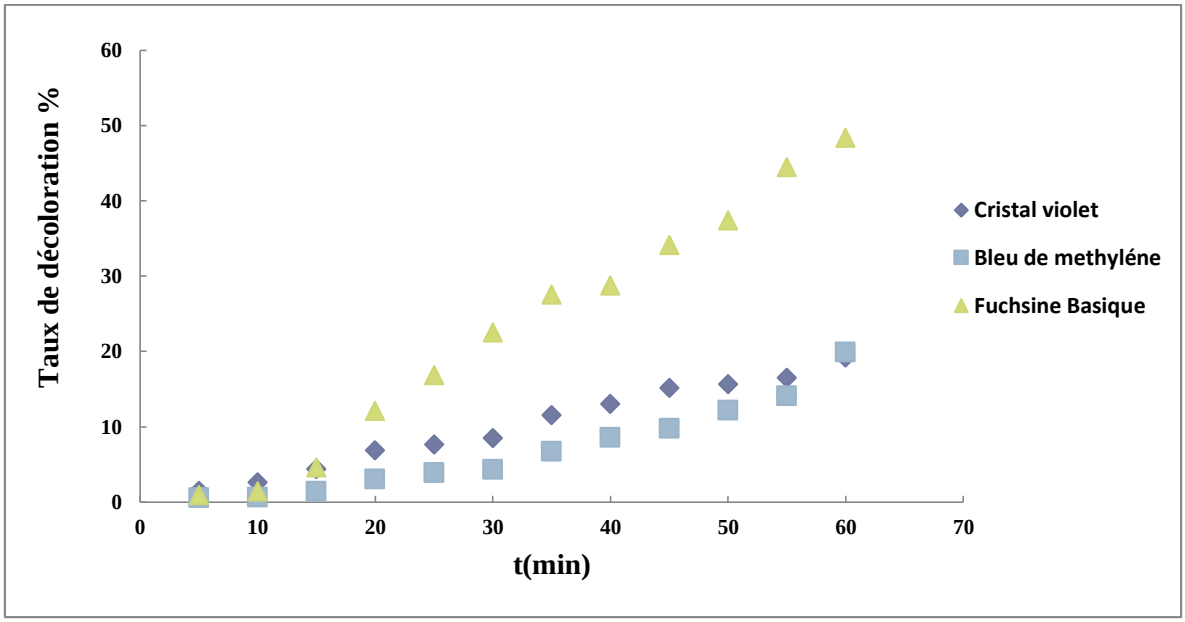


Figure V.11 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 =100 mg/L, S=16 cm^2, T=25°C, pH initial (Cristal Violet=6.92, Bleu de méthylène =6.60, fuchsine basique=8.53))

À partir des figures V.9, V.10 et V.11, on remarque que les taux de décoloration diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, on enregistre des valeurs de 74%pour le cristal violet, 73%pour le bleu de méthylène et de 46% pour la fuchsine basique pour une concentration initiale de 20mg/l, ces taux diminuent progressivement avec l'augmentation des concentration initiales pour marquer des valeurs plus faible à 100 mg/l et qui sont estimées à 48%, 20% et 19% pour le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement.

V.4.5. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants (100 ml), des concentrations égales à 6 mg/L, une surface d'adsorbant de 16 cm^2 et au pH naturel de chaque solution.

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 les figures V.12, V.13 et V.14.

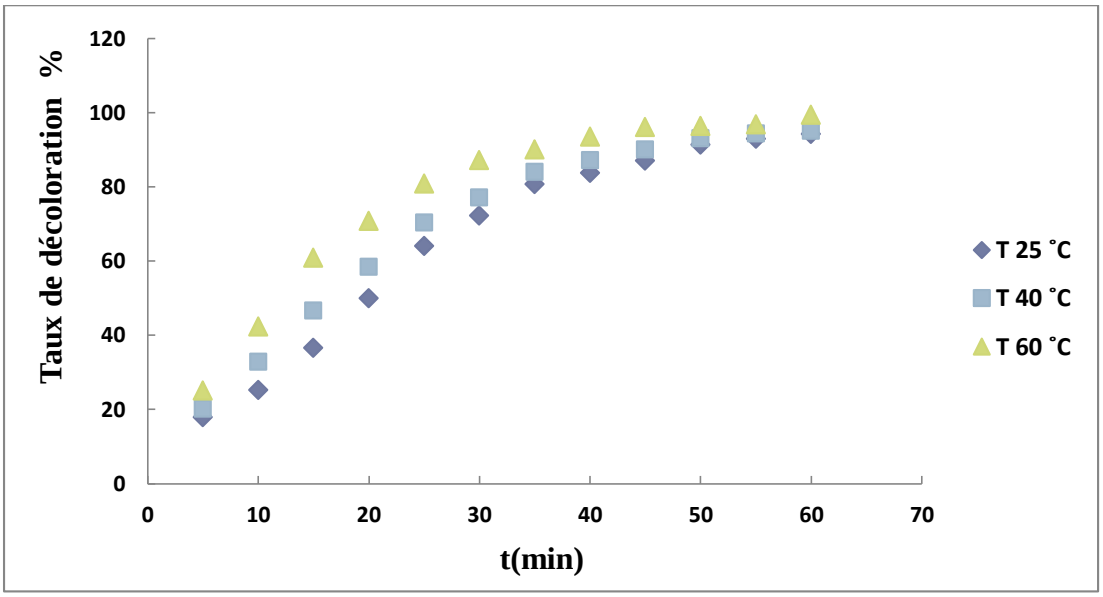


Figure V.12 : Effet de la température sur l'adsorption de Cristal violet (Co=6 mg/L, pH initial=6.92)

