République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Dr. Yahia farès de Médéa

Faculté de la technologie

Département du génie des procédés et environnement

Mémoire de Fin d'Etude En vue de l'obtention du diplôme Master en

Génie des procédés pharmaceutique



Thème

Amélioration des propriétés physicochimique de l'eau potable par un biomatériau

Présentée par :

M^elle^ BOUHEUDJEUR Rommaissa

M^elle^ IKENE Sara

Proposée et dirigée par

Pr : H. CHERIFI

Dr : R. YOUS

Année universitaire 2023 /2024

Remerciement

Avant tout, nous remercions **ALLAH** de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie Chimique, de **l'Université Yahia Farés de Médéa**.

Nos remercions **Pr. CHERIFI Hakima** ainsi que **Dr. YOUS Radhia** qui nous ont encadrée et orientée, nous les remercions pour tous leurs conseils, et leurs aides à progresser dans nos travails.

Nous adressons nos sincères remerciements au **Dr. M^{elle}BELAID Bouthaina** et **Dr. KHACHAY Abdelhak** pour leurs précieux conseils et aides.

Nous remercions aussi tout le personnel du Labo pédagogique.

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail.

Merci à Tous



Dédicaces

A nos parents,

Aux longues années qu'ils nous ont consacrées.
Ce mémoire leurs est dédié en gage de notre affection et de notre reconnaissance

A nos frères et sœurs,

Leurs présences à nos côtés et leur soutien nous seront toujours indispensables

A nos familles,

A nos amis,

À toutes les personnes rencontrées au cours de ce cursus, nous dédions ce modeste travail.

Rommaissa et Sara

Rommaissa et Sara

Nomenclature

Abréviations

Abs	Absorbance
BM	Blue de Méthylène
°C	Degré Celsius
H_3PO_4	Acide phosphorique
H_2SO_4	Acide sulfurique
IRTF	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourie
LCB	Luffa Cylindrique Brute
LC1(AP)	Luffa cylindrique traité par la première méthode (NHO_3+H_3PO_4)
LC2(AS)	Luffa cylindrique traité par la deuxième méthode (NHO_3+H_2SO_4)
HNO_3	Acide nitrique
pH_{PZC}	pH au point de charge nulle
R^2	Coefficient de corrélation
R	Rendement
T°	Température
%	Pourcentage

Notations principales

C	Concentration résiduelle de colorant en solution	mg/L
C_0	Concentration initiale de colorant	mg/L
Ce	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption	mg/L
Ci	Concentration de colorant en sortie de lit fixe	mg/L
K_f	Constante de l'isotherme de Freundlich	L/g
k_L	Constante de Langmuir	
K_1	Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre	min^{-1}
K_2	Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre	g/mg.min
M	Masse de l'adsorbant	g
n	Constante de Freundlich	
Q_e	Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre	mg/g

Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
Qt	quantité du colorant adsorbée en un temps	mg/g

Lettres grecques

$\Delta H°$	Variation d'enthalpie standard	kJ/mol
$\Delta S°$	Variation d'entropie standard	kJ/mol K
$\Delta G°$	Enthalpie libre	$kJ.mol^{-1}$
Λ	longueur d'onde	

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير فحم نشط من مادة نباتية – اللوفا الأسطوانية – لإزالة الانبعاثات الملونة ذات المنشأ الصناعي مثل الميثيلين الأزرق BM . تم إجراء معالجة فيزيائية وكيميائية مسبقة للوفا لتحسين قدرتها على الامتزاز بالإضافة إلى توصيف الفحمين القائمين على اللوفا LC1(AP) وLC2(AS) . ثم تم إجراء دراسة معلوماتية للامتزاز بوضع ثابت لثلاثة أصباغ وهي: كتلة الممتزة، التركيز الابتدائي للأصباغ، درجة الحموضة الابتدائية لمحلول الممتز وزمن الاتصال. أظهرت النتائج التجريبية أن الحد الأقصى لكفاءة الامتزاز للأصباغ الثلاثة على الأدوات المدروسة كما يلي: بالنسبة لصبغة BM، فإن R % يساوي 99.80% و99.9% على LC1(AP) وLC2(AS) على التوالي. النموذج الزائف من الدرجة الثانية مناسب للنمذجة حركيات أنظمة المختلفة المدروسة. بالإضافة إلى ذلك، فإن النموذج غير الخطي لانغمير وفرونكليش يصف بشكل أفضل نتائج الايزوثيرمات الامتزازية للأنظمة المختلفة.

كلمات مفتاحية: امتزاز، فحم نشط، الأزرق الميثيلين، الكتلة الحيوية، اللوفا الأسطوانية

Résumé

L'objectif de ce travail vise à préparer un charbon actif à partir d'une matière végétale -Luffa Cylindrique- pour éliminer des rejets colorés d'origine industrielle telles que le Bleu de Méthylène BM . Un prétraitement physico-chimique de la Luffa pour améliorer sa capacité d'adsorption ainsi qu'une caractérisation des deux charbons à base de luffa LC1(AP) et LC2(AS) ont été effectué. Puis, l'étude paramétrique de l'adsorption en mode statique a été réalisée pour les trois colorants à savoir : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale des colorants le pH initial de la solution d'adsorbat et le temps de contact. Les résultats expérimentaux ont montré que le rendement maximal d'adsorption des trois colorants sur les supports étudiés est comme suit : pour le colorant BM, le R% égale 99,80 et 99,9 % sur LC1(AP) et LC2(AS) respectivement. Le modèle pseudo-deuxième ordre est adéquat pour la modélisation cinétique des différents systèmes étudiés. De plus, le modèle de Langmuir et Freundlich non linéaire d'écrit mieux les résultats des isothermes d'adsorption pour les différents systèmes.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, Bleu de Méthylène, biomasse, luffa cylindrique

Abstract

The objective of this work is to prepare activated carbon from a plant material - Luffa Cylindrica - to remove colored effluents of industrial origin such as Methylene Blue (MB). A physico-chemical pre-treatment of Luffa to enhance its adsorption capacity, as well as characterization of two Luffa-based carbons, LC1 (AP) and LC2 (AS), were conducted. Subsequently, a parametric study of static adsorption was carried out for the three dyes, considering the adsorbent mass, initial dye concentration, initial pH of the adsorbate solution, and contact time. Experimental results showed that the maximum adsorption efficiency of the three dyes on the studied supports is as follows: for MB dye, R% equals 99.80% and 99.9% on LC1(AP) and LC2(AS) respectively, The pseudo-second-order model is suitable for the kinetic modeling of the different systems studied. Additionally, the non-linear Langmuir and Freundlich models better describe the results of the adsorption isotherms for the various systems

Keywords: Adsorption, activated charcoal, Methylene Blue,biomass, Luffa cylindrica

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Nomenclature

Résume

Introduction générale 01

Chapitre I : pollution des eaux

I.1. Introduction 04

I.2. La pollution de l'eau 04

I.2.1. Définition 04

I.2.2. Sources de la pollution 04

I.2.2.1. Source domestique et urbaine 04

I.2.2.2. Source industrielle 05

I.2.2.3. Source agricole 05

I.2.2.4. Source naturelle 05

I.2.2.5. Source microbiologique 05

I.3. Les types de pollutions 06

I.3.1. Pollution physique 06

I.3.2. Pollution mécanique 06

I.3.3. Pollution thermique 06

I.3.4. Pollution radioactive 07

I.3.5. Pollution chimique 07

I.3.6. Pollution microbiologique 07

I.3.6.1. Les virus 07

I.3.6.2. Les bactéries 07

I.3.6.3. Les protozoaires 07

I.3.7. Pollution organique 08

I.4. Caractéristiques des eaux usées 08

I.4.1. Paramètres physiques 08

I.4.1.1. Température (T) 08

I.4.1.2. Odeur 08

I.4.1.3. Couleur 09

I.4.1.4. Turbidité 09

I.4.1.5. Matières en suspension 09
I.4.2. Paramètres chimiques 09
I.4.2.1. Le pH 10
I.4.2.2. Oxygène dissous 10
I.4.2.3. L'azote 10
I.4.2.4. Le phosphore 10
I.5. Les colorants 10
I.5.1. Historique des colorants 10
I.5.2. Définition d'un colorant 11
I.5.3. Origine de la couleur 11
I.5.4. Classification des colorants 12
I.5.4.1. Colorants utilisés dans le textile 12
I.5.4.2. Colorants à mordant 12
I.5.4.3. Colorants acides 13
I.5.4.4. Colorants directs 13
I.5.4.5. Colorants cationiques 13
I.5.4.6. Colorants azoïques insolubles 14
I.6. Toxicité des colorants 14
I.7. Procédés d'élimination des colorants 15
I.8. Le colorant étudie : bleu de méthylène 15
I.8.1. Bleu de méthylène 15
I.9. Toxicité du bleu de méthylène 16
I.10. Impact des colorants sur l'environnement et la santé 16
I.10.1. Sur l'environnement 16
I.10.2. Les impacts dangereux sur la santé 17
I.11. Conclusion 17
Références bibliographiques 18

Chapitre II : généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction 23
II.2. Définition de l'adsorption 23
II.3. Mécanisme d'adsorption 23
II.4. Les type d'adsorption 24
II.4.1. L'adsorption physique 24

II.4.2. L’adsorption chimique 25
II.5. Domaine d’application de l’adsorption 26
II.6. Cinétique de l’adsorption 26
II.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre 27
II.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre 27
II.7. Isotherme d’adsorption 28
II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption 28
Classe C 28
Classe L 29
Classe H 29
Classe S 29
II.7.2. Modélisations des isothermes d’adsorption 29
II.7.2.1. Modèle de Freundlich 30
II.7.2.2. Modèle de Langmuir 30
II.8. Facteurs influençant le phénomène d’adsorption 31
II.8.1. La température 31
II.8.2. Le PH 31
II.8.3. L’agitation 32
II.8.4. Concentration de l’adsorbat 32
II.8.5. Nature de l’adsorbant 32
II.8.6. Nature de l’adsorbat 32
II.9. La thermodynamique d’adsorption 32
II.10. Les adsorbants 34
II.10.1. Types d’adsorbants 34
II.10.2. Le Charbon active 35
II.10.3. La luffa cylindrique 36
II.10.3.1. Origine de la Luffa 36
II.10.3.2. Description de la plante 36
II.10.3.2.1. Propriété physique 37
II.10.3.2.2. Stabilité chimique de la luffa 37
II.10.3.2.3. Propriété chimique 37
II.10.3.3. Utilisation de la luffa 38
a. Domestique 38

b. Pharmaceutique 38
c. Médical et biologique 39
d. Cosmétique 39
II.10.3.4. Choix de la Luffa cylindrique comme matière première 40
1. Cellulose 40
2. Hémicellulose 40
3. Lignine 41
II.11. Conclusion 42
Références bibliographiques 43

Chapitre III : matériel et méthode

III.1. Introduction 48
III.2. Le But 48
III.3. Produits et matérielles utilisés 48
III .4. Adsorbats et Adsorbants 51
III.4.1. Adsorbats 51
III.4.2. Adsorbant 52
III.4.3. Préparation de l'adsorbant 52
III.4.4. Préparation des polluants artificielles (les adsorbats) 54
III.4.4.1. Courbe d'étalonnage 55
III.5. Protocole expérimentale 55
III.5.1. pH de point de charge nulle (pHpzc) 55
III.5.2. Effet de la masse d'adsorbant 55
III.5.3. Effet de la concentration de l'adsorbat 56
III.5.4. Effet de pH 56
III.5.5. Effet de temps de contact 57
III.5.6. Effet de la température 57

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction 60
IV.2. Caractérisation des adsorbants 60
IV.2.1. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourrier FTIR 60
IV.2.2. pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) 63
IV.3. Courbe d'étalonnage 64
IV.4. Etudes paramétriques 64

IV.4.1. Effet de la masse d'adsorbant 64
IV.4.2. Effet de la concentration initiale 65
IV.4.3. Effet de pH 65
IV.4.4. Effet de temps de contact 66
IV.4.5. Effet de la température 67
IV.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption 68
IV.5.1. Modèle de pseudo premier ordre 68
IV.5.2. Modèle de pseudo deuxième ordre 68
IV.6. Modélisations des isothermes d'adsorption 70
IV.6.1. Application du modèle non linéaire de Langmuir 70
IV.6.2. Application du modèle non linéaire de Freundlich 70
IV.7. Thermodynamique d'adsorption 71
Conclusion générale 73
Annexes 75

Liste des figures :

Figure I.1. Principales sources de pollution 6
Figure I.2. Colorant C.I. mordant bleu 9 12
Figure I.3. Colorant C.I. Acid Red 13
Figure I.4. Colorant C.I. Direct Blue 1 13
Figure I.5. Colorant C.I. Basic Green 4 14
Figure I.6. Colorant C.I. Disperse Yellow 3 14
Figure I.7. Structure chimique du bleu de méthylène 15
Figure II.1. Phénomène d'adsorption 23
Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain 24
Figure II.3. Schéma de l'adsorption physique. 25
Figure II.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al 28
Figure II.5. Modèle d'adsorption de Langmuir 30
Figure II.6. Les principaux adsorbants 34
Figure II.7. Différents types de fibres végétales 35
Figure II.8. Luffa cylindrique 36
Figure II.9. Utilisation du luffa comme produit de toilette. 38
Figure II.10. Utilisation du luffa comme produit pharmaceutique. 38
Figure II.11. Utilisation du luffa comme médicament. 39
Figure II.12. Utilisation du luffa comme produit Cosmétique. 39
Figure II.13. Structure de la cellulose 40
Figure II.14. Structure de l'hémicellulose 41
Figure II.15. Structure de lignine 41
Figure III.1. pH- mètre 49
Figure III.2. Agitateur magnétique chauffant**.** 49
Figure III.3. Spectrophotomètre UV visible (Cintra)**.** 49
Figure III.4. Spectroscopie IRTF (Bruker) 51
Figure III.5. Organigramme de la préparation du charbon du luffa cylindrique 54
Figure III.6. Solution mère de BM 54
Figure III.7. Expérience du pH de point de charge nulle 55
Figure III.8. Expérience d'effet de la masse d'adsorbant 56

Figure III.9. Expérience d'effet de la concentration de l'adsorbat 56
Figure III.10. Expérience d'effet de pH 57
Figure III.11. Expérience d'effet de temps de contact 57
Figure III.12. Expérience d'effet de la température 58
Figure IV.1. Le spectre FTIR de la LCB 60
Figure IV.2. Le spectre FTIR de la LC1(AP) avant et après l'adsorption 61
Figure IV.3. Le spectre FTIR de la LC2(AS) avant et après l'adsorption 62
Figure IV.4. Détermination de pH_{Pzc} de LC1(AP) ; LC2(AS) et LCB. 63
Figure IV.5. La Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène 64
Figure IV.6. Influence de la masse sur l'adsorption du BM 64
Figure IV.7. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM 65
Figure IV.8. Influence de pH sur l'adsorption du BM 66
Figure IV.9. Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur LC1(AP) [a] et LC2(AS) [b]. 67
Figure IV.10. Influence de la température sur la capacité d'adsorption BM(c) sur LC2(AS) 68

Liste des tableaux

Tableau I.1. Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante 11

Tableau I.2. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise 12

Tableau II.1. Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique 25

Tableau II.2. Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrique 42

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques du l'adsorbas utilisée 52

Tableau IV.1. Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur LCB 61

Tableau IV.2 : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur LC1(AP) avant et après l'adsorption 62

Tableau IV.3 : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur LC2(AS) avant et après l'adsorption 63

Tableau IV.4. Constantes cinétiques d'adsorption de BM sur la LCB 69

Tableau IV.5. Constantes cinétiques d'adsorption de BM sur la LC1(AP) 69

Tableau IV.6. Constantes cinétiques d'adsorption de BM sur la LC2(AS) 69

Tableau IV.7. Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption de colorant étudies sur le LCB 70

Tableau IV.8. Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption de colorant étudies sur la LC1(AP) 71

Tableau IV.9. Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption de colorant étudies sur la LC2(AS) 71

Tableau IV.10. Représentation des paramètres thermodynamique des colorants étudies sur la LC2(AS) 72

Introduction générale

L’eau, essentielle à la vie sur Terre, est malheureusement soumise à la pollution due à diverses activités humaines telles que l'industrie, l'urbanisation et l'agriculture.

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

L’industrie des colorants constitue aujourd’hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l’impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d’imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Par son activité, l'industrie qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans en conditions aérobie en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de, cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l’impact singulier qu’ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits).

Pour traitement d'eaux usées il y a plusieurs méthodes comme la coagulation, la digestion aérobique ou anaérobique, le processus d'oxydation avancé, l'adsorption et d'autres ont été efficacement appliquées pour l’élimination des différents colorants des solutions aqueuses. Toutes ces méthodes ont des avantages et des inconvénients de point de vue de leur efficacité, de leur coût et de leur impact sur l'environnement. L'adsorption a été considérée comme la technique la plus largement utilisée pour l’élimination des micropolluants organique

et inorganique toxiques des eaux usées à cause de sa performance et de sa facilité de mise en œuvre.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux et des effluents pollués à cause de sa surface spécifique élevée et de sa réactivité de surface. Les charbons actifs sont des matériaux à base de carbone produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique.

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser la Luffa Cylindrique, un matériau végétal constitué d'un réseau très fibreux ayant une grande surface spécifique, susceptible d'adsorber les produits pharmaceutiques, les métaux lourds (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cr^{3+}), les colorants, le phénol ainsi que d'autres substances organiques.