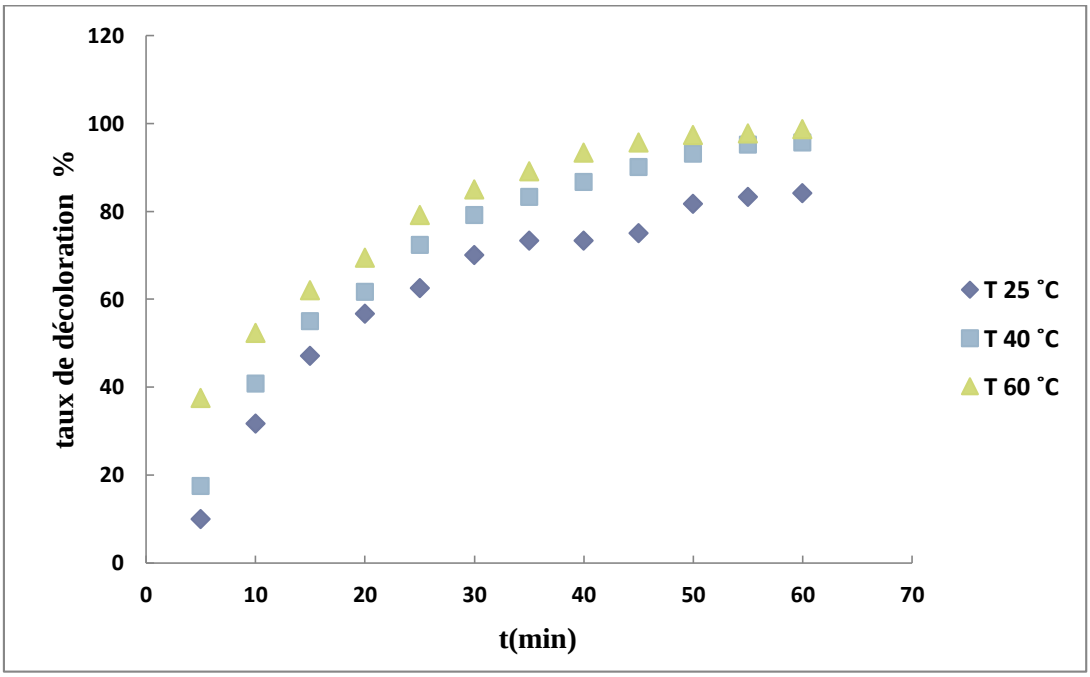


Figure V.13 : Effet de la température sur l'adsorption de la Fuchsine basique (Co=6 mg/L, pH initial=8.53)

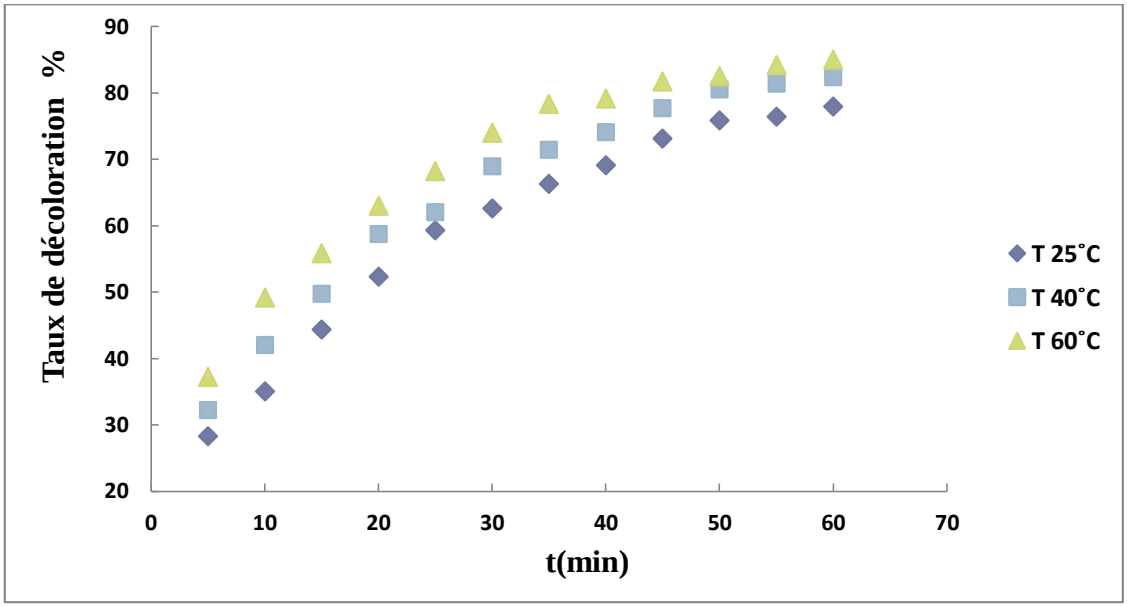


Figure V.14 : Effet de la température sur l'adsorption de Bleu de Méthylène (Co=6 mg/L, pH initial=6.60)

Les figures (V.12), (V.13), (V.14) montrent l'effet marquant de la température sur le taux de décoloration des colorants. On remarque que plus la température augmente plus la capacité d'adsorption des colorants sur la luffa cylindrica augmente et par la suite le taux de décoloration augmente, les meilleures taux de décoloration sont enregistrés à 60°C (94.3% pour le cristal violet, 84.17% la fuchsine basiques et 98.66% le bleu de méthylène).

V.5. Isotherme d'adsorption

L'établissement des l'isothermes d'adsorption a été réalisé avec différentes concentrations initiales en colorants variant entre 10 et 100 mg/L pour une surface en absorbant de 16 cm^2, un temps de contact de 60 min, un volume de 100ml et au pH naturel de chaque colorant.

La figure V.15 représente les isothermes d'adsorption de cristal violet, bleu de méthylène et la fuchsine basique sur les carrés de luffa cylindrica.

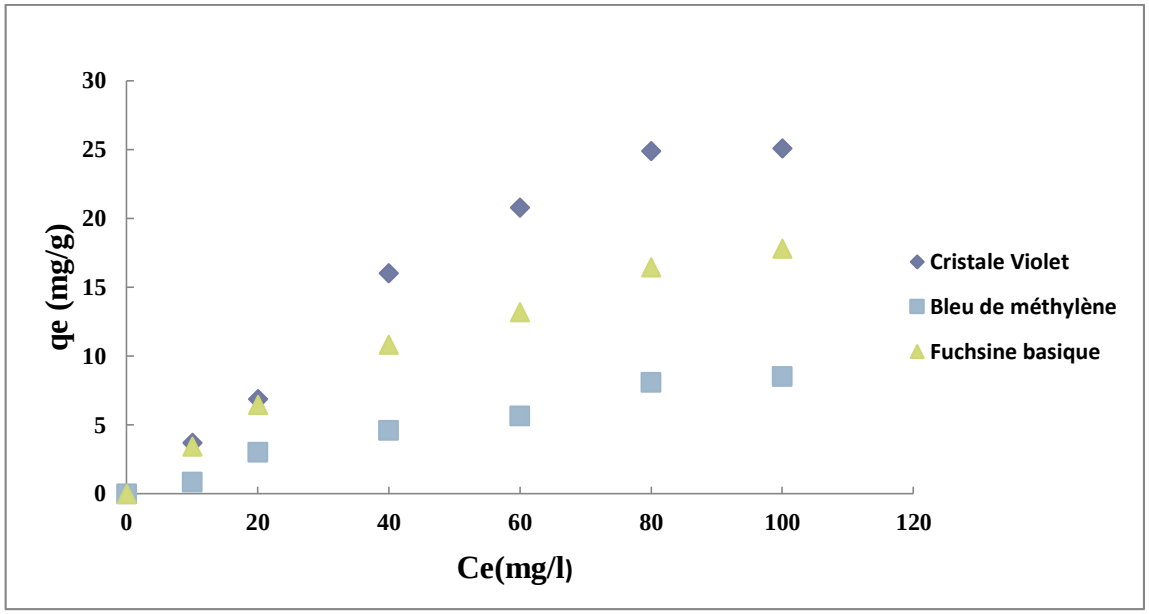


Figure V.15 : Représentation graphique des isothermes d'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica

(T=25°C, pH initial (Cristal violet =6.92, Bleu de méthylène= 6.60 et Fuchsine basic=8.53).

A l'essor des résultats illustrés sur la figure V.15, nous observons que les isothermes d'adsorption des colorants sur les surfaces de luffa cylindrica sont de type I (classe L). Selon la classification de Gilles, les isothermes présentent des paliers indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche, au fur et à mesure que les concentrations d'équilibres augmentent, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à la formation des plateaux correspondant à la saturation des surfaces solide de luffa cylindrica.

V.6. Adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica

Pour savoir comment influence les propriétés superficielles de luffa cylindrica sur l'adsorption des colorants, nous avons jugé utile d'étudier l'adsorption des colorants sur les fibres de luffa (obtenus après broyage avec moulinex).

V.6.1 Cinétique d'adsorption sur les fibres de luffa cylindrica

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 231 mg de fibre de luffa et au pH naturel de chaque solution, les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.16.

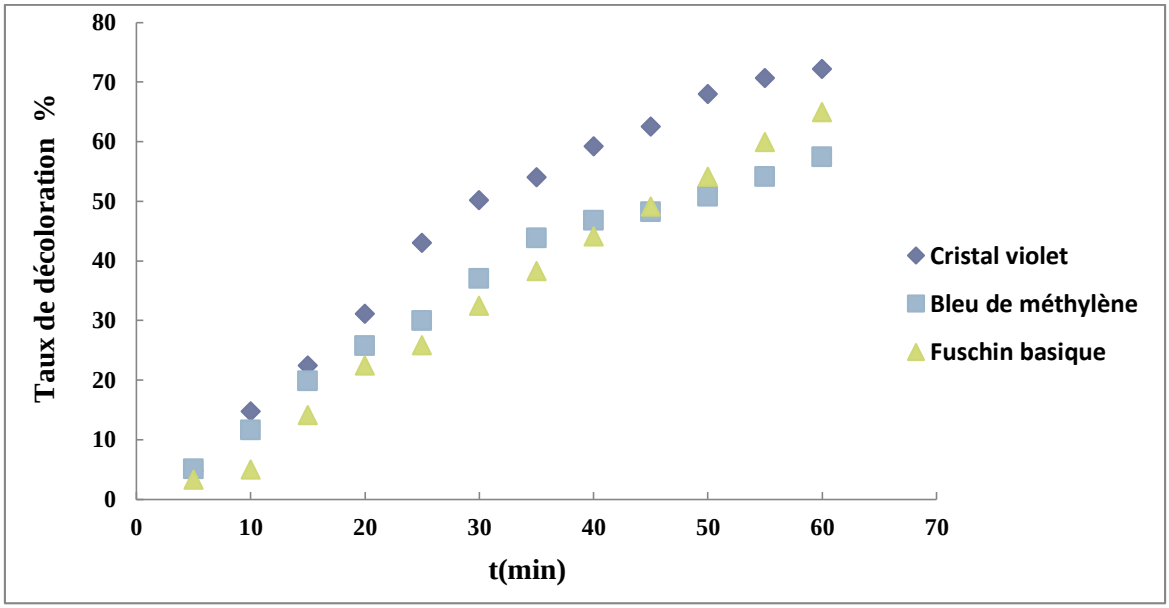


Figure V.16 : Cinétique d'adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica (C_0 = 6 mg/L, T=25°C, pH initiale (Cristal Violet = 6.92, Bleu de méthylène = 6.60, Fuchsine basique = 8.53))

La figure V.16 montre une cinétique d'adsorption 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 50%, 37% et 32% pour le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement.
Au-delà de 30 minutes une augmentation relativement faible de l'adsorption est observée qui est estimée en terme de décoloration à 72% pour le cristal violet, 65% pour le bleu de méthylène et 57% pour la fuchsine basique.

Les taux de décolorations enregistrées pour les fibres de luffa sont relativement faibles en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation des carrés de luffa.

V.6.2. Effet de la masse d'adsorbant

Afin de connaitre l'influence de la masse des fibres de luffa cylindrica sur le taux de décoloration des colorants une série d'expériences a été réalisé en introduisant des masses variables de fibres de luffa allant de 50 mg au 500 mg qui sont immergés dans un volume de 100 ml de solution colorée de concentration initiale de 6 mg/L, un pH naturel de chaque solution et un temps de contact de 60 minutes. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.17.