Cette étude se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre consacré à la pollution de l'eau, en décrivant ses différentes et principales origines, ainsi que les procédés de traitement, et les polluants organiques on spécifie les colorants, leur historique, les propriétés physicochimiques, ainsi que la nature, classification et leur toxicité etc.
- Le deuxième chapitre, explique le phénomène de l'adsorption, types d'adsorbants, mécanismes et modèles de modélisation.
- Le troisième chapitre se concentre sur les matériaux employés, leur provenance, et la méthodologie adoptée pour leur préparation. Il expose également les divers traitements appliqués ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimique, visant à déterminer la composition et la structure superficielle des biosorbants. Ce segment aborde également les méthodes d'analyse employées pour évaluer les échantillons pollués.
- Le dernier chapitre représente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que ces discussions

En fin une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

Pollution Des Eaux

I.1. Introduction

La contamination de l'eau est un problème ancien, intrinsèquement lié à l'interaction humaine avec son environnement. Durant le Moyen Âge, la plupart des sources d'eau potable étaient contaminées, ce qui a contribué à la propagation de maladies graves telles que la peste, le choléra et le typhoïde [1,2].

I.2. La pollution de l'eau

I.2.1. Définition

La pollution de l'eau est une dégradation défavorable physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin [3].

D'autre terme est dû à toute substance physique**,** chimique ou biologique rejetée dans une eau naturelle qui perturbe l**'**équilibre de cette eau**,** induit d**'**importantes nuisances (mauvaise odeur**,** fermentation**,** inconforts divers**,** risques sanitaires**,** etc.) et qui se répercute**,** à court ou à long terme**,** sur notre organisme à travers la chaine alimentaire de laquelle nous dépendons [4].

I.2.2. Sources de la pollution

L'eau présente dans la nature, et surtout celle utilisée à des fins industrielles et domestiques, n'est jamais totalement pure. Elle contient naturellement des impuretés sous Forme solide, liquide ou gazeuse, dont la taille peut varier en milieu aqueux et les caractériser.

I.2.2.1. Source domestique et urbaine

Elle est constituée des eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales, mais aussi les eaux usées rejetées par les installations collectives. Ces eaux sont généralement acheminées vers des stations d'épuration et sont traitées avant rejet dans le milieu naturel [5].

I.2.2.2. Source industrielle

Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent aussi contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures [6].

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation De matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [7].

I.2.2.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [8].

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargés d'engrais nitratés et phosphatés, sous une forme ionique ou en quantité telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol assimilé par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues [6].

I.2.2.4. Source naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer, par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut par érosion ou dissolution engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic…etc. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de pollutions [5].

I.2.2.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut engendrer divers problèmes, tant aigus que chroniques. Des incidents peuvent survenir en cas de désinfection insuffisante des canalisations, entraînant une eau de qualité microbiologique médiocre, susceptible de constituer un facteur de risque pour plusieurs pathologies, en particulier celles liées au système digestif [9].

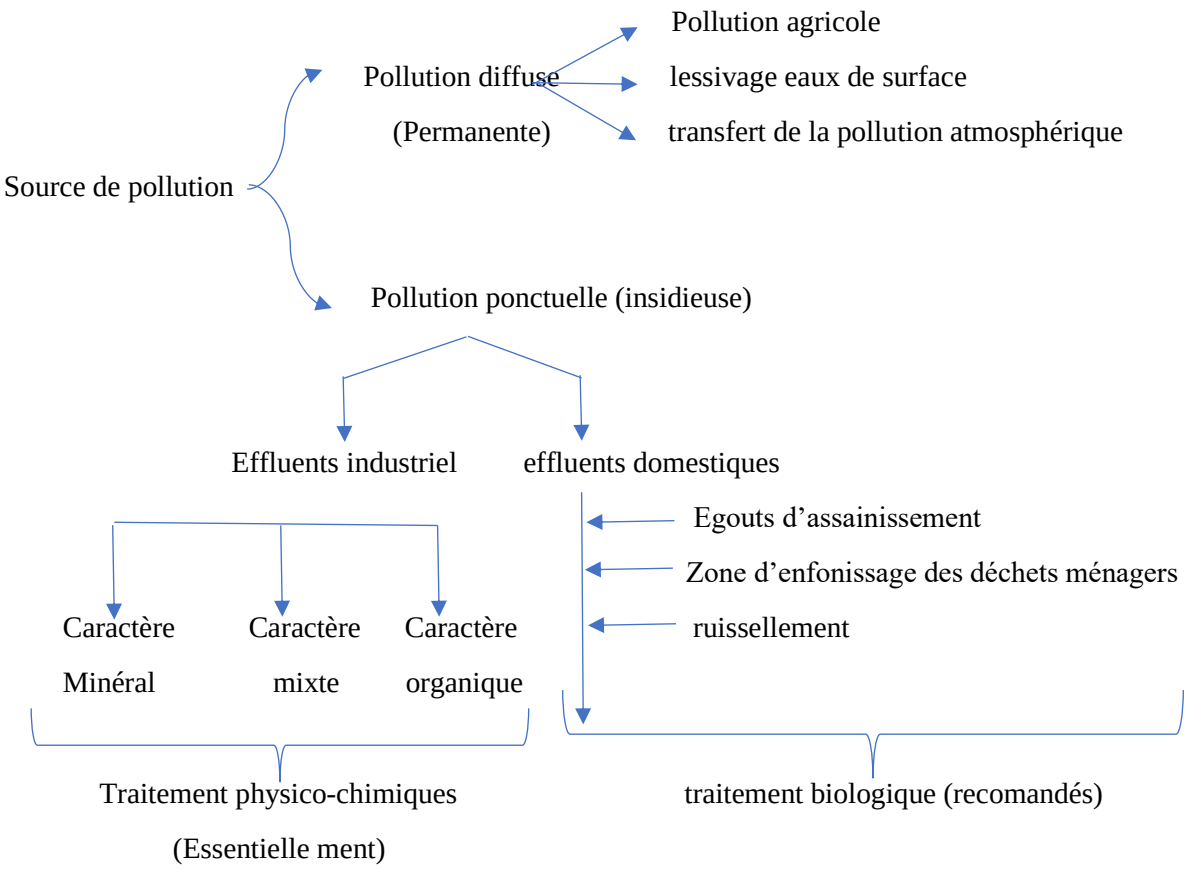


Figure I.1. Principales sources de pollution [9]

I.3. Les types de pollutions

I.3.1. Pollution physique

Elle regroupe trois types de pollutions : mécanique, thermique, radioactive.

I.3.2 Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension MES [10].

I.3.3 Pollution thermique

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries.) ; l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution [11].

I.3.4 Pollution radioactive

La pollution des eaux par des substances radioactive pose un problème de plus en plus grave, a un effet direct sur les peuplements aquatiques en raison de la toxicité propre de ses éléments et des propriétés cancérigènes et mutagènes de ses rayonnements.

I.3.5 pollution chimique

Les industries chimiques persistent à synthétiser des milliers de substances chaque année. Certains de ces produits sont délibérément conçus pour être toxiques et durables. Cependant, les contaminations les plus préjudiciables pour la santé proviennent souvent de produits chimiques d'origine naturelle, fréquemment présents dans les eaux souterraines [12].

I.3.6 Pollution microbiologique

Les eaux usées renferment tous les micro-organismes excrétés avec les matières fécales, comprenant à la fois la flore intestinale normale et des agents pathogènes. Ces organismes peuvent être regroupés en quatre catégories principales, classées par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes.

I.3.6.1 Les virus

Ce sont des organismes infectieux de très petite taille (10 à 350 nm) qui se reproduisent en infectant un organisme hôte. Les virus ne sont pas naturellement présents dans l'intestin, contrairement aux bactéries. Ils sont présents soit intentionnellement (après une vaccination contre la poliomyélite, par exemple), soit chez un individu infecté accidentellement [13].

Les virus entériques sont ceux qui se multiplient dans le trajet intestinal ; parmi les virus entériques humains les plus importants, il faut citer les entérovirus (exemple : polio), les rota virus, les rétrovirus, les adénovirus et le virus de l'Hépatite A [13]

I.3.6.2 Les bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires simples dépourvus de noyau. Leur taille varie généralement de 0,1 à 10 micromètres. En moyenne, les selles contiennent environ 10^12 bactéries par gramme.

I.3.6.3 Les protozoaires

Les protozoaires sont des organismes unicellulaires munis d'un noyau, plus complexes et de taille supérieure aux bactéries. La plupart des protozoaires pathogènes sont des parasites,

ce qui signifie qu'ils se développent aux dépens de leur hôte. Certains protozoaires adoptent une forme de résistance, appelée kyste, au cours de leur cycle de vie. Ces kystes sont généralement capables de résister aux processus de traitement des eaux usées [14].

I.3.7 pollution organique

Les polluants organiques, parmi lesquels se trouvent les substances les plus nombreuses et les plus dangereuses, comprennent même des agents cancérigènes ou mutagènes, soulignant ainsi l'urgence de leur élimination. Ces polluants peuvent être classés en différentes catégories telles que les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides. Ils représentent de loin la principale source de pollution des ressources en eau [1].

I.4. Caractéristiques des eaux usées

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physicochimique et biologiques. Ce potentiel de pollution généralement exprimé en mg/l, est quantifié et apprécié par une série d'analyse.

I.4.1. Paramètres physiques

I.4.1.1 Température (T)

La température est un facteur écologique important des milieux aqueux. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique). Certains rejets présentent des écartes de température importante avec le milieu récepteur : ce sont par exemple, les eaux de refroidissement des centrales nucléaires thermique induisant ainsi une forte perturbation du milieu.

Il est important de connaitre la température de l'eau avec une bonne précision, en effet celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels. Elle agit aussi comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau [15].

I.4.1.2 Odeur

L'eau d'égout fraiche a une odeur fade qui n'est pas désagréable, par contre en état de fermentation, elle dégage une odeur nauséabonde. Les eaux résiduaires industrielles (ERI) se caractérisent par une odeur de moisi. Toute odeur

Est signe de pollution qui est due à la présence de matière organique en décomposition.

I.4.1.3 Couleur

La coloration d'une eau peut être soit d'origine naturelle, soit associée à sa pollution (composées organiques colorées). La coloration d'une eau est donc très souvent synonyme de la présence de composés dissous et corrélativement la présence de solutés induit une coloration qui ne se limite pas au seul du domaine du visible [16].

I.4.1.4 Turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fins, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes, Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale. Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation ASTM (American Society for Testing Material) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables :
Unité JTU (Jackson Turbidity Unit) = Unité FTU (Formazine Turbidity Unit) = Unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit [17]

I.4.1.5. Matières en suspension

La teneur et la composition minérale et organique des matières en suspension dans les eaux sont très variable selon les cours d'eau ; elles sont fonction de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, des travaux, des rejets etc [18]. Elles se subdivisent en deux catégories :

- **Les matières totales en suspensions :** obtenues après évaporation à 150°c (en étuve). Le poids du résidu sec obtenu représentera la teneur en MES ramenée au litre d'eau.
- **Les matières volatiles en suspension MVS :** représentent la fraction organique des solides contenue dans l'eau, après calcination (dans le four) à 600°c, la matière organique représente la fraction minérale. La différence entre les matières en suspension totales et le résidu 600°c, représentera la MVS. Toutes les données sont en (mg/l) [19]

I.4.2. Paramètres chimiques

Les matières organiques nécessitent de l'oxygène pour leur métabolisation par les microorganismes cette demande en oxygène peut être représentées biologiquement, la DBO, la DOC (demande chimique en oxygène), la DTO (demande théorique en oxygène), le carbone organique [19]

I.4.2.1. Le pH

Le pH d'une eau représente son acidité ou son alcalinité ; étant donné le pouvoir tampon de l'eau et sauf dans le cas de rejets industriels particuliers, il est rare que le pH soit une contre-indication à la potabilité [18].

I.4.2.2. Oxygène dissous

La variation de la teneur en oxygène sont aussi importantes que la valeur du taux absolu. On devra rechercher la cause de toute variation ; celle-ci pouvant être fonction de la présence de végétaux, des matières organiques oxydable des organismes et des germes aérobies [18].

I.4.2.3. L'azote

Les différente formes minérales (ammonium, nitrites, nitrates …) et organiques (acides aminés, protéines…) font l'objet d'échange réversibles incessants. Les différentes étapes du cycle d'azote : fixation atmosphérique, assimilation, ammonification, nitrification, dénitrification, sont régies par des phénomènes biologiques impliquant des bactéries, plantes ou champignons [18].

I.4.2.4. Le phosphore

Dans les eaux usées, la part rejets humain ne représente que 30 à 50 % du phosphore total (entre 5 et 20 mg/l), le reste provenant des produits de nettoyages. Il est considéré que 1 mg de phosphore peut contribuer à l'élaboration de 70 à 80 mg de matière organique [18].

I.5. Les colorants

I.5.1. Historique des colorants

Pendant longtemps, les colorants étaient extraits de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et les minéraux, mais cela engendrait souvent des coûts élevés et des procédés d'application fastidieux et peu reproductibles. Ce n'est qu'au milieu du 19ème siècle que les premiers colorants synthétiques ont été développés, marquant ainsi le début d'une évolution significative dans l'industrie des colorants, étroitement liée aux progrès de la chimie. Le succès d'un colorant repose sur divers facteurs tels que son coût, sa gamme de couleurs, sa facilité d'application et sa reproductibilité, ainsi que sa résistance à l'usage et sa force colorante [20].

Un colorant se caractérise par deux propriétés distinctes : sa couleur et sa capacité à adhérer durablement à un support tel que le textile. La production mondiale de colorants atteint environ 700 000 tonnes par an. William Henry Perkin est célèbre pour avoir été le premier à synthétiser un colorant, la quinine, dans un contexte médical, ce qui a stimulé l'essor de l'industrie des colorants synthétiques. Un colorant est défini comme une substance capable de teindre de manière permanente, composée généralement de groupes chromophores (qui produisent la couleur), d'auxochromes (qui facilitent la fixation) et de structures aromatiques. Ces matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible, de 380 à 750 nm [20].

I.5.2. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme une substance qui peut teindre une matière de façon durable, remettant ainsi en question l'idée selon laquelle la matière aurait une couleur intrinsèque. Les matières colorantes sont distinguées par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible, généralement entre 400 et 700 nanomètres. Cette capacité d'absorption est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre, qui fournit l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde [21].

I.5.3. Origine de la couleur

En 1876, Witt observa que les substances colorées contenaient un groupe distinct qu'il nomma chromophore, responsable de la couleur. Il remarqua que l'introduction d'un chromophore dans un hydrocarbure non coloré le teintait, le transformant en chromogène, une molécule colorée. Les chromophores sont des groupes porteurs de doubles liaisons, comme répertorié dans le Tableau I.1. Ces groupes déterminent la coloration de la molécule. De plus, l'ajout d'un auxochrome, tel qu'un groupe amine (-NH2) ou hydroxyle (-OH), transforme le chromogène en colorant, facilitant ainsi sa fixation sur les substrats et augmentant sa coloration. D'autres éléments peuvent également contribuer à la coloration moléculaire. Les chromophores comprennent des groupes aromatiques, conjugués et des complexes de métaux de transition [22], selon Le Tableau I.2 illustre la relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise

Tableau I.1. Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [23]

Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
N = N : groupe azoïque	**NH2 :** Amino
N = O : groupe nitroso	**NHCH3 :** Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	**N(CH3)2 :** Demethylamino

C=C : groupe vinyle	**OH :** Hydroxyle
C = S : groupe thiocarbonyle	**OR :** Alkoxyl
C=S : Sulfure	**Groupes donneurs d'électrons**

Tableau I.2. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [24]

λ longueur d'onde absorbée (Å)	**Couleur observé (transmise)**
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	Bleu-vert
7300 (pourpre)	Vert

I.5.4. Classification des colorants

I.5.4.1. Colorants utilisés dans le textile

Dans l'industrie textile, une variété de colorants est utilisée, chacun adapté à des techniques de coloration spécifiques et aux nuances de couleur souhaitées

I.5.4.2. Colorants à mordant

Les colorants solubles à mordant nécessitent un traitement pour être fixés sur les fibres textiles, utilisant des oxydes de métaux tels que l'aluminium, le fer, le cobalt et le chrome. Le chrome est le métal le plus couramment utilisé à cet effet, donnant lieu à des colorants appelés "colorants chroma tables". En outre, les colorants peuvent former des complexes avec des ions métalliques en utilisant des groupes hydroxyles voisins. Par exemple, le "colorant ci mordant blue 9" (indiqué dans la figure (2)) est un exemple de ces colorants, où "C. I" fait référence à l'index de couleur [25].

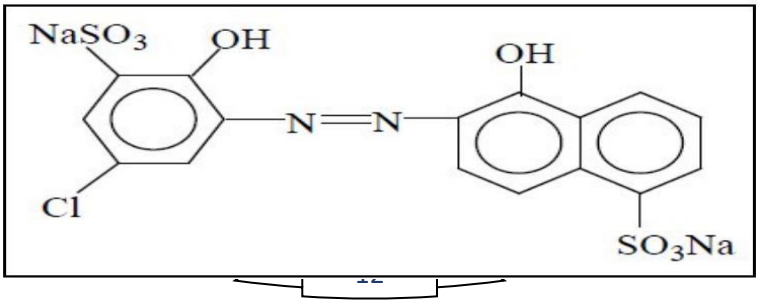


Figure I.2. Colorant C.I. mordant bleu 9

I.5.4.3. Colorants acides

Les colorants acides contiennent des chromophores qui sont responsables de la couleur, ainsi que des groupes sulfonates qui leur permettent de se dissoudre dans l'eau. Cette catégorie de colorants est essentielle pour obtenir des nuances variées. Les colorants acides jouent un rôle important dans la teinture de certains types de fibres, comme les polyamides en milieu acide. L'exemple du colorant acide est présenté dans la figure 3 [25 ;26].