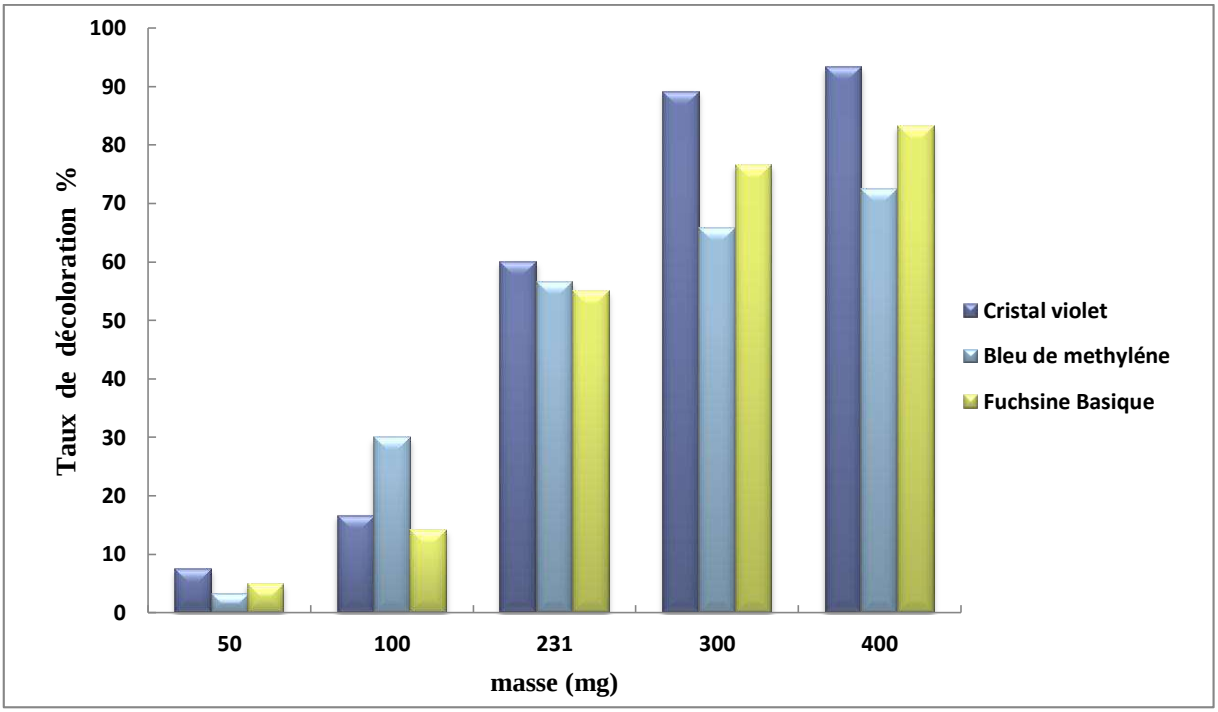


Figure V.17 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des colorants sur les fibres de luffa cylindrica

(C_0=6 mg/L, T=25°C, pH initial (Cristal violet =6.92, Bleu de méthylène= 6.60 et Fuchsine basique=8.53).

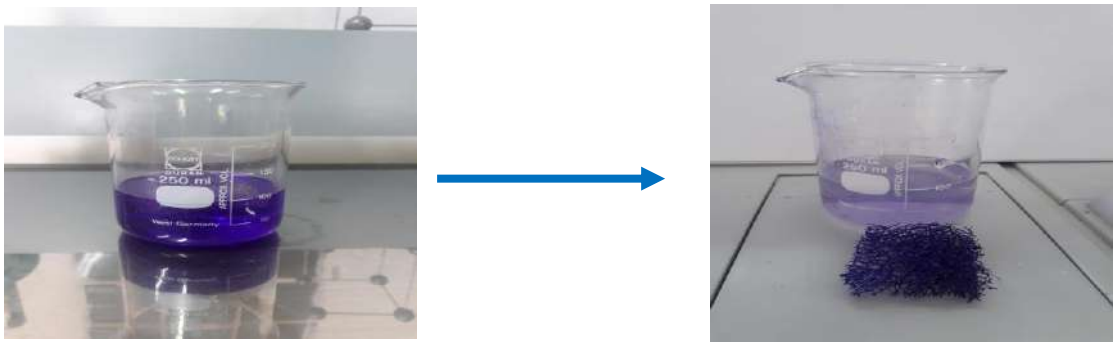
La figure V.17 montre que le pourcentage d'élimination des colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait augmenter la surface spécifique qui est en contacte avec les colorants et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption augmente et par conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbée.

V.7.Observations physiques

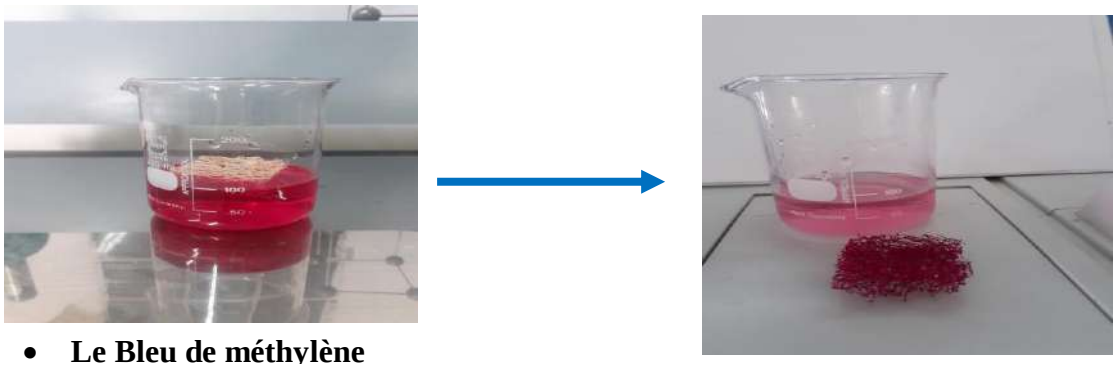
V.7.1. Aspects des solutions colorées

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.18 montrent la réduction de la couleur des solutions après contact avec l'adsorbant, cela est du à la diminution de la concentration des colorants dans les solutions suite à leur adsorption (fixation) sur la surface de l'adsorbant.