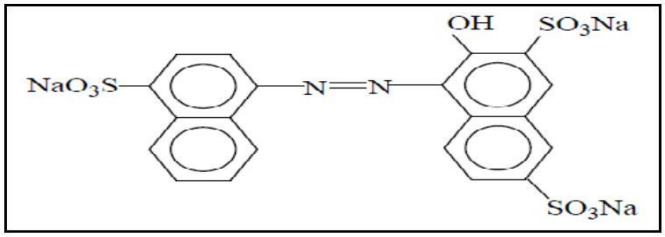


Figure I.3. Colorant C.I. Acid Red [27]

I.5.4.4. Colorants directs

Les colorants directs ont la capacité de se dissoudre dans l'eau et de se lier facilement aux fibres cellulaires en raison de leur forme linéaire et de la coplanarité de leurs noyaux aromatiques. Le colorant "Rouge Congo" est capable de teindre du coton sans avoir besoin de recourir à un mordant, permettant ainsi une grande variété de couleurs et une application facile [27]. Cependant, leur faible solubilité sous forme humidifiée est un inconvénient. La figure (4) illustre un exemple de leur structure.

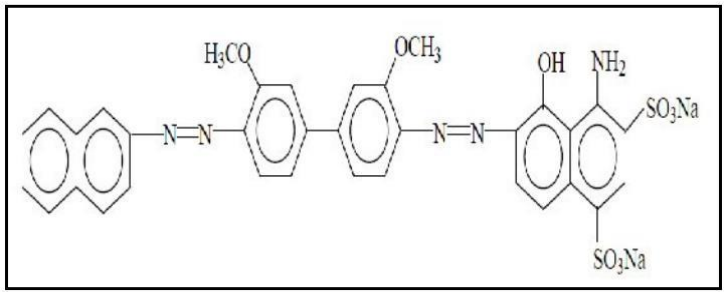


Figure I.4. Colorant C.I. Direct Blue 1

I.5.4.5. Colorants cationiques

Les colorants cationiques ou basiques produisent des couleurs vives mais ont une faible résistance à la lumière, ce qui les rend inadaptés à la teinture des fibres naturelles [28]. Cependant, ils offrent des couleurs très résistantes avec les fibres synthétiques comme les fibres acryliques. La figure (5) présente un exemple de modèle de structure de ces colorants.

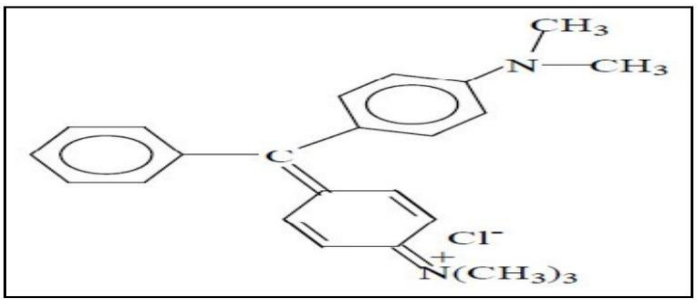


Figure I.5. Colorant C.I. Basic Green 4

I.5.4.6. Colorants azoïques insolubles

Les réactions de diazotation-couplage aboutissent à la création de colorants azoïques. Lorsqu'ils sont appliqués sur des fibres celluloses, ces colorants produisent des teintes vibrantes et durables [29].

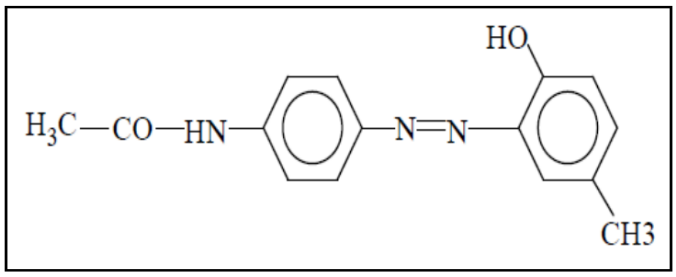


Figure I.6. Colorant C.I. Disperse Yellow 3

I.6. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants provient de la méconnaissance des chercheurs ou des utilisateurs quant à leurs structures chimiques, qui varient d'un type à l'autre, ainsi que de la manière dont ils sont utilisés. De nombreuses études ont mis en évidence les effets toxiques et/ou cancérogènes des colorants azoïques, ce qui souligne la nécessité de traiter les effluents contenant ces colorants avant de les rejeter dans l'environnement naturel [30].

En réalité, leur toxicité découle de la présence de groupements cancérigènes, tels que les groupements aromatiques, phtaliques, cyanurés, ainsi que de sels de barium et de plomb. Ces groupements, agissant sous forme électrophile ou radicalaire, ciblent les bases

pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN, entraînant une altération du code génétique susceptible de provoquer des mutations et un risque accru de cancer [31]

Parmi les colorants industriels, notre attention se porte particulièrement sur la toxicité des colorants azoïques, qui se distinguent par la présence de groupes azo (-N=N-). La rupture de ces liaisons azoïques entraîne la formation d'amines primaires, responsables de la méthémoglobinémie, un état caractérisé par une altération du transport de l'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été signalée pour la première fois en par Alanko chez des individus employés depuis deux ans dans la manipulation et le mélange de ces colorants en poudre, et présentant des symptômes d'asthme et/ou de rhinite d'origine professionnelle [32].

I.7. Procédés d'élimination des colorants

Au fil des années récentes, de nombreuses méthodes de dépollution des effluents contenant des colorants ont été développées [33]. Notre étude se concentre particulièrement sur un procédé crucial : le phénomène d'adsorption.

I.8. Le colorant étudié : bleu de méthylène.

I.8.1. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est ($C_{16}H_{18}N_3SCI$) et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.1) [34,35]

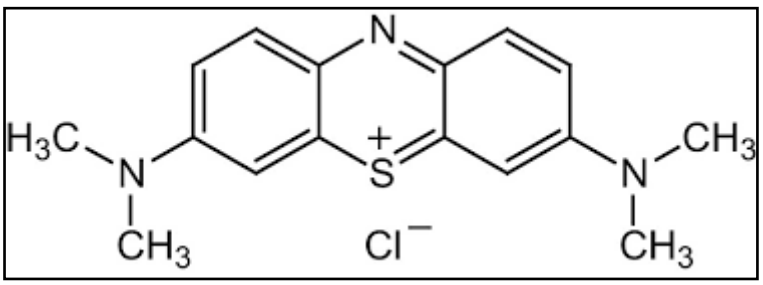


Figure I.7. Structure chimique du bleu de méthylène

I.9 Toxicité du bleu de méthylène

Jusqu'à présent, les données toxicologiques sur l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme pendant de nombreuses années n'ont montré aucun danger associé à son utilisation en tant que médicament, tant que la dose totale administrée ne dépasse pas 7 mg/kg**.**

L'utilisation du bleu de méthylène peut entraîner des symptômes tels que des douleurs thoraciques, une difficulté respiratoire, de l'anxiété, des tremblements, une augmentation de la tension artérielle, voire une coloration de la peau, surtout en cas de doses élevées. Bien qu'il ne soit pas extrêmement dangereux, le bleu de méthylène a des effets nocifs sur les organismes vivants et sur les milieux aquatiques.

Une exposition aiguë à ce produit peut entraîner différents symptômes :

- Par contact externe : irritation cutanée et dommages oculaires permanents.
- Par inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par ingestion : irritation gastro-intestinale, nausées, transpiration excessive, confusion mentale, cyanose et nécrose des tissus humains [36].

I.10. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

I.10.1. Sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetés lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des

produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de dépollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées [37].

I.10.2. Les impacts dangereux sur la santé

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [36] :

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.11. Conclusion

Dans ce chapitre, une présentation de la pollution de l'eau usée et ces types d'eau. Nous nous sommes intéressés à la problématique des colorants et ces impacts sur l'environnement.

Références bibliographiques

[1] KHELFAOI, A, (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur les matériaux naturels :application aux peaux d'orange et de banane ; thèse doctorat ; université de Mentouri Constantine.

[2] BENGRINE A, (2011). Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite ; thèse magister ; université Abou BekrBelkaid Tlemcen

[3] BOUMESRANE A et BOUNOUR O, (2015).Élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO2/UV), Mémoire Master de l'université KASDI MERBAH OUARGLA,

[4] AFIR et MEZAOUA, (1984), « Application et dimensionnement d'un procédé de coagulation floculation pour le traitement des eaux résiduaires de la papeterie de Baba Ali », mémoire d'ingéniorat, école nationale de polytechnique

[5] MARZOUGUI Z, (2017). Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, Thèse de Doctorat, Université claudebernardlyon1

[6] MOKHBI Y, (2019). Étude de la photocatalyse hétérogène couplée à un procédé de dépollution pour le traitement des eaux huileuses, Thèse de Doctorat, Université KasdiMerbah Ouargla,

[7] MEINCKER,F, STOOF, H. KOHLSCHTTER, H., (1977). Les eaux résiduaires industrielles ; 2éme édition Masson

[8] OLIVIER A, (2005). Chimie et pollution des eaux souterraines ; tec et doc Lavoisier

[9] Guy pierre Martineau Maladies d'élevage des porcs ; France agricole édition (1997).

[10] Encyclopedia, Industrial chemistry, Water in Ull man's, Wiley-VCH Verlags, vol.8. Épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118. (1995).

[11] Cshapf,. Recommandations sanitaires relatives à la désinfection des eaux usées urbaines, p 22(1995)

[12] AQUILERA, A, virginia Souza-Egipsy, patxi, (2007). san Martin-Uriz et Ricardo Amils Extracrtion of extracellularpolymeric substances fromextremeacidicmicrobial

[13] FABY J.A., Brissaud F, (1997). L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation

[14] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations),: Etude de l'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilis ation FAO irrigation and drainage papier (2003)

[15] DAHOU A, (2013): Lagunage aéré en zone aride performance épuratoire. Cas de région d'Ouargla. Mémoire de Master en Génie des procédés, option : Génie de l'environnement. Université KasdiMerbah d'Ouargla.

[16] ABDELKADER G : Epuration biologique des eaux usées urbaines. TOME I, Place centrale de Ben-Aknoun Alger

[17] ABIBSI N, (2011) : Réutilisation des eaux usées épurées par filtres plantés (Phytoépuration) pour l'irrigation des espèces verts. Application à un quartier de la ville de Biskra. Mémoire de Magister en Hydraulique, option : Hydraulique Urbaine. Université Mohamed Khider, Biskra

[18] KHALFAOI A, (1995). abdessalem hassenmeniai, rafaelbojra 'removal the copperfrom water by rawcharcoalobtainedfromreeds'', J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156

[19] GOMELA.C, GURRE H, (1978). le traitement des eaux publiques industrielles et privées Eyrolles ; paris

[20] KHOUALDI A, MEDJANI A, (2017). Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile.

[21] ROBERT perrin, Jean_pierreScharff, (1996) Chimie industrielle,2^{éme} édition, Edition DUNOD

[22] CAPON M, 1999, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique

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

[24] JUSTER N. J. (1962), Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers,Journal of Chemical Education, 39 (11pp. 596-601),

[25] PERRIN, R. SCHARFF.J.P , (1993). « Chimie industrielle 1 ». Edition MASSON, Paris

[26] KIPNIS, VM. (1978). « Traitement du psoriasis par rayons UV associé à une solution alcooliqueD'éosine à 1 % ». VestDermatolVenerol.

[27] M. Stolte, M. Vieth. « Acta Endosc ». p. (125–130), 31. (2). (2001)

[28] BARTON, T.J, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A.Monson, G. Pez, G.H. Sherer, J.A. Vartuli, O.M. Yaghi, Chem. Mater.11, 2633, (1999)

[29] STOECKLI, H.F. (1990): Microporouscarbons and theircharacterization the present state of the art,Carbon 28(1), 1-6

[30] CHUNG, K.T., FULK, G.E. (1981), A.W. Andrew. Mutagenicitytesting of some commonlyuseddyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, P 641-648

[31] ZOLLINGER, H. (1991). Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organicdyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y.

[32] BOULAL, A. BOUACHMA, M, (2014). Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf- Oran-Algérie,

[33] SHIRSATH ,S.R. PATIL, A.P, R. Patil, J. B. Naik, P.R. Gogate. S.H. Sonawane. (2013) Removal of Brilliant Green fromwastewaterusingconventional and ultrasonicallyprepared poly (acrylicacid) hydrogel loadedwith kaolin clay : A comparative study. UltrasonicsSonochemistry 20 p914– 923.

[34] MADANI, M.A. (2014). Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaider-Biskra,

[35] ZHENWAG, L. ZHENLUC, L. JRANJAN, L. (2000), The pt dyemolecular structure and its Chromo phoriclumnescencesmechanisme, 15th wordconference on non-destructive testing 15-21 Octobre Rome

[36] SAIDI F . (2013); Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie (Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen -) p11.

[37] FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO : (2006) Caractérisation d'un Colorant Naturel ; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc

Chapitre II

Généralité

sur

L'adsorption

II.1. Introduction

Les procédés d'adsorption qui font l'objet de cette étude, tendent à se développer rapidement et sont principalement utilisés pour l'élimination de composés polluants. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau [1,2,3]. Dans ce domaine du traitement, l'adsorption sont utilisés pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique [4].

L'adsorption est le processus durant lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. La phase contenant les molécules adsorbées est désignée sous le terme de "soluté" ou "adsorbat", tandis que le solide est appelé "adsorbant". La surface du solide englobe à la fois les surfaces externes et internes qui sont formées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant [5].

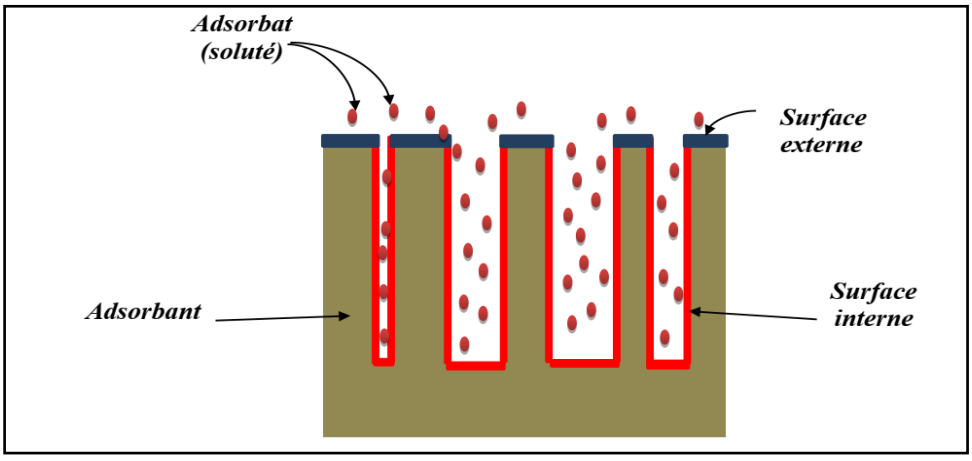


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [5]

II.3. Mécanisme d'adsorption

Lors de l'adsorption d'une substance sur un solide, le transfert de masse des molécules se produit de la phase fluide vers le cœur de l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes distinctes [6] :

- **La diffusion externe**, où le soluté se déplace à la surface externe de l'adsorbant au sein de la solution. Ce transfert de matière externe est influencé par les conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide à travers un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.
- **La diffusion interne**, où les particules du fluide se propagent à travers la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'effet du gradient de concentration du soluté. Cette phase est plus lente.
- **La réaction d'adsorption**, qui implique la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules deviennent immobiles. Cette étape est très rapide.

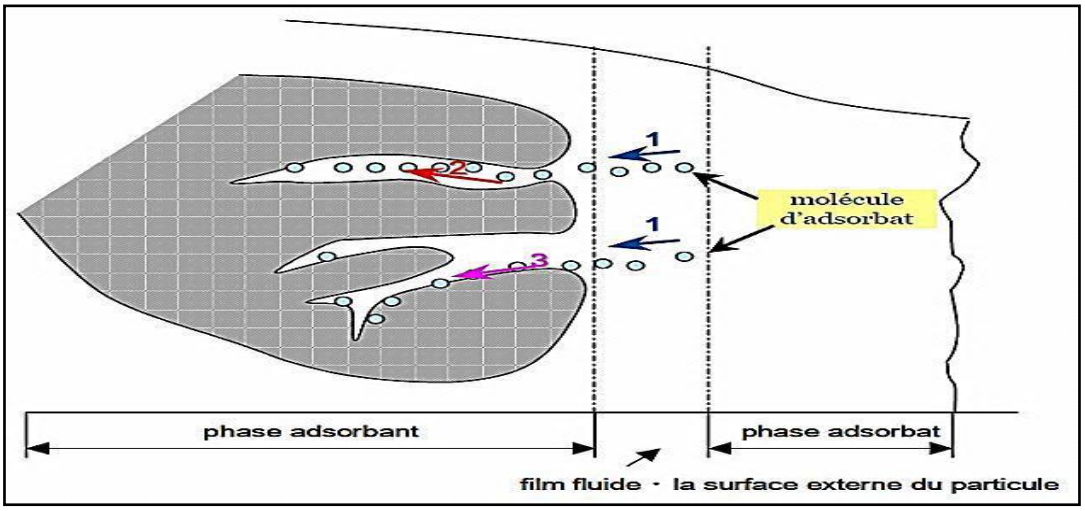


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [6]

II.4. Les 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 : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption)

II.4.1. L'adsorption physique (physisorption)

Où l'interaction entre gaz et le solide met en le jeu des forces de Van der Waals, c'est-à-dire telles que l'individualité des espèces en interaction soit conservée. L'adsorption physique, peu énergétique, s'observe principalement aux basses températures, et aboutit à un équilibre réversible rapidement établi [7]. La physisorption est une technique non destructive. Elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits [8].

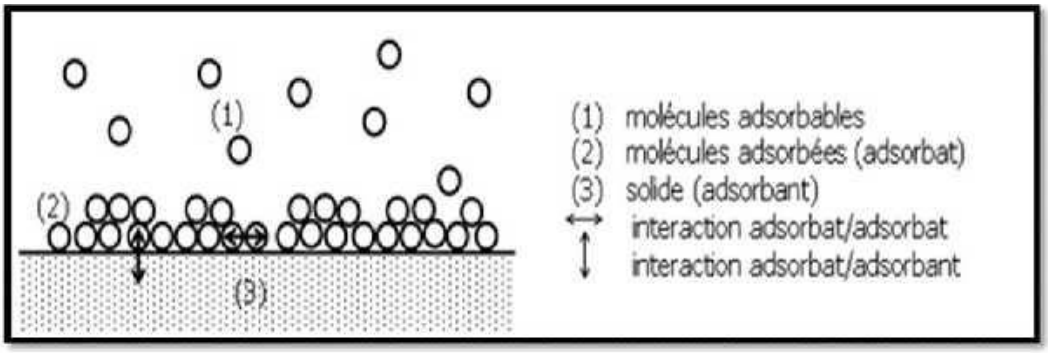


Figure II.3 : Schéma de l'adsorption physique [8]

II.4.1. L'adsorption chimique (chimisorption)

Où la liaison est assurée par un échange électronique entre les molécules adsorbées e bet les molécules de la surface adsorbant. La chimisorption dégage une énergie plus élevée (50 à 100 kc/mole). Dans beaucoup de cas, la chimisorption est lente aux basses températures, et sa vitesse croit, quand les températures augmentent [7].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau II.1**suivant** :

Tableau II.1 : Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique [3]

Caractéristique	Adsorption physique	Adsorption chimique
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
Température	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique).
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 40 Kcal/mole.	50-100 kcal/mole
Liaison	Physique de Van Der Waal	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente

II.5. Domaine d'applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [9].

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, el e est utilisée dans les cas suivants [10] :

- ✓ Séchage.
- ✓ Traitement des huiles.
- ✓ Traitement des gaz.
- ✓ Industrie textile.
- ✓ Décoloration et traitement des eaux.
- ✓ Industries pétrolières et pétrochimiques (la séparation des hydrocarbures : paraffines linéaires et ramifiées, par exemple).
- ✓ Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs …).
- ✓ La production de médicaments.
- ✓ La production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène).

II.6. Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [11].

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

II.6.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduit à partir du modèle établi par Lagergreen [12].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQt}{dt} = k_1(Q_e - Q) \qquad \text{(eqII.1)}$$

L'intégration de l'équation (eq1) donne :

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t \qquad \text{(eqII.2)}$$

Les constantes du pseudo-premier ordre sont extrapolées à partir de la courbe ln (Q_e-Q) vs t. Donne la droite avec la pente égale à –k1 et l'ordonnée à l'origine égale à ln (Q_e).

II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [13].

Le pseudo deuxième ordre exprimé par l'équation [14] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \qquad \text{(eqII.3)}$$

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et Q=0 et Qt, on obtient la forme linéaire

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K_2 Q_e^{\,2}} + \frac{1}{Q_e} \qquad \text{(eqII.4)}$$

En traçant les courbes 1/Qe vs t, il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo-second ordre. Au vu des valeurs des constantes, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorptions.

Avec :

- Qt et Q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre (mg/g).
- K_1, k_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre (g/mol.min).
- t : Temps de contact (min).

II.7. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques montrant comment la quantité d'adsorbant retenu par unité de masse ou de volume varie en fonction de la concentration en solution de l'adsorbat, à une température donnée. Ces courbes résultent d'expériences où des quantités spécifiques de solide sont ajoutées à des volumes de solution, puis après un temps de contact fixe, la concentration restante dans la solution est mesurée. La quantité adsorbée peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [15] :

$$\frac{X}{m} = Q_e = (C_0 - C_e)\frac{V}{m} \qquad \text{(eqII.5)}$$

- C_0 : concentration initiale de soluté.
- C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/ L).
- Q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/ g).
- X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ($X = (C_0 - C_e) * V$).
- m : masse d'adsorbant (g).
- V : volume de la solution (L).

II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et al à été proposée quatre classes principales d'isothermes en phase aqueuse connues sous les appellations d'isothermes de classe C (partition Constante), L(Langmuir), H (Haute affinité), et S(Sigmoïde).

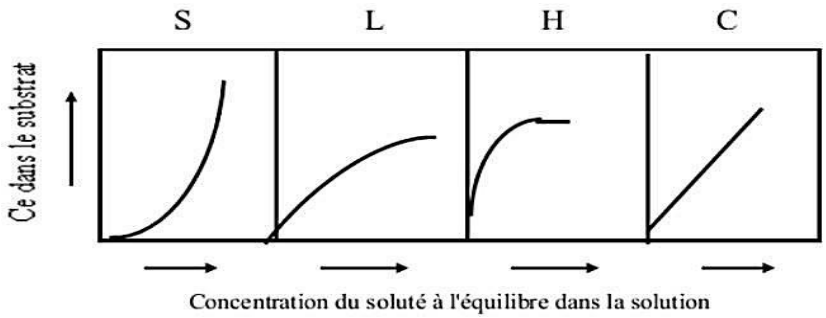


Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [16]

❖ **Classe C**

Se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un plateau. La linéarité indique que le nombre de sites libres reste constant pendant l'adsorption. Cela suggère que ces isothermes se forment lorsque les molécules de soluté peuvent modifier la

texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas initialement accessibles par le solvant [16].

❖ **Classe L**

Présente une concavité vers le bas à faible concentration en solution, ce qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Il est souvent observé lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, minimisant ainsi leur attraction latérale, ou lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [17].

❖ **Classe H**

Montre une partie initiale presque verticale, avec une quantité adsorbée importante même à une concentration quasi nulle du soluté dans la solution. Cela se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Ces isothermes sont observées lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté [17].

❖ **Classe S**

Présente une concavité vers le haut à faible concentration, favorisant l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) en raison des forces de Van der Waals. Ce comportement est favorisé lorsque les molécules de soluté sont adsorbées verticalement, comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel, et lorsqu'elles sont fortement en compétition d'adsorption avec le solvant [18].

II.7.2. Modélisations des isothermes d'adsorptions

La modélisation de l'adsorption, qu'il s'agisse de systèmes monocomposés simples ou multicomposés, implique généralement la représentation par des lois mathématiques plus ou moins complexes de l'équilibre entre la phase fluide et le matériau adsorbant solide. Elle vise également à quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase fluide aux sites actifs de l'adsorbant, tout en prenant en compte l'hydrodynamique du réacteur concerné [19].

Il s'agit de celles de Freundlich et Langmuir.

II.7.2.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales [20]. Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. La forme non linaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante [21] :

$$Q_e = K_f \times C_e^{n-1} \qquad \text{(eqII.6)}$$

- Q_e : la quantité (mg) du soluté adsorbé par gramme (g) de solide.
- C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
- K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.
- 1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K_f et 1/n peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$log\ Q_e = \frac{1}{n}\ log\ C_e + log\ K_f \qquad \text{(eqII.7)}$$

En traçant log Q_e en fonction de log C_e, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$et d'ordonnée àl'origine log K_f.

II.7.2.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle se base sur les approximations suivantes [21] :

- L'adsorbant possède une surface idéalement uniforme, impliquant que tous les sites d'adsorption présentent des propriétés d'adsorption équivalentes.
- Aucune interaction entre le soluté adsorbé et celui présent en solution n'est prise en compte.
- L'adsorption est restreinte à une seule couche moléculaire.

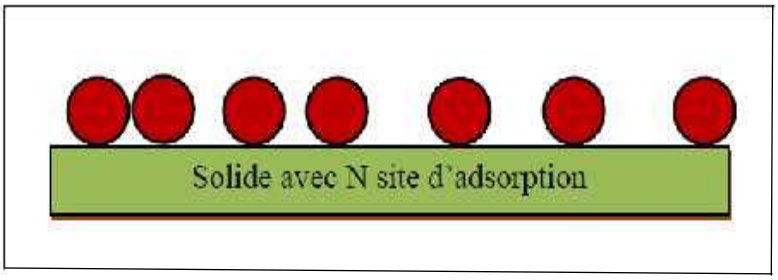


Figure II.5 : Modèle d'adsorption de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_{max}, à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K_L par l'équation [22]:

$$Qe = \frac{Q\ Kl.C_e}{1+(kl.C_e)} \qquad \text{(eqII.8)}$$

Le modèle de Langmuir a été utilisé sous sa forme linéaire donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m kl} * \frac{1}{C_e} \qquad \text{(eqII.9)}$$

Avec :

- Q_e : quantité du soluté fixée par unité de masse de l'adsorbant (capacité apparente d'adsorption) (mg/g).
- Q_m : quantité maximale du soluté fixée par unité de masse d'adsorbant(mg/g).
- K_L: constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbat, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg)

En traçant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/(K_L.Q_{m)}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K_L.

II.8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support dont les principaux sont :

II.8.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [18].

II.8.2. Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il

agit aussi bien sur la charge0 HNB de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations [23].

II.8.3. L'agitation

L'agitation peut impacter la répartition des molécules du soluté dans la solution, favorisant ainsi une meilleure homogénéisation entre l'adsorbat et l'adsorbant de la suspension et conduisant à une atteinte plus rapide de l'état d'équilibre [19].

II.8.4. Concentration de l'adsorbat

Pour les faibles concentrations de produits dissous le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich, avec l'accroissement de la concentration, on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroit pour devenir négative mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute [16].

II.8.5. Nature de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel. Mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbant [24].

II.8.6. Nature de l'adsorbat

Elle est caractérisée par [24] :

- ✓ Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire,
- ✓ Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire,
- ✓ Sa structure moléculaire.

II.9. La thermodynamique d'adsorption

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit [25] :

$$Soluté_{aq} \longrightarrow Soluté_{ads} \ .$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_d donnée par la loi suivante :

$$Kd = \frac{C0 - C_e}{C_e} \qquad \text{(eqII.10)}$$

Avec :

- C_0 : concentration initiale en soluté.
- C_e : concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté).

Elle est exprimée comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(eqII.11)}$$

Où : ΔH : variation de l'enthalpie (J/mol).

ΔS : variation de l'entropie (J/mol.K).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre K_d.

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln K_d \qquad \text{(eqII.12)}$$

Sachant qu'à l'équilibre ΔG = 0, par conséquence :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \qquad \text{(eqII.13)}$$

L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce àla formule suivante.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(eqII.14)}$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{(eqII.15)}$$

Les valeurs de ΔS° et ΔH° sont déterminées à partir du tracé de ln K_d = f (1/T)

II.10. Les adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbant sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité [5].

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont présentées sur la **figure II.6.**

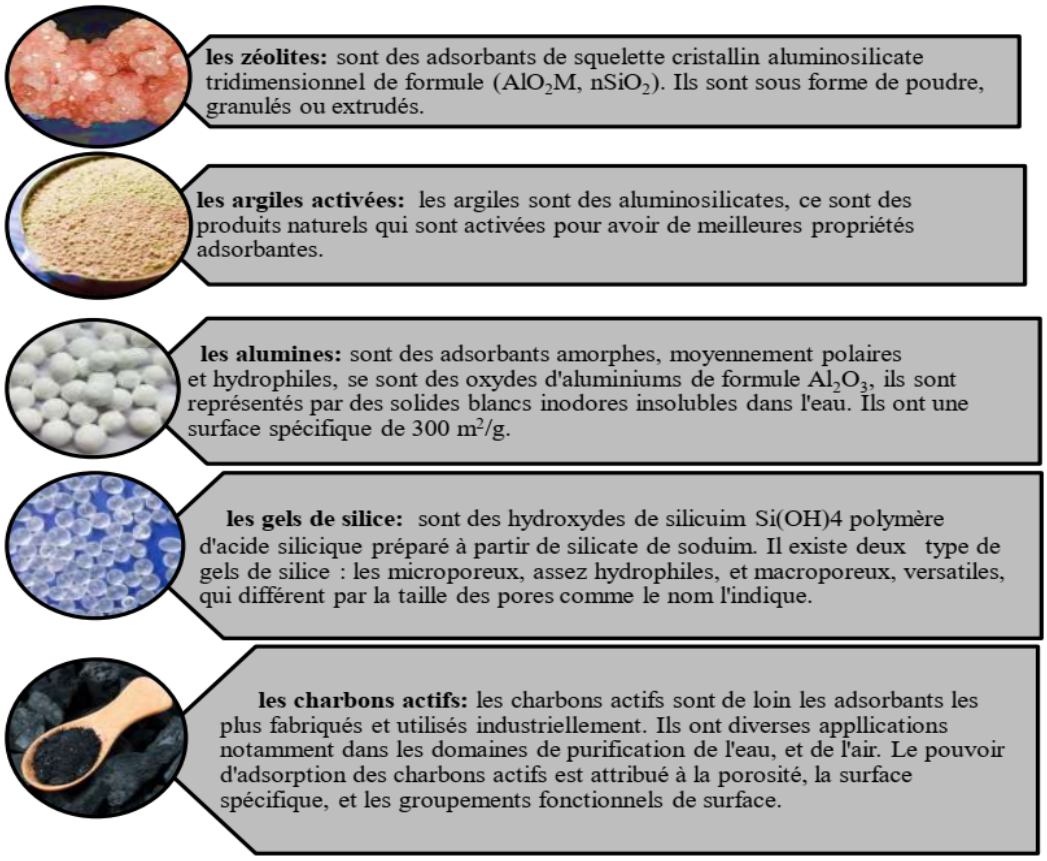


Figure II.6 : Les principaux adsorbants [5]

II.10.1. Types d'adsorbants

Récemment l'utilisation des adsorbants naturels (figure II.7) porte une importance notable d'après les chercheurs [26]. L'utilisation de fibres naturelles, en particulier végétales, comme matériaux de décontamination présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à un coût abordable. Ensuite, leur valorisation permet de réduire les impacts environnementaux par rapport aux composites conventionnels. En effet, les

fibres végétales sont des matières premières renouvelables, biodégradables, émettant peu de dioxyde de carbone (CO2) et nécessitant peu d'énergie pour leur production. Dans les pays peu industrialisés, ces fibres constituent donc une alternative économique et écologique aux fibres synthétiques conventionnelles, qu'elles soient minérales ou polymériques.

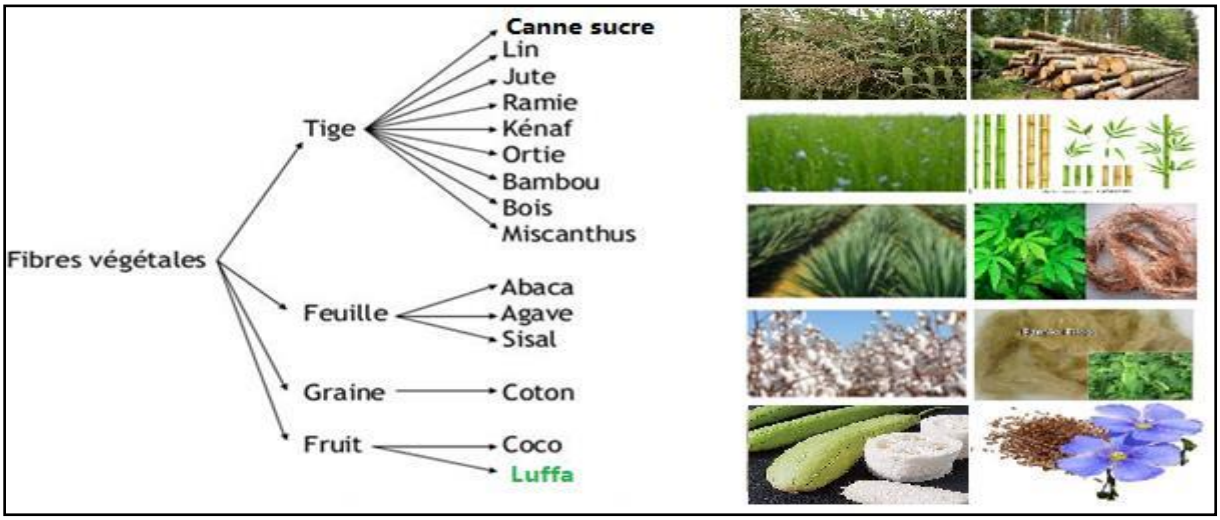


Figure II.7: Différents types de fibres végétales

Depuis longtemps, plusieurs études sont consacrées à l'utilisation des différents matériaux lignocellulosiques. Ces dernières années, les fibres de Luffa cylindrique comme étant un adsorbant naturel ont bénéficié d'une importante crédibilité dans les procédés de traitement des eaux pour l'élimination des différends substances (métaux lourds, substances organiques, colorants…etc)

II.10.2. Le charbon actif

Les charbons actifs sont des premiers matériaux adsorbants utilisés industriellement. ils sont des produit carbonés dotés d'une structure poreuse et fabriqués à partir de matières organiques d'origine (végétal, animal ou minérale), les matières plus employées : bois, les noyaux de différents matériaux, résidus de pétrole, huile ou toute matière végétale pouvant se carboniser [27], comme par exemple la luffa cylindrique sont largement utilisés en raison des grandes surfaces spécifiques, ayant un bon rapport qualité-prix , avec des techniques de préparation simplifiés et des propriétés absorbantes optimisées.

II.10.3. Le luffa cylindrique

II.10.3.1. L'origine du luffa

L'utilisation de la Luffa comme plante industrielle a débuté au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel. Le luffa originaire de la bande tropicale d'Asie est une culture traditionnelle à usage alimentaire, officinal et ornemental dans certains pays comme l'Inde, la Malaisie, le Japon et le Moyen Orient. Longtemps, ses fruits étaient utilisés comme « éponge végétale » [28].