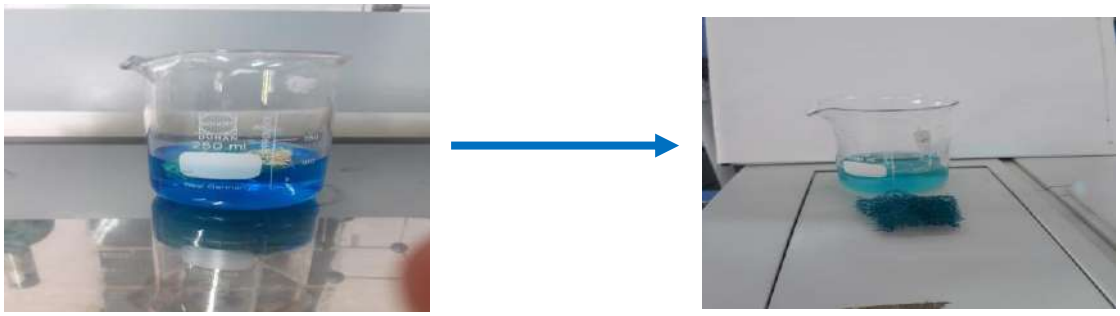
- **Le cristal violet**

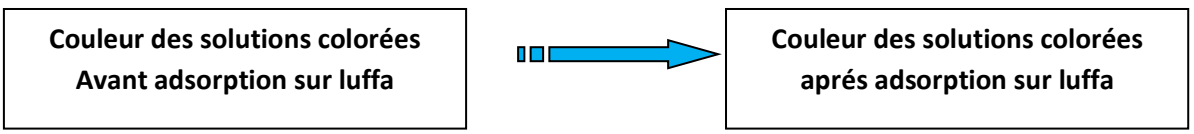


- **La fuchsine basique**



- **Le Bleu de méthylène**





Figures V.18: Aspects des solutions colorées avant et après adsorption sur luffa

V.7.2. Aspects des carrés et des fibres de luffa cylindrica

L'analyse visuelle des différents adsorbants utilisés dans le traitement des colorants, montre que leur couleur a changé, ils ont pris la couleur spécifique de chaque colorant, ce qui confirme qu'ils sont fixés sur la luffa cylindrica (les carrés et les fibres). Les photos présentées dans les figures V.19 et V.20 montrent clairement les changements de couleurs des carrés et des fibres de luffa avant et après adsorption des colorants.

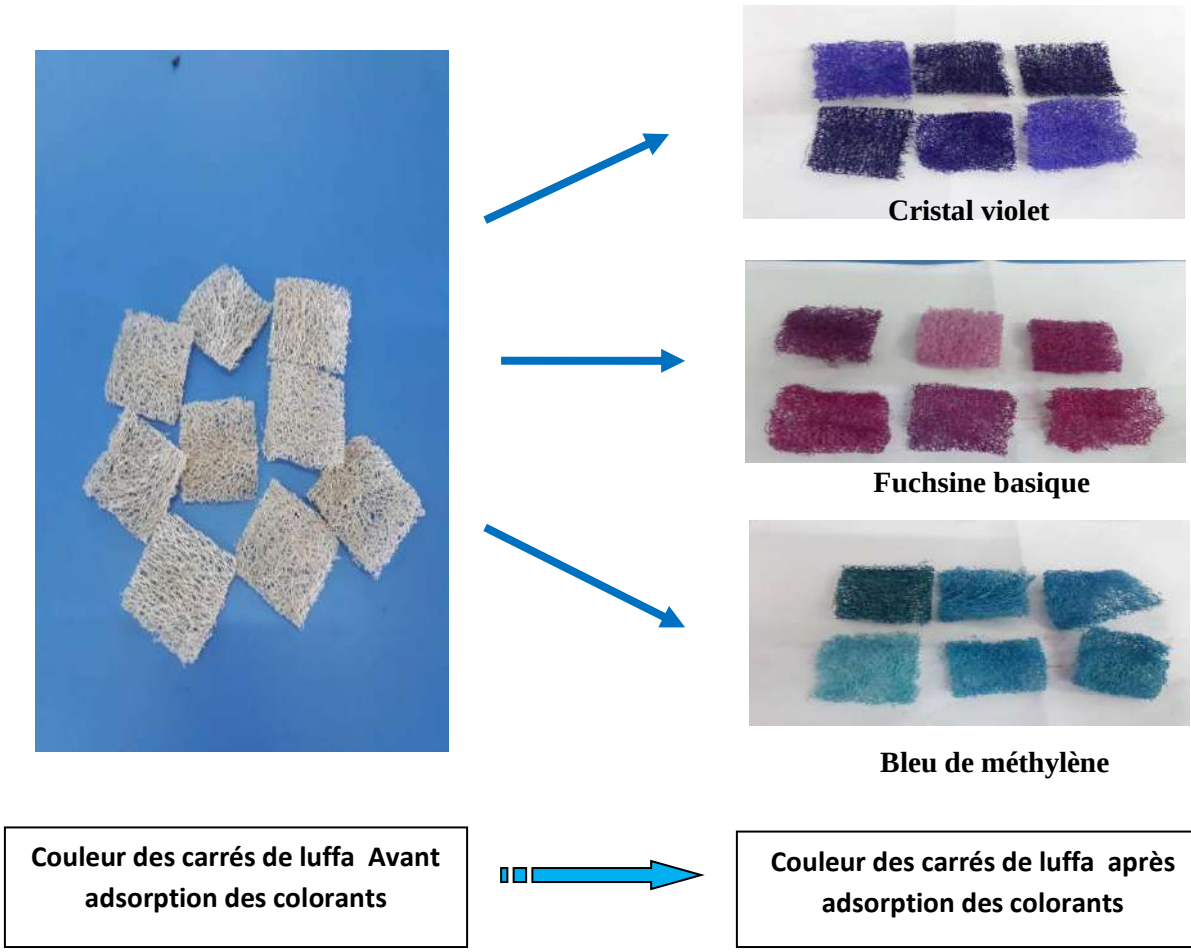


Figure V.19 : Aspects des carrés de luffa avant et après adsorption des colorants