La Luffa est une plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées. Il existe deux principales espèces cultivées de Luffa : la Luffa acutangula, également appelée gombo chinois, dont le fruit non mûr présente des arêtes longitudinales et est consommé comme courge d'été, et la Luffa aegyptiaca, connue sous le nom de courge lisse ou d'éponge, dont le fruit mûr est principalement utilisé pour fabriquer des éponges pour les soins de la peau et le nettoyage [29].

II.10.3.2. Description de la plante :

La Luffa cylindrique (syn Luffa Aegyptica) couramment appelée sponge gourd, smooth Loffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées. C'est une vigne courante avec les feuilles arrondies et les fleurs jaunes. C'est une plante herbacée [30].



A : Luffa cylindrique **B :** Fruit sec de Luffa cylindrique

Figure II.8 : Luffa cylindrique

La Luffa est généralement développée dans les zones tropiques et subtropiques comme plante cultivée en Asie, en Nord Afrique et en central et Amérique du Sud. L'éponge de Luffa

principalement composée de cellulose 60%, d'hémicellulose 30% et de lignine 10%, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau ligno-cellulosique. La couleur du fruit de Luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité. Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines [31].

II.10.3.2.1. Propriétés physiques

- Une densité comprise entre 0,7 et 0,86.
- Un touché rigide et désagréable.
- Jaunissement aux températures élevées (120°C).
- Brûlent plus au moins rapidement [32].

II.10.3.2.2. Stabilité chimique de la Luffa

La Luffa à angles peut être stockée jusqu'à 2 à 10 semaines à 12°C [33].

- **Action des acides**

Les concentrés d'acide chlorhydrique et phosphorique détruisent les cordes de la Luffa à température ambiante. L'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitrocellulose.

- **Action des oxydants**

Les oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène) à faible concentration détruisent les colorants existants dans les fibres des cordes de Luffa et sont utilisés pour son blanchiment.

II.10.3.2.3. Propriétés chimiques

- Les fibres traitées avec la solution de NaOH permettent d'épurer la cellulose en enlevant les autres constituants présents telle que la lignine dans les fibres.
- Les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les fibres à température ambiante, et l'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitri-cellulose.
- Les Oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA, ...) à basse concentration, détruisent le colorant et élimine la lignine présente dans les fibres. À des concentrations élevées, ils dégradent les tissus des fibres de Luffa cylindrique [31].

II.10.3.3. Utilisation de la luffa

a. Utilisation domestique

Le réseau de fibre après séchage peut être employé comme éponge pour la salle de bains (Figure II.9) et le nettoyage des casseroles, vitres et verres. La Luffa est également utilisée comme filtre et dans la fabrication de produits chimiques purgatifs en raison de son réseau compact de fibres étroites, qui lui confère une grande élasticité, la rendant utile dans de nombreux produits tels que les filtres, les matériaux d'emballage et les paniers **[34].**



Figure II.9 : Utilisation du luffa comme produit de toilette.

b. Utilisation pharmaceutique

Dans les diverses pharmacopées traditionnelles brésilienne, les feuilles fraiches (en emplâtre) sont employées pour traiter les furoncles, pour traiter la rhinite, la sinusite, aménorrhée et l'hydropisie. Des essais cliniques ont été effectués en 1999, pour une utilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autres composants) dans le traitement des sinusites aiguës [34].



Figure II.10 : Utilisation du luffa comme produit pharmaceutique.

c. Utilisation Médicale et biologique

La plante est tonique, émétique et diurétique et actif dans le traitement de l'asthme et les maladies de peau. Elle est utilisée intérieurement pour le rhumatisme, mal de dos, l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fibres de fruits secs sont employées en tant qu'éponges abrasives dans le soin de peau, pour enlever la peau morte d'où elle produit une lueur douce sur la peau [35].



Figure II.11: Utilisation du luffa comme médicament.

d. Utilisation Cosmétique :

Enfin, la chair de ce fruit peut être broyée pour obtenir de la poudre de luffa. Celle-ci est alors ajoutée à certaines formulations cosmétiques afin de créer des savons solides aux propriétés exfoliantes. Chez Pachamamaï, nous intégrons cet ingrédient dans le savon exfoliant végan Nour (ici). Associé à l'huile de ricin, le beurre de karité et l'huile de sachainchi, ce savon fabriqué par saponification à froid adoucit l'épiderme, préserve l'élasticité de la peau et exfolie en douceur. Au contact de l'eau, il s'émulsionne facilement et vous offre une mousse légère et onctueuse, qui préserve tous les bienfaits du luffa [35].



Figure II.12 : Utilisation du luffa comme produit Cosmétique.

II.10.3.4. Choix de la Luffa cylindrique comme matière première

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

1. Cellulose

La structure de cellulose se compose de l'unité monomérique d'un b-D-glucopyranose lié par la tringlerie 1,4-glucosidic (Figure II.13)**.** La cellulose est un matériau biodégradable, renouvelable, peu couteux et de faible densité. C'est un homopolymère fortement fonctionnel, à chaînes linéaire, caractérisée par d'hydrophobicité, de chiralité, et de sa grande capacité de modification chimique [36]. De plus, le réseau de de Luffa cylindrique montre la structure microspongieuse contenant entre 200 et 500 fibres micro-cellulaires menant au volume accessible élevé pour cela, en raison de sa structure unique, la Luffa Cylindrique a été employé comme adsorbant efficace [37].

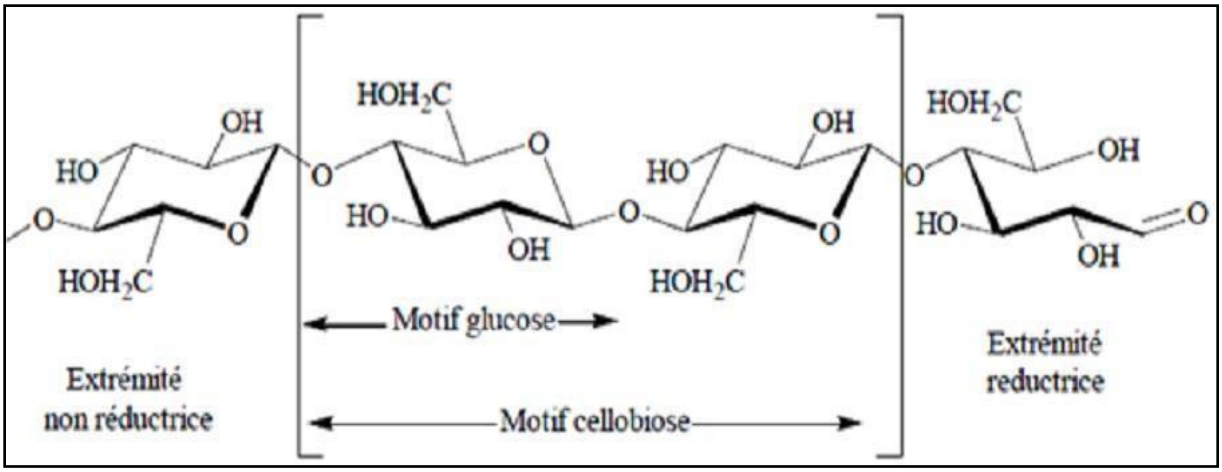


Figure II.13 : Structure de la cellulose [36]

2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un des trois composants principaux de la biomasse lignocellulosique, représentant ~20-40 % de la biomasse en poids. Elles constituent un groupe de polysaccharides complexes qui se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines (par exemple KOH1M) et leur insolubilité dans l'eau. Les hémicelluloses sont définies structurellement comme des polysaccharides dont le squelette est composé de résidus β-(1,4)-D-pyranose, où l'O4 est en position équatoriale (Figure II.14)**.** De courtes chaines latérales sont fixées sur le squelette [38].

Au sein de la paroi cellulaire végétale, les hémicelluloses sont un groupe hétérogène de polymères branchés matriciels de relativement bas poids moléculaire qui sont associés à la cellulose et à d'autres polymères. Elles se lient étroitement à la surface des microfibrilles de cellulose et d'une microfibrille à l'autre, par liaison hydrogène, et dans ce sens sont des glycines assurant une réticulation [38].

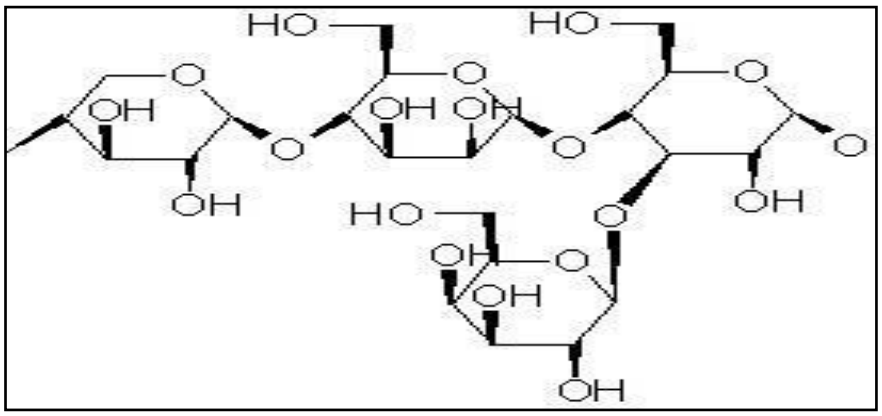


Figure II.14 : Structure de l'hémicellulose

3. Lignine

Groupe des substances végétales complexes, hautement polymérisées, imprégnant les parois cellulosiques des cellules des tissus lignifiés. La lignine se trouve principalement localisée dans les structures intercellulaires et fournit la cohésion aux matériaux ligneux. Elle leur confère une résistance mécanique accrue, mais limitant leur élasticité. La ligninere présente environ 25 % du poids du bois sec et 10 % de la composition de Luffa [36].

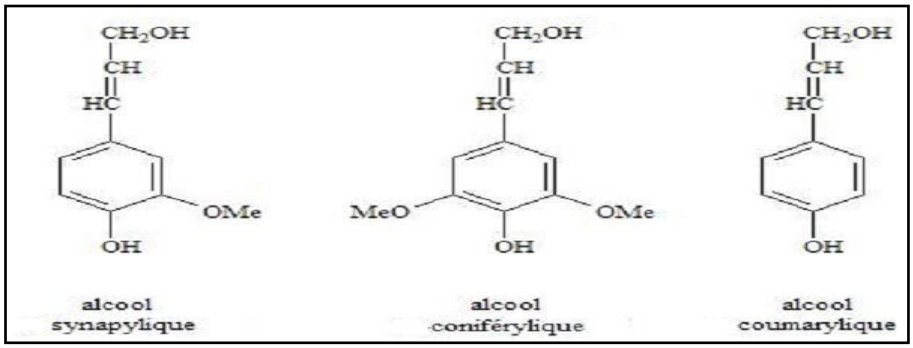


Figure II.15 : Structure de lignine

La composition massique des différents composants de la Luffa Cylindrique est résumée dans le tableau **II.2**ci-dessous :

Tableau **II.2**: Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrique [32].

Composant	Fraction massique
Cendre	0,7 ± 0,2
Extractifs	3,1 ± 0,5
Lignine	15,2 ± 1,0
Cellulose	65,5 ± 0,5
Hémicellulose	17,5 ± 0,5
Holocellulose	83 ± 1

II.11. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption on a aussi détaillé le mécanisme et cité les différents facteurs influençant. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin on a présenté la thermodynamique de l'adsorption.

L'utilisation de bio-adsorbants dérivés de fibres végétales (comme la luffa cylindrique) dans l'adsorption offre une solution économique et écologique pour éliminer les polluants de l'environnement et est une technique efficace et durable pour le traitement des eaux usées. Leur abondance, faible coût, caractère renouvelable et biodégradable en font des alternatives attrayantes aux matériaux synthétiques.

Références bibliographiques

[1] BOUALLA, N et BENZIANE, A, (2011). Étude expérimentale| sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie, 7(2).

[2] «Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques rapport final février 1997 R. GOURDON-HSMRC-NSF, RECORD-CNRS ». [En ligne]. Disponible sur : www.record-net.org

[3] ZEID, M.S, BEN SACI, A, et DIF, A, (2022) Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption du quelque colorant sur charbon actif (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).

[4] ETTLILI, N, (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).

[5] GHARBI, H et GUENTRAH, KH, (2021). Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat. Université Abdelhamid ibn badis Mostaganem).

[6] CHERMAT, M, KERMICHE, Z et ZAMOUCHE, M, (2018). Utilisation de charbon actif en poudre dans un procédé d'adsorption du phénol en milieu aqueux.

[7] SAVARY, A. ROBIN, S. et SAVARY, P. A. (2014) . « Étude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge », doi : 10.1051/jphys :01964002506071900ï.

[8] MARSTEAU, S. (2005). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail. Les procédés de traitement.

[9] E. N. Polytechnique D'Alger, (2017). Composition du Jury : Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique ».

[10] BOUZIANE, N, (2007). Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine.

[11] HAOU, S, (2023). Etude et modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels. Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar – Annaba.

[12] BENTAHAR, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Côte d'Azur (ComUE)).

[13] BELAID, K D et KACHA, S, (2011). « Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust », Revue des Sciences de l'Eau, vol. 24, no 2, p. 131 144, doi : 10.7202/1006107ar.

[14] AARFANE A et al, (2014), « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium) », J. Mater. Environ. Sci, vol. 5, no 6, p. 1927 1939.

[15] DJOUANE, A, ABADLIA, A et CHERGUI, Y, (2023). L'efficacité De L'activation Thermique D'un Biomatériau Pour L'élimination Des Polluants (Doctoral Dissertation, Universite Ahmed Draia-Adrar).

[16] ABBANI, H, et TRYA, A. Préparation des biomatériaux à base de chitosane et des déchets de palmiers dattiers : Application à la dépollution des effluents piscicoles (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH, OUARGLA).

[17] KHOULALENE, L et SEMMAR Sabrina. Etude Cinétique et Thermodynamique l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon Mémoire de Master ».

[18] SEDIRA, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. MAGISTER En chimie physique et analytique, Option : Environnement et traitement des eaux, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.

[19] GANA, B., et BELHADJ, H. (2020). Encapsulation de la bentonite pontée par le chitosane : Application au traitement des eaux (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).

[20] FISET, J. F. BLAIS, J. F. R, BEN CHEIKH, et DAYAL TYAGI, R., (2000). « Review on metal removal from effluents by adsorption on sawdusts and wood barks », Revue des Sciences de l'Eau, vol. 13, no 3, p. 325 349, doi : 10.7202/705397ar.

[21] « Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco ».

[22] L. Hamza et S. Billel, (2019). Thème p BENYABA ABDELKRIM BENYABA ABDELKRIM ALIOUA MOSTAPHA Mm. CHERGUI Yamina Rapporteur MCB Université d'ADRAR Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B) ».

[23] ABDALLAH, M. HIJAZI, A. HAMIEH, M. ALAMEH, M. TOUFAILY, J et RAMMAL, H. l, (2016). « Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus », Abdallah et al. J. Mater. Environ. Sci, vol. 7, no 11, p. 4036 4048.

[24] BERRICHE, S et DJAID, I ,(2018). Optimisation des conditions opératoires pour l'élimination du colorant « Bleu de Méthylène » par biosorption : Application de la méthode des plans d'expériences ». (U. A. M OULHADJ -Bouira, M. H. LOUNICI Pr UAMO, B. S).

[25] YACINE, H. M. (2020). Etude de capacité d'adsorption d'un déchet végétal. (Mémoire de master. Université Abdelhamid ibn badis Mostaganem).

[26] SELMANI, F et CHERIFI, H. (2021). Etude de L'adsorption des Effluents Industriels sur des Adsorbants Naturels (Doctoral dissertation).

[27] CHENINE, M,(2012) Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de caféparvoie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire De Master Académique, université Kasdi Merbah Ouargla

[28] HOARAU, F. (1996). « Caractérisation structural et morphologique de la Luffa Cylindrica », D.E.Adechimie moléculaire, Université Joseph Fourier, Grenoble.

[29] ELLINGTON, T.L. and WEHNER T.C. (1996). Postharvest treatments for producing sponges from immature fruits of luffa gourds. Cucurbit Genet. Coop. Rpt. 19 :85-86.

[30] ABITOGUN, A. S. and ASHOGBON, A. O. (2010). Nutritional Assessment and Chemical Composition of Raw and Defatted Luffa cylindricaSeed Flour. Ethnobotanical Leaflets., V.14, 225 - 235.

[31] BOUMAD, S, (2015). Valorisation de la luffa brute et modifiées dans la rétention des colorants organique, mémoire fin d'études, faculté de technologie, département de génie des procédés, université SAAD Dahleb Blida 01, p 8-16.

[32] Ramirez, A. J., Brain, R. A., Usenko, S., Mottaleb, M. A., O'Donnell, J. G., Stahl, L. L., Wathen, J. B., Snyder, B. D., Pitt, J. L., Perez-Hurtado, P., Dobbins, L. L., Brooks, B. W. and Chambliss, C. K. (2009). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish : Results of a national pilot study in the United States. Environmental Toxicology and Chemistry, 28 : 2587–2597. doi : 10.1897/08-561.1

[33] HANINI, S. BOUAZIZ, M.N. RENAUD, M. MORTHA, G. MARECHAL, A et HENINI, G. « 9th Congrès de la société française de génie des procédés », Récents progrès en génie des procédés, St Nazaire, France, 15.

[34] Luffa Aegyptiaca- Luffa, Eponge végétale. Société des Gens de Lettres-jurdinl'encyclopédie 2003.

[35] PARTAP. S.: KUMAR, A.: SHARMA. N. K. (2012).: jha. K.K., Luffa cylindrica: Animportant medicinal plant. Journal product and plant Ressourse, V .2(1) ,127-134.

[36] GUPTA, V. K. ; AGARWAL, S. ; SINGH, P. ; PATHANIA, D.,(2013). Acrylic acid grafted cellulosicLuffa cylindrical fiber for the removal of dye and metal ions. Carbohydrate Polymers, 98 (1), 1214-1221.

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

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

Chapitre III Matérielle et Méthode

III.1. Introduction

Ce chapitre expose la nature et les propriétés des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les tests de dépollution de l'eau contaminée par le bleu de méthylène. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées.

III.2. Le But

L'objectif de notre étude est l'exploitation des sous-produits naturels de notre pays en charbon actif. A cet effet, la valorisation du luffa cylindrique en produits finis industriellement exploitables a été étudiée. Par ailleurs, l'étude de l'efficacité du charbon actif obtenu à partir du luffa pour améliorer la capacité d'adsorption et élimination d'un colorant textile dans l'eau a été testée.

III.3. Produits et matérielles utilisés

MATERIELLE	PRODUITS
• Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, barreau …). • Etuve(memmert). • pH-mètre. • Four à moufle. • Balance électrique. • Agitateur magnétique chauffant. • Papier filtre. • Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Cintra) • Spectroscopie IRTF (BRUKER)	• L'eau distillée. • Hydroxyde de sodium (NaOH). • Hypochlorite de sodium 12˚ • Acide chlorhydrique (HCl). • Le chlorure de sodium (NaCl). • Acide nitrique (HNO_3). • L'acide phosphorique **(**H_3PO_4**).** • L'acide sulfurique (H2SO4). • Le bleu de méthylène (BM).

❖ **pH-mètre**

Nous utilisons ce dispositif pour mesurer l'acidité où l'alcalinité de la solution pour confirmer l'effet de ce facteur dans l'étude expérimentale.



Figure III.1. pH- mètre.

❖ **Agitateur magnétique chauffant**

Ce dispositif permet de mélanger ou de mélanger particulièrement rapidement à une température particulière que nous contrôlons.



Figure III.2. Agitateur magnétique chauffant**.**

❖ **Spectres d'absorption en UV- visible**

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché.



Figure III.3. Spectrophotomètre UV visible (Cintra)**.**

- **La loi de Beer – Lambert,** Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, de l'énergie est absorbée, ce qui entraîne une diminution de l'intensité du faisceau émergent I. Cette absorption suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$DO = \log\frac{I}{I_0} = \varepsilon * L * C \qquad \text{(eqIII.1)}$$

$$DO = (DO)lue * dilution \qquad \text{(eqIII.2)}$$

Avec :

- DO : densité optique.
- I et I_o : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.
- L : épaisseur de la cellule de référence (cm).
- C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).
- Ɛ : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).

- **La capacité d'adsorption** du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \qquad \text{(eqIII.3)}$$

Avec :

- q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).
- C_o : La concentration initiale en colorant (mg/l).
- C_e : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).
- V : Le volume de la solution (ml).
- m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

- **Le rendement d'élimination** Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté **R** et exprimé en pourcentage (%), il est défini par :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \qquad \text{(eqIII.4)}$$

Où :

- C_0 **:** Concentration initiale du colorant (mg/l).
- C_e **:** Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

❖ **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF**

Est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.



Figure III.4. Spectroscopie IRTF (Bruker)

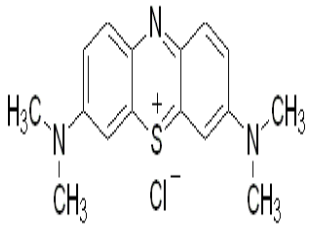
III .4. Adsorbats et Adsorbants

III.4.1. Adsorbats

Les adsorbats utilisés comme polluants dans cette étude sont :

- **Le Bleu de Méthylène (BM),** qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications.
- Les majeures caractéristiques physico-chimique du BM sont résumés dans le tableau III.1**.** Les marques ainsi que les caractéristiques sont présentées en annexe.

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du l'adsorbas utilisées.

Nom Usuel	**Bleu de Méthylène (BM)**
Structure chimique	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319.86 g/mol
Solubilité dans l'eau	40 g/l à 20 °C
λmax(nm)	664
Point de fusion	190 °C

III.4.2. Adsorbant

L'adsorbant utilisé est le charbon actif obtenu à partir du luffa cylindrique (de la région de Chlef). Leurs caractéristiques physico-chimiques ont été déjà présentées dans le chapitre II.

III.4.3. Préparation de l'adsorbant

Des quantités d'adsorbant ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption des colorants en solution aqueuse. Après avoir découpé grossièrement la Luffa en morceaux on suit les étapes suivantes :

Lavage à l'eau du robinet



Lavage à l'eau distillé puis

L'hydroxyde de sodium

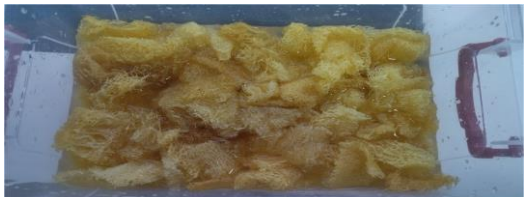
D'hypochlorite de sodium



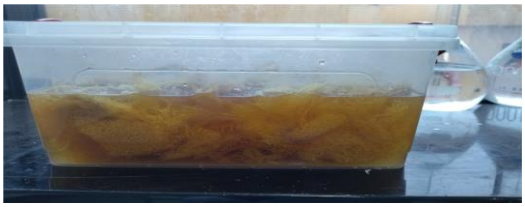
Lavage à l'eau distillée chaud puis

On divise la quantité du luffa en deux

$HN0_3+H_3PO_4$ pendant 24h puis lavage avec l'eau distillée



$HNO_3+H_2SO_4$ pendant 24h puis lavage avec l'eau distillée



Séchage et carbonisation à 300 °C dans un four à moufle



Séchage et carbonisation à 300 °C dans un four à moufle



Lavage avec Na_2CO_3 puis lavage à l'eau distillée

Lavage avec Na_2CO_3 puis lavage à l'eau distillée

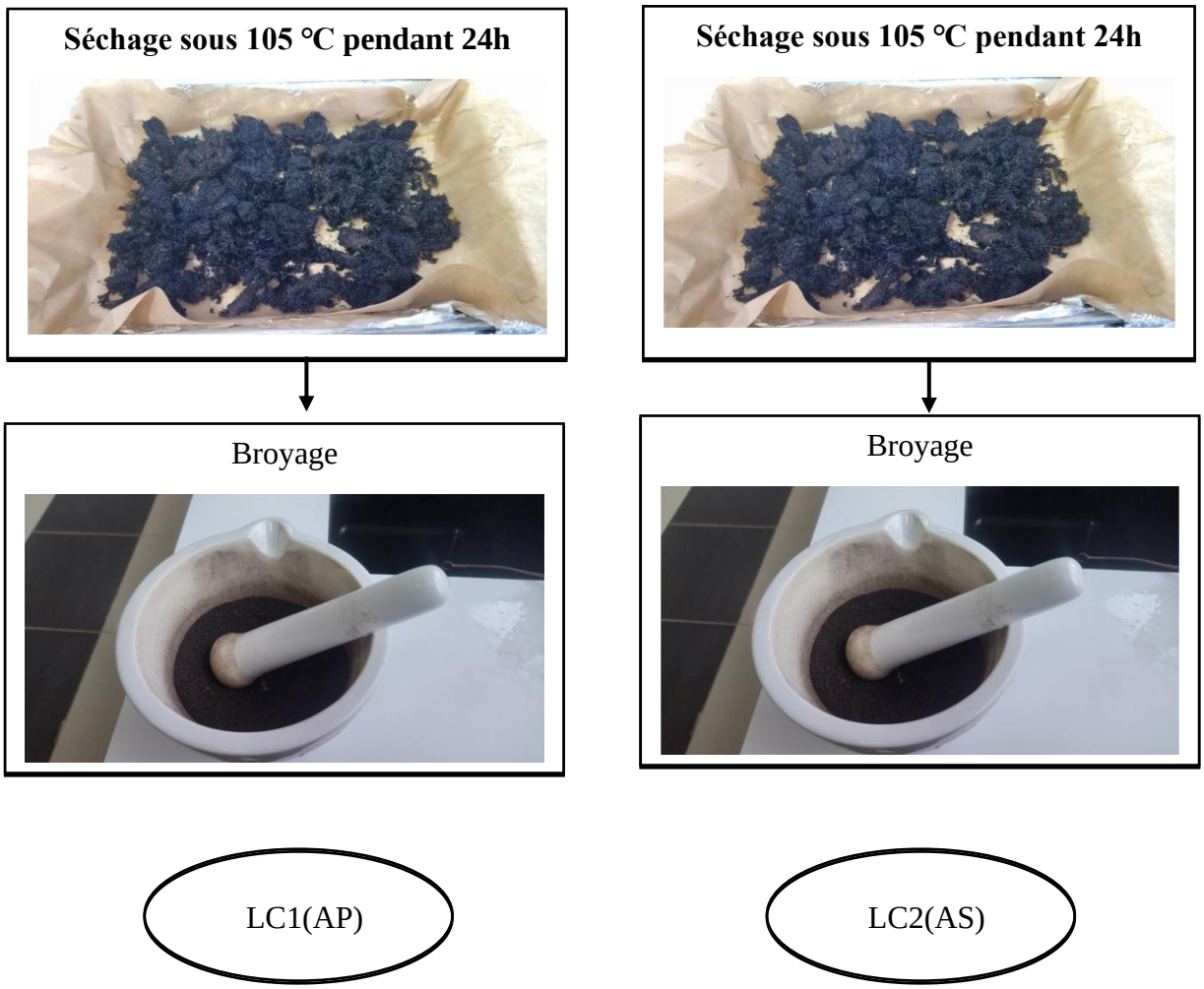


Figure III.5. Organigramme de la préparation du charbon du luffa cylindrique

III.4.4. Préparation des polluants artificielles (les adsorbats)

La solution de colorant organique utilisée BM est préparées à des concentrations différentes. La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 1 g/L à partir de quelle nous avons préparé, par dilutions successives, des séries de solutions filles de concentrations variées.

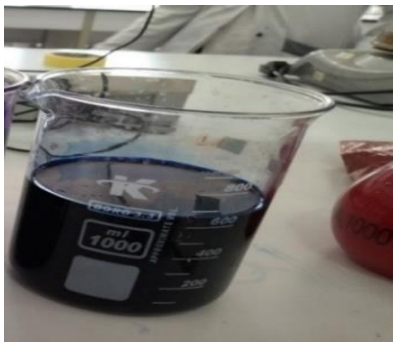


Figure III.6. Solution mère de BM.

III.4.4.1. Courbe d'étalonnage

Pour obtenir les courbes d'étalonnage des composés étudié BM nous avons préparé une solution mère de pour chaque colorant. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives, une série de solutions de concentrations connues. Ces solutions sont ensuite, analysées à l'aide du spectrophotomètre UV pour établir une courbe d'étalonnage.

III.5. Protocole expérimentale

Les deux charbons préparés LC1(AP) et LC2(AS) ainsi que la luffa brute LCB ont été utilisées au cours de cette étude d'adsorption.

III.5.1. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

pH du point de charge nulle est un paramètre très important qui donne une explication chimique du phénomène d'adsorption. Elle représente la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Dans cette étude, le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode de première bissectrice. Pour déterminer le pHpzc on place 50 ml de NaCl (0.1M) dans des flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M à l'aide d'un pH-mètre). Ensuite, on ajoute à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser (notre adsorbant luffa carbonisée). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé.

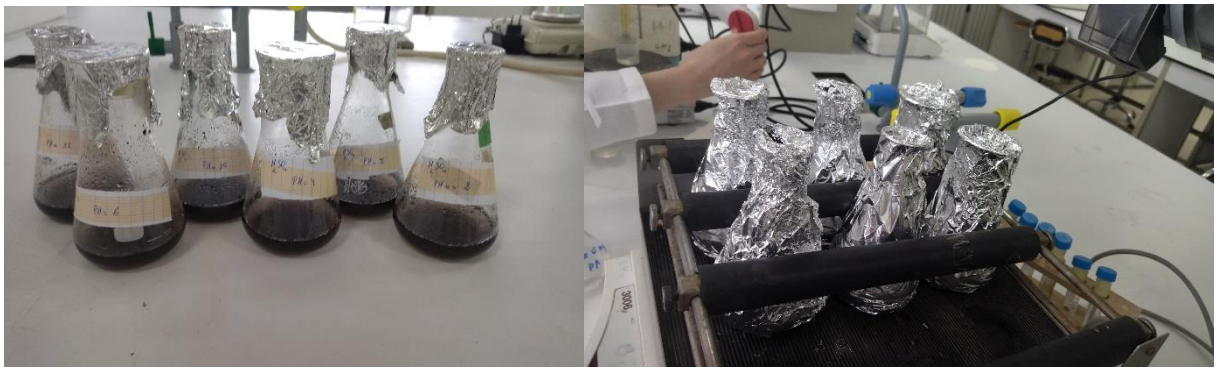


Figure III.7. Expérience du pH de point de charge nulle

III.5.2. Effet de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption, on prépare 8 échantillons d'une solution de BM de concentration 20 mg/l et un volume de 20 ml, avec différentes masses de charbon (0.04 ; 0.06 ; 0.08 ; 0.01 ; 0.12 ; 0.14 ; 0.016; 0.2g), sous une agitation magnétique 300 tr/min avec une température ambiante pendant 30 minute, le pH des solutions mesuré égal à 7. Après la séparation par centrifugeuse le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible.

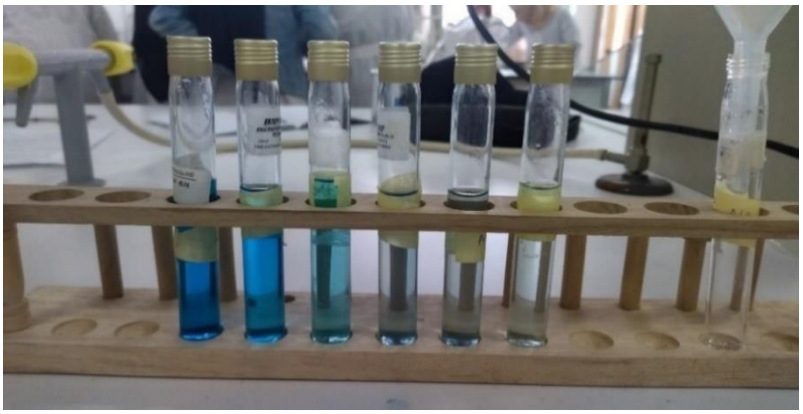


Figure III.8. Expérience d'effet de la masse d'adsorbant

III.5.3. Effet de la concentration de l'adsorbat

Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption. Nous préparons 8 échantillons d'une solution de BM de concentration (10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 100 ; 150 mg/l) et un volume de 20 ml ; sous une agitation magnétique 300 tr/min et la température ambiante. La meilleure masse de charbon adsorbé et temps de contact des expériences précédentes. A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations.

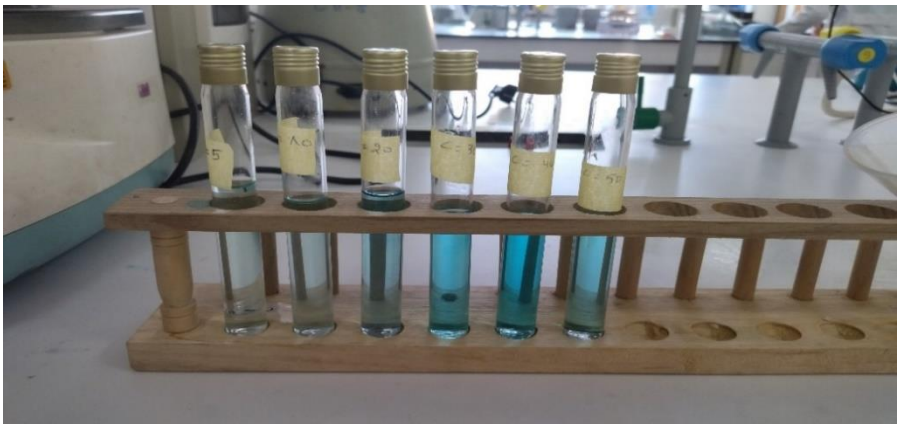


Figure III.9. Expérience d'effet de la concentration de l'adsorbat

III.5.4. Effet de pH

Pour étudier l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption nous préparons 5 échantillons d'une solution de BM, un volume de 20 ml, chaque échantillon est réalisé pour différent pH (3 ; 6 ; 7 ; 8 ; 11). On gardon les autres paramètres constants.

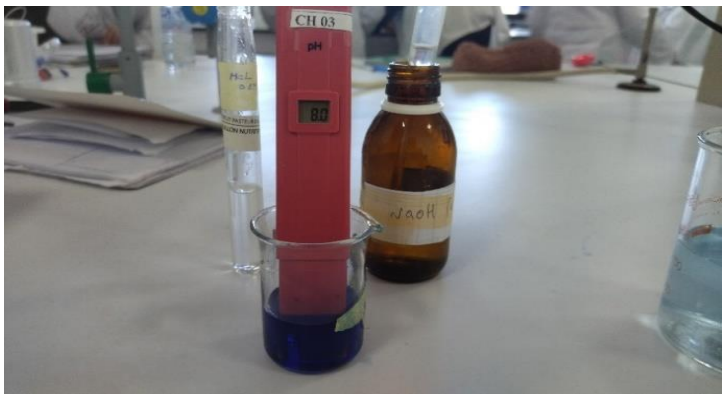


Figure III.10. Expérience d'effet de pH

III.5.5. Effet de temps de contact

Pour définir le temps de contact nécessaire de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon nous mettons 5 béchers pour chaque colorant de différentes concentrations, chaque bécher contient la masse idéale de charbon avec un volume de 300 ml de solution du polluant. On mesure l'absorbance des échantillons pour des différents intervalle de temps (2 ; 5 ; 8 ; 11 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 min).