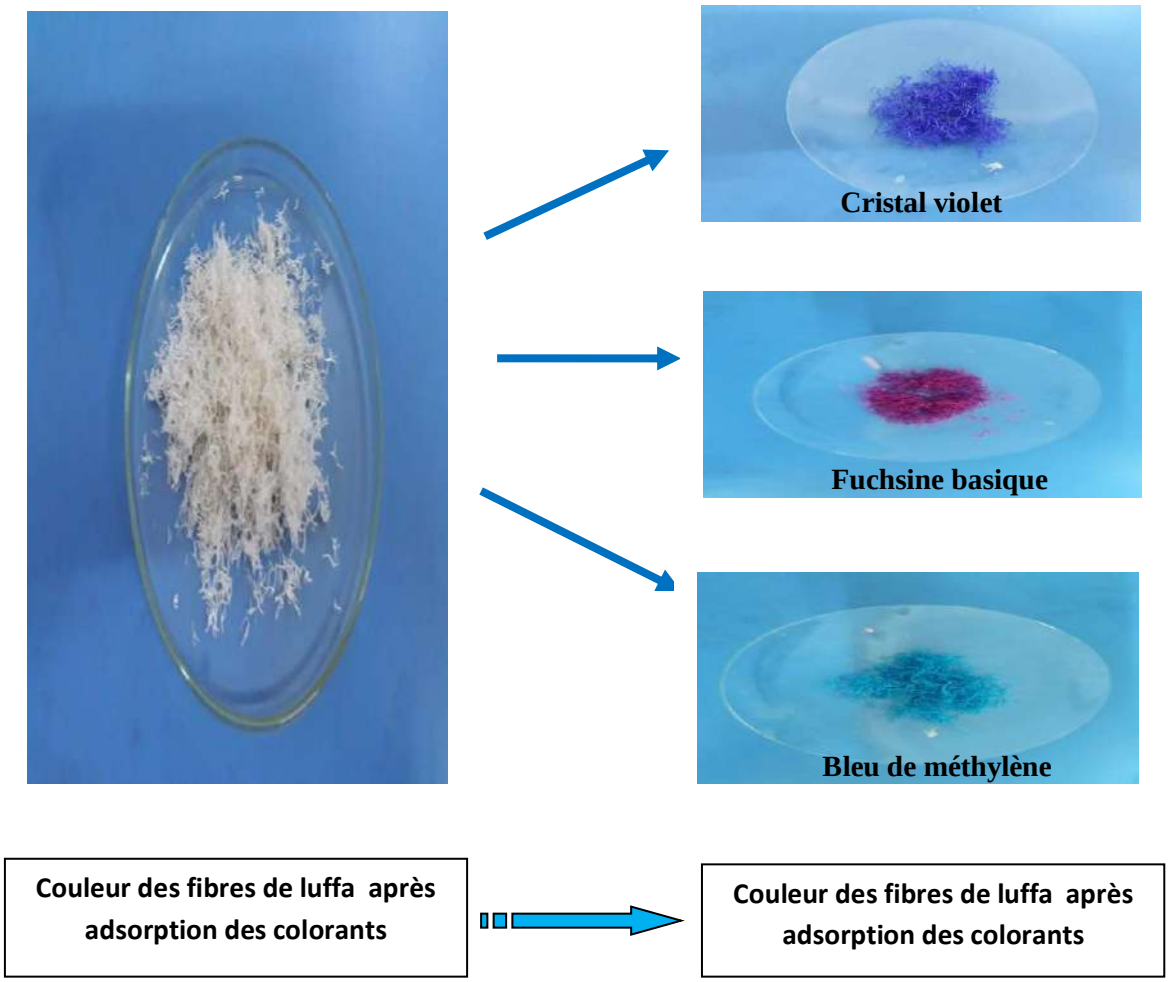


Figure V.20 : Aspects des fibres de luffa avant et après adsorption des colorants

V.8. Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR après l'adsorption des différents colorants étudiés

La caractérisation des fibres de luffa cylindrica après adsorption des colorants a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR), les spectres caractéristiques des fibres de luffa après adsorption des colorants (Cristal violet, Bleu de méthylène, Fuchsine basique), sont illustrés sur la figure V.21.

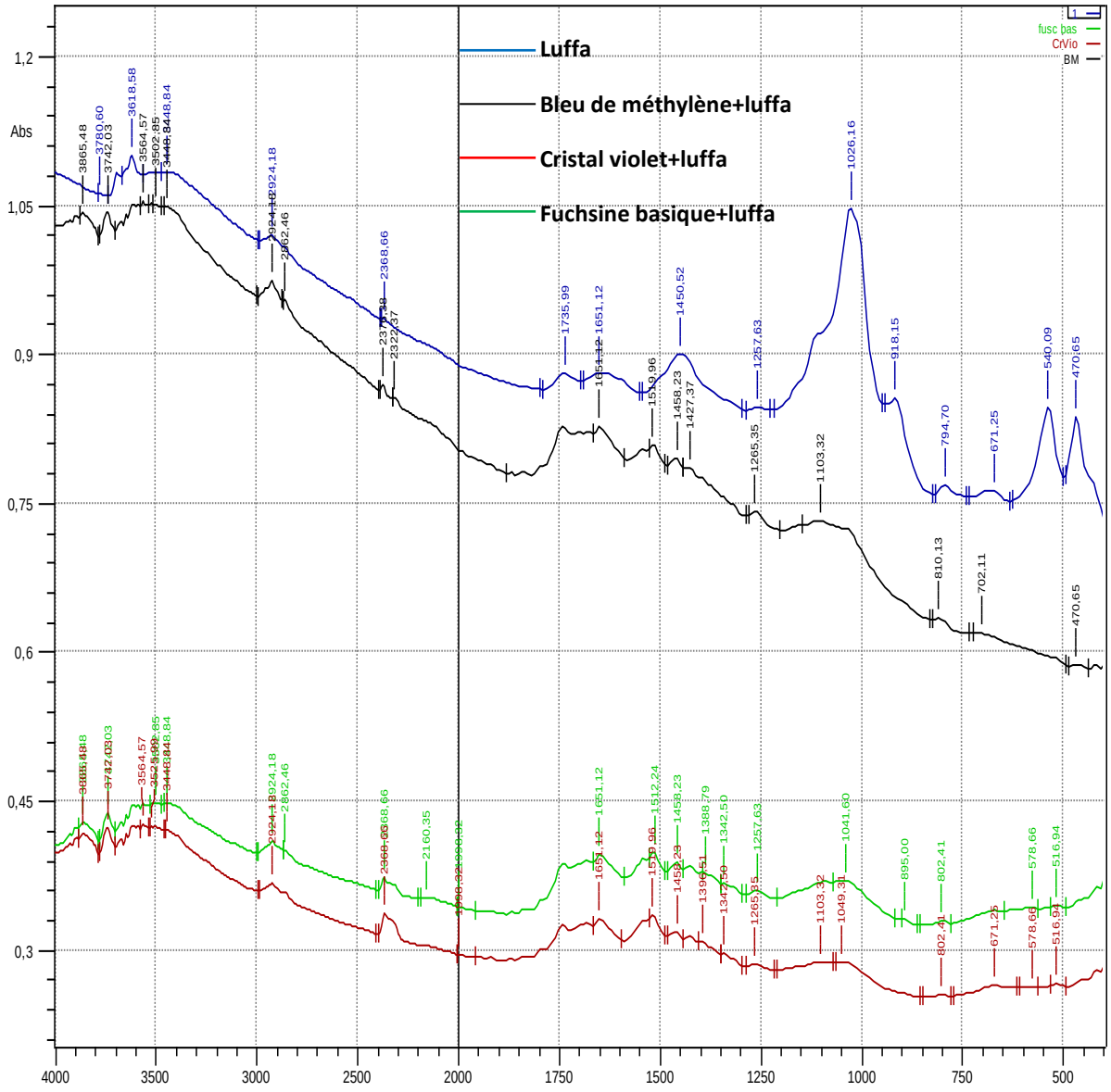


Figure V.21 : Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica après adsorption des colorants

Les spectres des fibres colorées montrent :

- Une réduction d'intensité des bandes à **3418** et **3618.54cm^{-1}** correspondant à l'élongation des liaisons O-H des groupements hydroxyles qui peut être expliquer par la diminution des groupement -OH disponible sur les fibre de luffa suite à l'adsorption des molécules des colorants sur ces dernières.
- Un pic à environ **2924.18 cm^{-1}** due à l'élongation de la liaison **C-H.** L'augmentation de l'intensité de ce pic est due à la contribution des groupements $-CH_3$ supplémentaires apportés par les différents colorants.