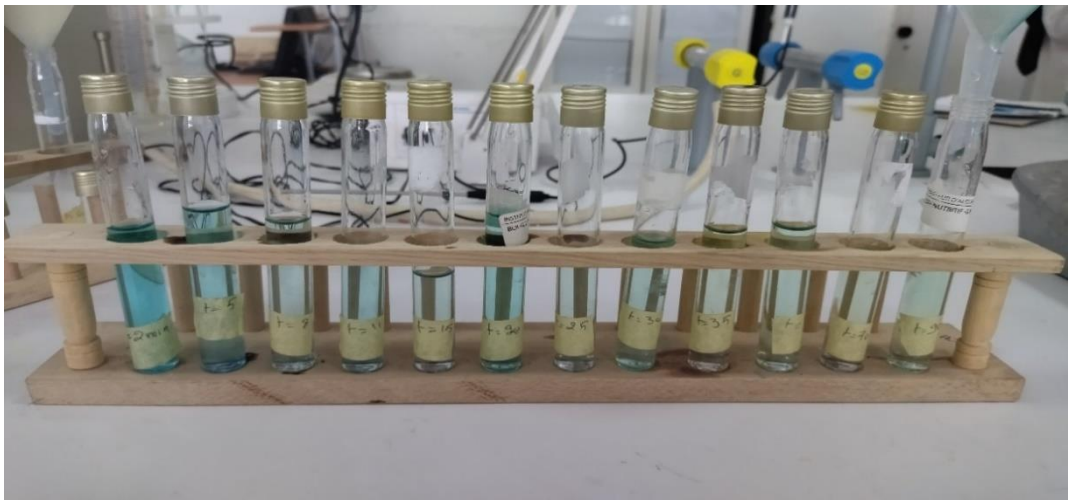


Figure III.11. Expérience d'effet de temps de contact

III.5.6. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption nous préparons 5 échantillons d'une solution de polluant (adsorbats BM) et différents concentration initiales (50 ;75 ;100 ;125 ;150 mg/l) et un volume de 20 ml avec différente température du milieu réactionnel (10 ; 35 ; 45 ; 55 °C) pendant une heure et pH= 7.

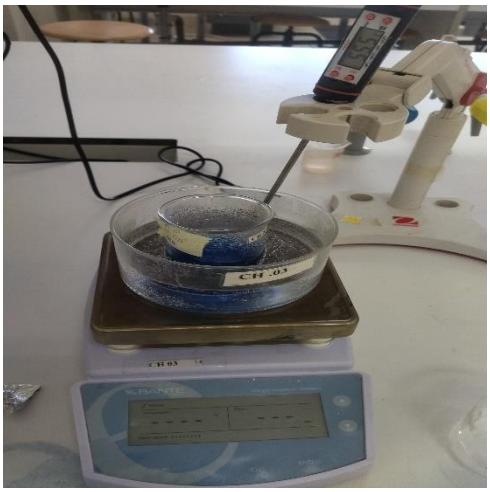


Figure III.12. Expérience d'effet de la température

Chapitre IV

Résultats

et

Discussions

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de montrer et d'interpréter les résultats expérimentaux. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du BM sur les deux types de Luffa Cylindrique carbonisées et la luffa brute.

Pour une étude expérimentale a été menée considérant la caractérisation des supports ainsi que l'influence de quelques paramètres tels que la masse des matériaux biosorbants, la concentration initiale des colorants, le pH de la solution sont examinés, le temps de contact, la température.

IV.2. Caractérisation des adsorbants

IV.2.1. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourrier FTIR

Le spectre Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) des LCB est présenté dans les Figure IV.1

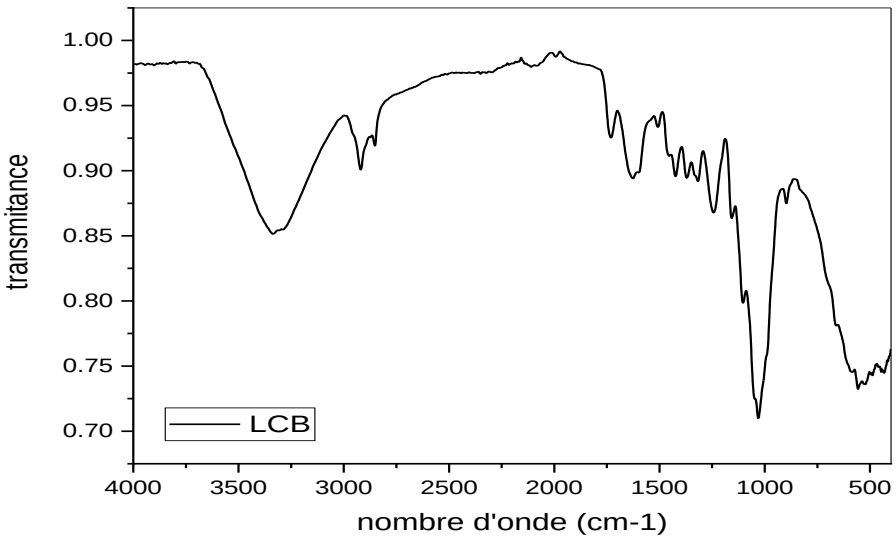


Figure IV.1. Le spectre FTIR de la LCB

Tableau IV.1 : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur LCB

La fréquence cm^{-1}	Groupements fonctionnels
559	C-OH et C-O
1029	Vibrations d'étirement de C-O et C-OH.
1164	C-O-C
1247	Le stretching C-O du groupe acétyle dans l'hémicellulose.
1368 et 1319	Liaisons CH et C-O dans le noyau aromatique des polysaccharides.
1423	Correspond au pli aromatique CH dans la lignine.
1613	Correspond aux vibrations d'étirement du C=C des carbonyles conjugués.
1731	C=O vibration
2900	Vibrations caractéristiques de CH et CH2 dans la cellulose et l'hémicellulose.
3336	Attribué au groupe hydroxyle OH.

Le spectre Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) des LC1(AP) avant et après l'adsorption est présenté dans les Figure IV.2

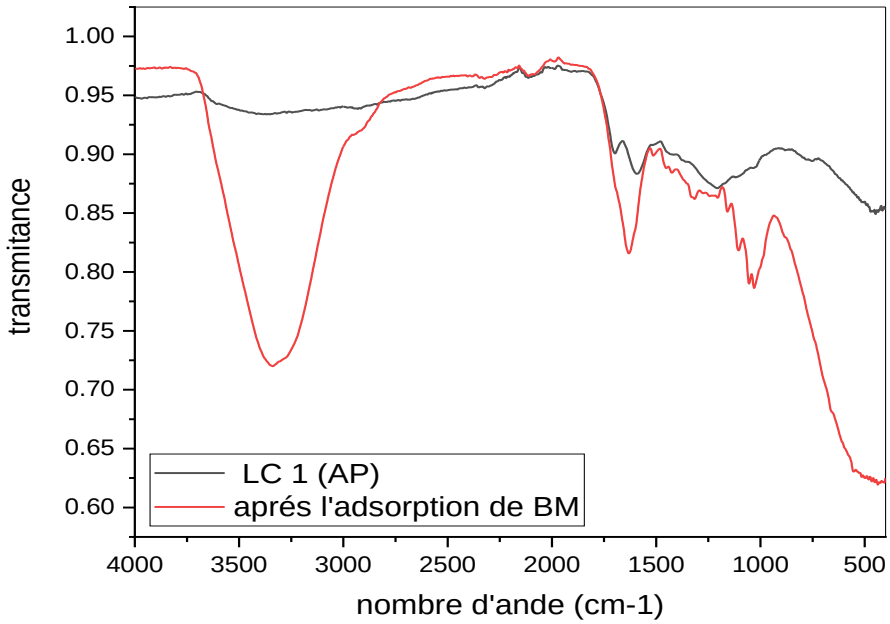


Figure IV.2. Le spectre FTIR de la LC1(AP) après l'adsorption de BM

Tableau IV.2 : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur LC1(AP) avant et après l'adsorption

La fréquence cm^{-1}	Groupements fonctionnels Avant l'adsorption	Après l'adsorption du BM
760	C-OH	Augmentation
1022	P-O et C-O	Augmentation
1105	P-O-C et P=O	Augmentation
1204	C-O	Augmentation
1589	C=C	Augmentation
1703	C=O	Diminution
3220	OH	Augmentation

Le spectre Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) des LC2(AS) avant et après l'adsorption est présenté dans les Figure IV.3

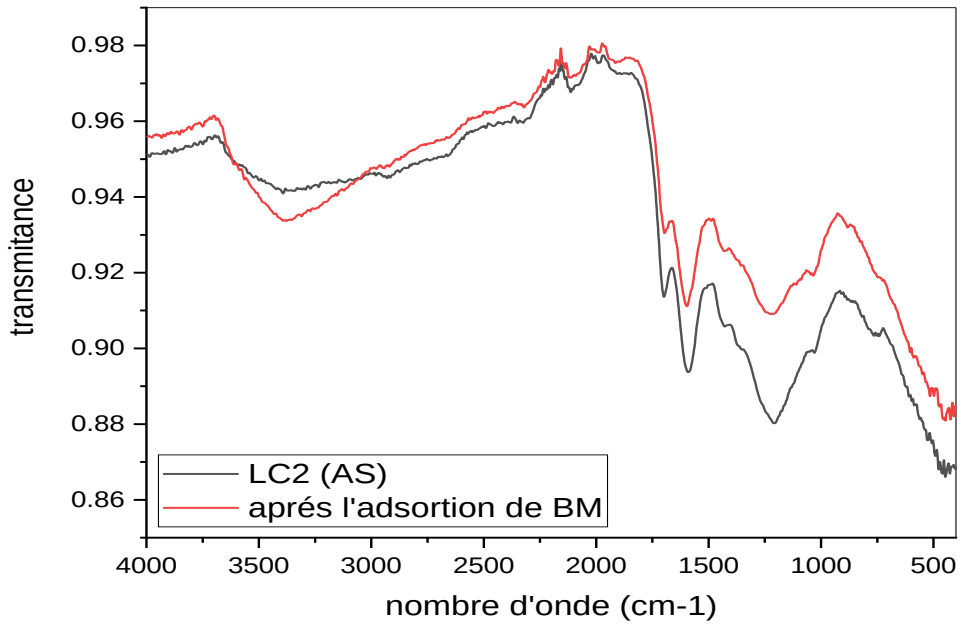


Figure IV.3. Le spectre FTIR de la LC2(AS) après l'adsorption de BM

Tableau IV.3 : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur LC2(AS) avant et après l'adsorption

La fréquence cm^{-1}	Groupements fonctionnels Avant l'adsorption	Après l'adsorption du BM
760	C-OH et C-O	Diminution
1204	C-O	Diminution
1589	C=C	Diminution
1703	C=O	Diminution
3220	OH	Augmentation

IV.2.2. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

La figure IV.3 montre l'évolution de ΔpH en fonction du pH_i. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe ΔpH= f (pH_i) et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où ΔpH est nulle ce qui représente le point de la charge nulle (pH_{pzc}).

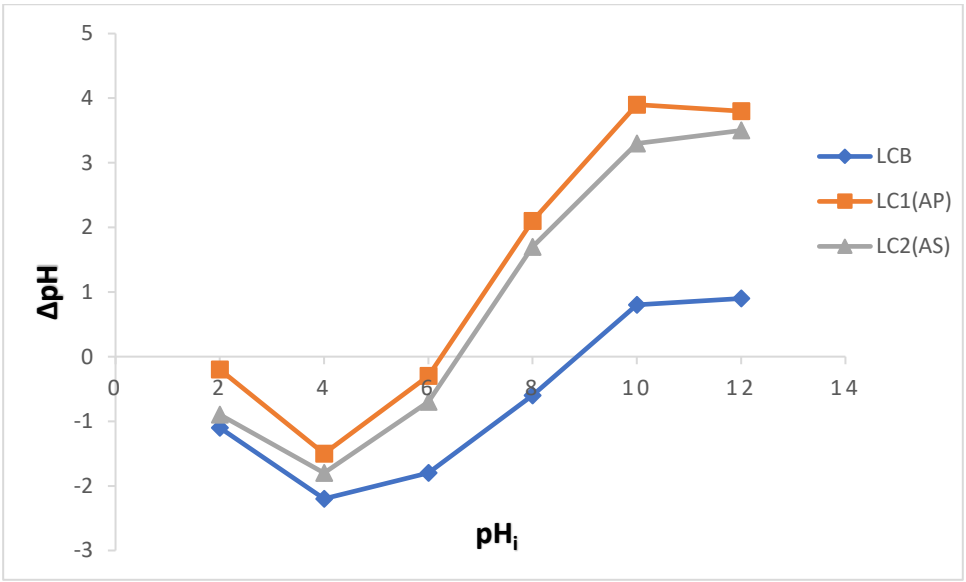


Figure IV.4. Détermination de pH_{Pzc} de LC1(AP) ; LC2(AS) et LCB.

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des x correspond au pH_{PZC} de notre matériau. D'après les figures (IV.3), la valeur du pH_{PZC} obtenue par cette étude est égale à 8.8 ; 6.4 et 6.5 respectivement pour LCB ; LC1(AP) et LC2(AS).

Le pH_{pzc} de la Luffa brute (LCB) égale 8.8, cela veut dire qu'à pH inférieure à 8.8 la surface est prédominante par les charges positives or à pH supérieur elle est chargée négativement cela se vérifie par d'autres travaux effectués auparavant.

IV.3. Courbe d'étalonnage

Les résultats de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés dans la figure IV.2.

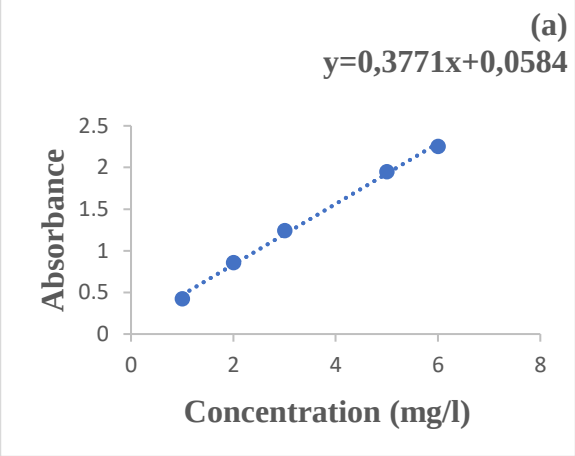


Figure IV.5. La Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène

IV.4. Etudes paramétriques

IV.4.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant sur la capacite d'adsorption a été étudié avec des conditions opératoire constante. La figure IV.4 représente les résultats sur l'effet de la masse sur l'adsorption du bleu de méthylène.

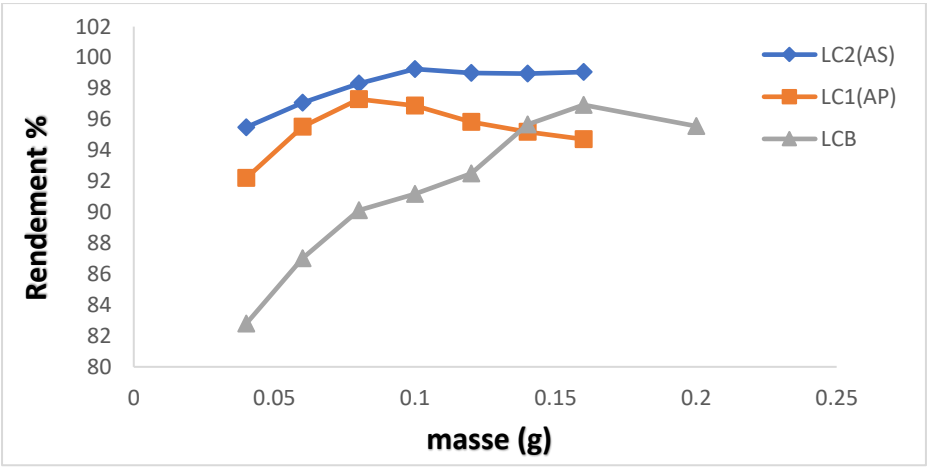


Figure IV.6. Influence de la masse sur l'adsorption du BM

Nous remarquons d'après la figure IV.4 une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduit augment. Pour une masse de 0.08g de LC1(AP) le rendement maximal atteint 97.30%, et pour une masse de 0.1g de LC2(AS) le rendement maximal atteint 99.25%, et un rendement maximal de 96.93% pour une masse de 0.16 g de LCB, et ces quantités ont été choisies pour les étapes suivantes de cette étude. La diminution de la quantité absorbée peut être expliquée par l'encombrement et la non-saturation des sites d'adsorption.

IV.4.2. Effet de la concentration initiales

L'effet des concentration initiales en colorants a été étudié. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.8.

- Masse de l'adsorbants : 0.08 g de LC1(AP) ; 0.1g de LC2(AS) et 0.16 de LCB

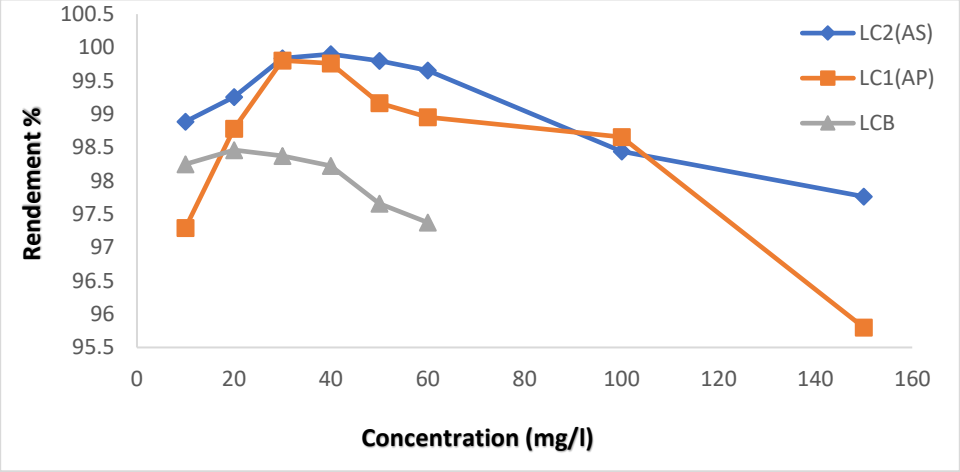


Figure IV.7. Influence de la concentration initiales sur l'adsorption du BM

D'après la figure IV.5, il ressort de ces résultats que le BM est plus fortement adsorbée à des concentration moyennes, et l'on obtient un rendement maximal de 99,80% pour une concentration initiale de 30 mg/l sur LC1(AP) et un rendement maximal de 99.90% pour une concentration initiale de 40 mg/l sur LC2(AS). Par ailleurs, on obtient un % maximum de 98.46% pour une concentration de 20 mg/l en utilisant la LCB.

IV.4.3. Effet de pH

L'effet du changement de pH sur la quantité adsorbé a été étudié en changeant le pH de 3 à 11. Les conditions opératoires sont comme suit :

- Masse de l'adsorbants : 0.08 g de LC1(AP) et 0.1g de LC2(AS)
- Concentration initiale en colorant de 30 mg/l pour AC1(AP) et de 40 mg/l de AC2(AS)

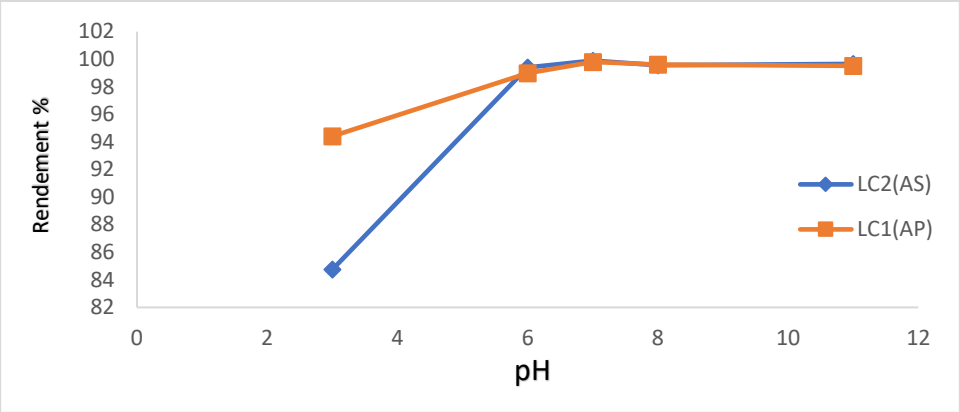


Figure IV.8. Influence de pH sur l'adsorption du BM

D'après la figure IV.6. Nous observons une augmentation significative du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée jusqu'à la valeur pH égal à 7 pour chacun des LC1(AP) et LC2(AS).

IV.4.4. L'effet de temps de contact

Les figures IV.7 ; IV.8 et IV.9 représentent les résultats de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène BM à des différentes concentrations sur les différents supports.

- Masse de l'adsorbants :0.08 g de LC1(AP) ;0.1g de LC2(AS).
- pH=7

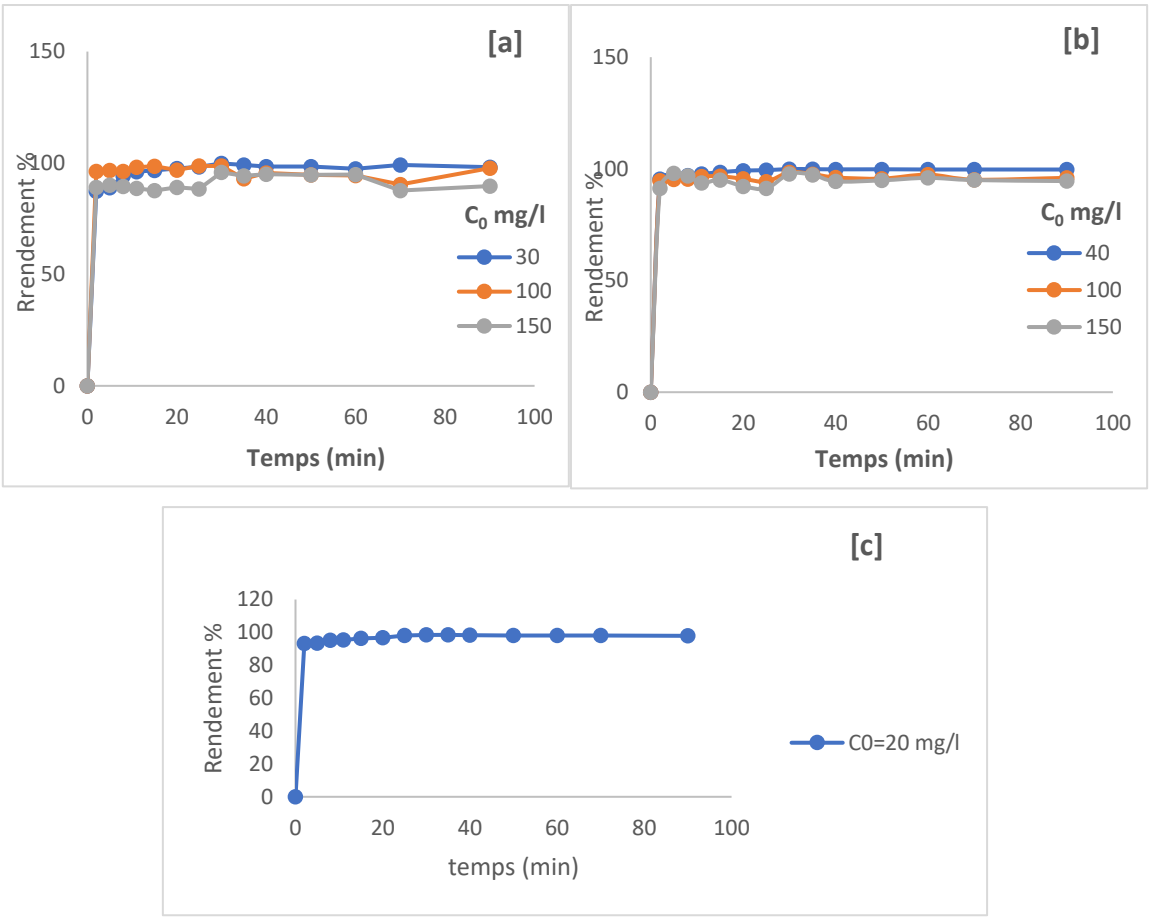


Figure IV.9. Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur LC1(AP) [a] ; LC2(AS) [b] et LCB [c].

Selon la figures IV.9, nous pouvons constater que les courbes sont constituées de deux parties :

- 1^{ére} partie : il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination de BM. Cela signifie qu'il y a une fixation de composé organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- 2^{éme} partie : on observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination de BM cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbat, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la pores interne de l'adsorbant.

IV.4.5. Effet de la température

L'effet des températures sur la capacité d'adsorption BM sur LC2(AS) a été étudié. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.10.

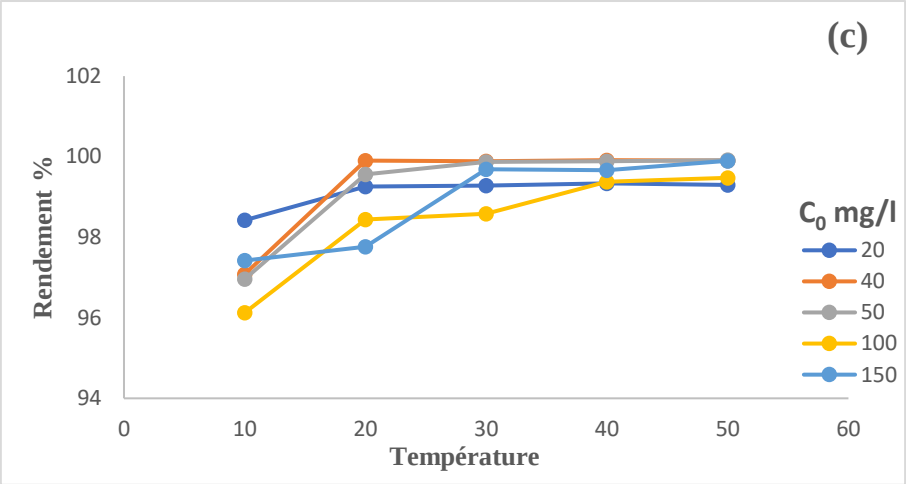


Figure IV.10. Influence de la température sur la capacité d'adsorption de BM sur LC2(AS)

D'après la figure IV.10, les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par l'augmentation de la température jusqu'à $55C^0$ pour le BM. Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des molécules et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon

IV.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, des modèles cinétiques sont considérés pour analyser les résultats expérimentaux, les modèles utilisés sont :

IV.5.1. Modèle de pseudo premier ordre

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \qquad \text{(eqIV.1)}$$

- Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).
- Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- K_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (L/min).

IV.5.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \qquad \text{(eqIV.2)}$$

Avec : K_2 : constante de vitesse (g/mg.min)..

Après l'interprétation des graphes ln (Q_e-Q_t) =f(t) pour le premier ordre et t/Q_t=f(t) pour le deuxième ordre on obtient les résultats présentés sur les tableaux (IV.4, 5 et 6) suivant :

Tableau IV.4. Constantes cinétiques d'adsorption de BM sur la LCB

LCB			Pseudo-ordre 1			Pseudo-ordre 2		
Colorants	**Concentration (mg/l)**	**Q_e (Exp)**	**Q_e (cal)**	**K_1 *10^-4**	**R^2**	**Q_e (cal)**	**K_2**	**R^2**
BM	**20**	2,461	0,10	-3.755	0.2797	2,457	2,846	1

Tableau IV.5. Constantes cinétiques d'adsorption de BM sur la LC1(AP)

LC1(AP)			Pseudo-ordre 1			Pseudo-ordre 2		
Colorants	**Concentration (mg/l)**	**Q_e (exp)**	**Q_e (cal)**	**K_1 *10^-4**	**R^2**	**Q_e (cal)**	**K_2**	**R^2**
BM	**30**	7,485	0,449	-2,82	0.5143	7,396	0,746	0.9999
	100	24,663	0,258	1,31	0.0394	23,64	-0,203	0.9978
	150	35,924	1,858	-0,94	0.0745	34,01	-0,125	0.9975

Tableau IV.6. Constantes cinétiques d'adsorption de BM pour les LC2(AS)

LC2(AS)			Pseudo-ordre 1			Pseudo-ordre 2		
Colorants	**Concentration (mg/l)**	**Q_e (exp)**	**Q_e (cal)**	**K_1 *10^-4**	**R^2**	**Q_e (cal)**	**K_2**	**R^2**
BM	**40**	7,992	0.219	-5,133	0.5965	7,993	1,009	1
	100	19.688	0.582	-0,611	0.0883	19,19	-0,904	0.9998
	150	29,329	0.932	-0,4	0.0167	28,49	17,6	0.9996

D'après ces résultats, on constate que la cinétique d'adsorption des colorants pour les différentes concentrations sur les adsorbants LCB ; LC1(AP) et LC2(AS) est obéit au modèle pseudo-deuxième ordre.

IV.6. Modélisations des isothermes d'adsorption

Nombreux sont les modèles théoriques développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans ce travail, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, les modèles les plus simples et les plus répandus.

IV.6.1. Application du modèle non linéaire de Langmuir

$$Qe = \frac{Q_m.K_l.C_e}{1+(K_l.C_e)} \qquad \text{(eqIV.3)}$$

Avec :

- Q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),
- Q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),
- C_e : concentration à l'équilibre (mg/1),
- K_L : constante relative à l'énergie d'adsorption.

IV.6.2. Application du modèle non linéaire de Freundlich

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \qquad \text{(eqIV.4)}$$

Avec :

- K_f, n : constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant).

Après l'interprétation des graphes Q_e en fonction de C_e on obtient les résultats qui sont regroupés dans les tableaux suivant :

Tableau IV.7. Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption de BM sur le LCB

	Langmuir			**Freundlich**		
Colorants	**Q_{max}**	**K_L**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**
BM	13,55016	0,73716	**0,99492**	5,55076	1,52177	**0,98529**

Tableau IV.8. Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption de BM sur la LC1(AP)

	Langmuir			Freundlich		
Colorants	**Q_{max}**	**K_L**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**
BM	43,04783	0,85778	**0,88833**	17,03424	2,36225	**0,88146**

Tableau IV.9. Principaux paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption de BM sur la LC2(AS)

	Langmuir			Freundlich		
Colorants	**Q_{max}**	**K_L**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**
BM	29,59567	2,43546	**0,83317**	17,36435	2,43899	**0,89259**

Au vu des valeurs obtenues des R^2, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM par le LCB, alors que le modèle de Freundlich est mieux adapté pour l'adsorption dans tous les colorants sur la LC2(AS). Et pour LC1(AP) le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM.

Cela suggère que l'adsorption de BM est une adsorption multicouche pour le modèle de Freundlich et monocouche pour le modèle de Langmuir.

IV.7. Thermodynamique d'adsorption

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamiques spécifiques au processus d'adsorption étudié : l'énergie libre (ΔG^0), L'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) à l'aide des équations suivantes :

$$\Delta G° = -RTlnK_d \qquad \text{(eqIV.5)}$$

$$K_d = \frac{Ci-Ce}{Ce} \qquad \text{(eqIV.6)}$$

Les constantes et les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) d'après les résultats obtenus à partir du tracé du graphe de ln K_d = f (1/T) sont regroupées dans le tableau suivant IV.7 :

Tableau IV.10. Représentation des paramètres thermodynamique sur la LC2(AS)

	C_i (mg/l)	ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2
				298 K	308 K	328 K	
BM	10	188,378	44,622	-10,928	-11,693	-14,746	0,833
	20	55,426	4,332	-12,014	-12,619	-12,883	0,9511
	30	105,537	15,350	-15,692	-16,371	-17,819	0,8396
	40	75,001	5,293	-16,838	-17,097	-18,360	0,2671
	50	221,343	51,210	-13,206	-16,790	-17,571	0,8139
	100	152,919	35,006	-10,097	-10,688	-13,198	0,8136

- Toutes les valeurs de l'énergie libre ΔG^0 sont des valeurs négatives pour chacun des BM ce qui prouve que le processus d'adsorption est spontané. De plus, les valeurs $\Delta G°$ diminuent avec l'augmentation de la température.
- La réaction d'adsorption du BM sur LC2(AS) est endothermique ($\Delta H^0 > 0$) avec les différentes concentrations initiales.
- L'entropie supérieure à zéro ($\Delta S > 0$) montrent que l'adsorption est accompagnée par un désordre du milieu et que les molécules de colorant adsorbées sur la surface du LC2(AS) sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

Conclusion générale

L'adsorption joue un rôle crucial dans le comportement des polluants organiques, influençant leur mobilité et leur disponibilité dans l'eau. C'est un facteur clé qui détermine comment les polluants sont répartis entre les phases solide, liquide et gazeuse de l'environnement.

Dans ce travail, l'élimination du bleu de méthylène BM par adsorption sur luffa carbonisé a été étudiée. Les deux types de luffa (LC1(AP) et LC2(AS)) et la luffa brute LCB ont été caractérisés par IR-TF. Les essais d'adsorption ont été réalisées en batch. L'efficacité de cette élimination a été évaluée grâce à l'étude des paramètres physicochimiques à savoir le pH, le temps de contact adsorbant-adsorbat, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de polluant ainsi que la température.

Les résultats de ces effets sont :

- Le rendement maximal atteint 97.30% pour une masse de 0.08g de LC1(AP), concentration initiale en BM de 30 mg/l et pH égal à 7.
- Le rendement maximal atteint 99.25%, pour une masse de 0.1g de LC2(AS), concentration initiale en BM de 40 mg/l et pH égal à 7
- Le rendement maximal atteint 96.93% pour une masse de 0.16 g de LCB et une concentration de 20 mg/l en BM.
- La température a favorisé l'énergie cinétique des molécules des colorants et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon.
- Deux modèles cinétiques ont été utilisés, le premier est celui de pseudo premier ordre et le deuxième est le modèle pseudo second ordre. Le model cinétique de pseudo second ordre est le plus adapté pour la modélisation l'adsorption.
- Les deux isothermes de Langmuir et de Freundlich adapté sur l'adsorption dans les systèmes mono constitués étudiés, pour lesquels les paramètres thermodynamiques : enthalpie, entropie et énergie de Gibbs ont été calculés.
- Les valeurs de l'énergie libre ΔG^0 sont des valeurs négatives pour chacun des BM, ce qui prouve que le processus d'adsorption est spontané. De plus, les valeurs $\Delta G°$ diminuent avec l'augmentation de la température.
- La réaction d'adsorption du BM sur LC2(AS) est endothermique ($\Delta H^0>0$) avec les différentes concentrations initiales
- L'entropie supérieure à zéro ($\Delta S > 0$) dans tous les colorants montrent que l'adsorption est accompagnée par un désordre du milieu et que les molécules de colorant adsorbées sur la

surface du LC2(AS) sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

On peut conclure que le charbon actif est une substance efficace dans l'adsorption de Bleu de Méthylène dissout dans les solutions aqueuses et on peut l'utiliser dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

Afin de compléter cette étude, nous proposons :

- La réalisation des essais sur des eaux usées réelles
- La régénération des adsorbants et optimisation du cycle de vie des matériaux

Annexes 01 : Flacon de Bleu de Méthylène Utilisé dans les Expériences d'Adsorption