- Un pic faible à environ **1651 cm^{-1}** qui indique la présence des liaisons H-O-H (eau adsorbée).
- Apparition d'un pic autour de **1500 cm^{-1}** due à l'élongation des liaisons C=C aromatiques apportés par les colorants.
- Le pic à **1250-1300 cm^{-1}** est due à la présence des liaisons C-N des groupements amines apportés par les colorants.
- Une réduction importante de la bande d'élongation à **1026.16 cm^{-1}**due probablement à la contribution des groupements alcools primaires à la fixation des colorants sur les fibres.

V.9. Conclusion

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

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

L'adsorptions des différents colorants sur les carrés 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, avec des taux de décoloration de 94% pour le cristal violet, 85% pour le bleu de méthylène et 84% pour la fuchsine basique., les taux de décoloration ont régressé lors de l'utilisation des fibres de luffa et sont estimés à 72% pour le cristal violet, 65% pour le bleu de méthylène et 57% pour la fuchsine basique.

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

L'analyse macroscopique des différentes solutions colorées et adsorbants a montré une réduction significative de la couleur des trois colorants et une fixation de ces derniers sur la luffa cylindrica.

La caractérisation structurale des fibres de luffa après adsorption des colorants a montré une réduction des pics caractéristique des groupements hydroxyles et des groupements alcool primaire ($-CH_2-OH$) indiquant ainsi la fixation des colorants sur la luffa cylindrica.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de valoriser un matériau végétal naturel qui est la Luffa cylindrica, et d'évaluer ses performances d'élimination des colorants organiques en milieu aqueux à savoir le cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique par adsorption. Pour ce faire, deux échantillons de biosorbants ont été préparés : les carrés de luffa et les fibres de luffa obtenus après broyage.

Dans la première partie de cette étude, l'adsorption des colorants sur les carrés de luffa cylindrica a montré une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec des taux de décoloration de 94% pour le cristal violet, 85% pour le bleu de méthylène et 84% pour la fuchsine basique.

L'établissement des isothermes d'adsorption des colorants sur les surfaces de luffa cylindrica a montré qu'ils sont de type I (classe L), avec formation des plateaux correspondant à la saturation des surfaces solide de luffa cylindrica.

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

- Les taux d'adsorption dépendent du pH des solutions, les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus au pH naturels des solutions (pH =6.92 pour le cristal violet, pH=6.60 pour le bleu de méthylène et pH=8.53 pour la fuchsine basique).
- L'élimination des colorants décroit avec l'accroissement de la concentration initiale en colorant, la quantité adsorbée est d'autant plus faible que la concentration initiale est grande.
- Les rendements d'éliminations des colorants sur la Luffa cylindrica augmentent avec l'élévation de la température et atteignent leur maximum à 60°C avec des taux estimés à 99.5%, 98.66% et 85% pour le cristal violet, la fuchsine basique et le bleu de méthylène respectivement.

En seconde partie de cette étude, Les résultats de l'adsorption des colorants sur les fibres de luffa ont montré que les carrés de luffa donnent des résultats meilleurs en comparaison avec les fibres de luffa qui enregistrent des taux relativement faible (72%, 65% et 57% pour le

cristal violet, le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement). Ces taux d'éliminations augmentent lorsque le rapport masse/volume augmente.

La caractérisation structurale des fibres de luffa après adsorption des colorants a montré une réduction des pics caractéristiques des groupements hydroxyles et des groupements alcools primaires (-CH_2-OH) et l'apparition de nouveau pics des groupements amines indiquant ainsi la fixation des colorants sur la luffa cylindrica.

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

À la fin de cette recherche réalisée sur l'élimination des colorants organiques par adsorption sur luffa cylindrica, nous pensons que les perspectives suivantes doivent être étudiées dans des travaux ultérieurs :

- Un approfondissement de la compréhension des propriétés surfaciques du biomatériau si on souhaite son utilisation avec d'autre type de polluants.
- Une caractérisation structurale approfondis dans le but de la valorisation et du recyclage de ce matériau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh**, Méthode spectroscopiques pour la chimie organique, Ed Masson, Paris,**(1997).**

[2] **X.Chen, H.Yang, Z.Gu, Z.Shao, J. ApplPolymSci**, Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation, **(2001).**

[3] **G W.Urbanczyk, B J. Lipp-Symonowicz, J.ApplPolymSci**, Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation, **(1994).**

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

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

[6] **F. Ramade,** Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Editions science International, Paris, p.110, **(2000).**

[7]**M R. Hedyatulah**, Colorants Synthétiques, presse université de France,**(1976)**.

[8] **G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N. Morin-Crini, F. De Giorgi, P.M. Badot, J. Hazard**, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosanbased adsorbent: batch studies, Journal of HazardousMaterials,vol.153, pp:96-106,**(2008)**.

[9] E. Guibal, E. Tourand, J. Roussy, J. World, MicrobiolBiotechnol,pp: 21-913,**(2005)**.

[10] ***J. J. Donze***, *Chimie de colorants*, *Source* : *pour savoir plus*, *code* :*k350,pp : 1-7*, **(1999)**.

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

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

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

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

[15] **A. Colin,** Chimie organique, Tome 2, éditions paris, **(1970).**

[16] **E R. Nestmann, G R. Douglas, T I. Matula, C E. Grant, D J. Kowbel**, Cancer Res. Vol. 39, pp: 4412-4417,**(1979).**

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

[18] **W. Lemikchi**, 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).**

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

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

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

[22] **N. BARKA**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse de doctorat, université IBNE ZOHR, Maroc,**(2008).**

[23] **P.Grandou, P.Pastour**, Peintures & Vernis, Hermann, éditeurs des sciences et des arts,Lesconstituants, liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants, Paris,**(1988)**.

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

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

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

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

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

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

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

[31]**O.Kebiche,** 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).**

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

[33]**O.Baghriche,** 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).**

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

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

[36]**A K. Chowshury, A D. Sarkar,A.Bandyopadhyay**, 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).**

[37]**S. Bouafia,** 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).**

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

[39] **T. Robinson, G. Mcmullan, R. Marchant,P.NigamI,** 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).**

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

[41]**J. Cunningham, G. Al-Sayyed, S. Srijaranai**, 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).**

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

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

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

[45]**R. Enriquez, P. Pichat**, Vol. 17, pp : 6132-6137, **(2001).**

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

[47]**E. Errais,** Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse Université de Strasbourg, France, pp : 75-86, **(2011).**

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

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

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

[52]**P.Wuithier,** Raffinage et génie chimique, Édition Technip, Paris, **(1972).**

[53] **E. Koller**, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD, pp : 364- 366, **(2005).**

[54] **T. Vermulin, M D. Levari,** Adsorption and Ion Exchange, In Perry's Chemical Engineers 'Hand Book: Section 16, 6ème Editions, New York, **(1984)**.

[55]**http://www.lenntech.fr/adsorption.htm.**

[56] **I. Zkinaly, J. Dekany,** Chem. Soc, FaradyTrans,pp:1-85, **(1989)**.

[57] **O. Abid,** Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses,Thèse Institut National polytechnique de Toulouse,**(1987).**

[58]**A.Schoonheydt, T.Pinnavaia, G.Lagaly, N.Gangas,** Pillared Clays and pillared layered solids, IUPAC, Pure Appl. Chem,Vol. 71, pp : 2367-23715,**(1999)**.

[59] **S. Bendou,** Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magister, Université de Boumerdes,**(2009)**.

[60]**K. Bellir,**Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse magistère, université MentouriConstantine,**(2002)**.

[61]**E L. Slejko, M. Dekker,** Adsorption Technologie, a step by step approachsolutions to process evaluation and application, New York, **(1985)**.

[62]**M. Tace,** Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazins en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H_2O_2, université de Poitiers, Thèse de doctorat, **(1993)**.

[63] **C H.Giles, D. Smith,** ColloidInterf, Sci, pp :755-765,**(1974).**

[64]**M.Belmouden,** Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir,**(2000)**.

[65] **I. Langmuir,**The adsorption of gases on plane surface of glass,Soc, pp: 1361,**(1918).**

[66]**W J. Weber, P M. McGinley, L E. Katz,**Water Res. pp: 499-528,**(1991)**.

[67] **J. Braz,**ChemEng, vol.26, n°2, São Paulo Apr,**(2009)**.

[68] **L. Amirouche,**Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), duZinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, universitéMouloudeMammeri de Tizi-Ouzou, **(2011)**.

[69]**G D. Halsey,** The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis,pp :259- 269,**(1952)**.

[70]**E. Fiani,** 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)**.

[71]**R M. Barrer,** Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press,**(1978)**.

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

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

[74]**D M. Ruthven,** Principal of adsorption and adsorption process, New York, **(1984)**.

[75]**S. Chittou,**Chimie Physique des Phénomènes de surface, OPU, Alger,**(1976)**.

[76] **A N. Arbor,** Carbon adsorption Hand Book, Science Publication, **(1978)**.

[77] **J M. Davis**, Luffa Sponge Gourd Production practices for Température Climates, Vegetable Production and Marketing, Texas Agricultural Extension Service, Vol.6, n°7, **(1966).**

[78] **H. Bou Saab**, Bioconversion éco-compatible de triterpénoides par des bactéries immobilisées sur Luffa Cylindrica, thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, **(2011).**

[79] http://nature.jardin.free.fr/1102/nmauric_luffa_aegyptiaca.html**.**

[80]https://jardinage.ooreka.fr/plante/voir/1070/luffa**.**

[81] **H. MAACHOU**, Etude des propriétés de rétention et d'absorption d'un bio-matériau fibreux : luffa cylindrica/poly-N-Acétylglucosamine comme un nouveau absorbant de couches hygiéniques, mémoire d'ingéniorat, Université de Médea,**(2002).**

[82] **G. HANINI**, Contribution à la caractérisation morphologique, structurale et physicochimique de la Luffa Cylindrica, application à la fabrication du papier, thèse de magister,Université de Médea,**(2001).**

[83]**K. Bal, Y. Bal**, The luffa cylindrical fibre as dislocation medium of the aqueous effluents, 3^{éme} colloque franco-libanais sur la science des matériaux (csm), conference international, beyrouth. Liban,pp :16-18,**(2002).**

[84] **M. Kezrane**, Etude d'un écoulement non chargé à travers un papier filtre à air plat à base de micro fibres de luffa cylindrica, Thèse de magister, Université de Médea, **(2003).**

[85]**A. Zerouati**, Etude hydrodynamique et physico-chimique du système liquide courgette fibreuse, Thèse de magistère, Université de Médea,**(2000).**

[86]**J M. Davis, D C. Decourley**, Luffa Sponge Gourds: A Potential Crop for Small Farms, New Crops Wiley, Ed Simon, pp: 560-561, New York,**(1993).**

[87] **M. Marotti**, Luffa, In: La culture di nicchi, Collanapriscaedagricole, pp : 108-111, **(1998).**

[88] **F. Hoarau**, Caractérisation structurale et morphologique de la LuffaCylindrica, D.E.A de Chimie moléculaire ; Université Joseph Fourier ; Grenoble,**(1995-1996).**

[89] **F Pacshino, GMerella**,produzioni agricole per uso non alimentare in ambiantemediterraneo : il casodella luffa Cylindrica,Medit n°3,**(1994).**

[90] **C. Tuc**, Alkali-Resistanthemicellulose in Luffa cellulose, journal of organicChemistry, Vol. 23, pp: 608-609,**(1958).**

[91] **G. Champetier**, Introduction à la chimie macromoléculaire, Edition Masson et Cie, Paris, **(1969).**

[92] **M. Brink, E G. Arigan-Dako**, Ressources végétale de l'Afrique tropicale16, Pantes à fibres, Fondation PROTA/CTA, Wageningen, Pays-Bas,**(2012).**

[93] Numéros index 612-204-00-2 et 612-205-00-8 dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CE n° 1272/2008, **(2008).**

[94] 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).**

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

[96]**N. Lougmiri,A. Boudaoud**, Préparation et caractérisation d'un pansement à base de Luffa Cylindrica, mémoire d'ingéniorat, Université de Laghouat, **(2007).**