



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم : / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Synthèse d'un charbon actif issu du luffa pour l'adsorption de bleu
de méthylène**

Présenté par

1- Boutich Khaoula

2- Bouteldja Safia

Soutenu le 25/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	Driouch Aouatef	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Benalioua Bahia	MCB	Université de Mostaganem
Encadrante :	Benhouria Assia	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Remercîments

Nous tenons à remercier également le directeur de laboratoire de la valorisation des matériaux de l'université de Mostaganem Pr **A.**

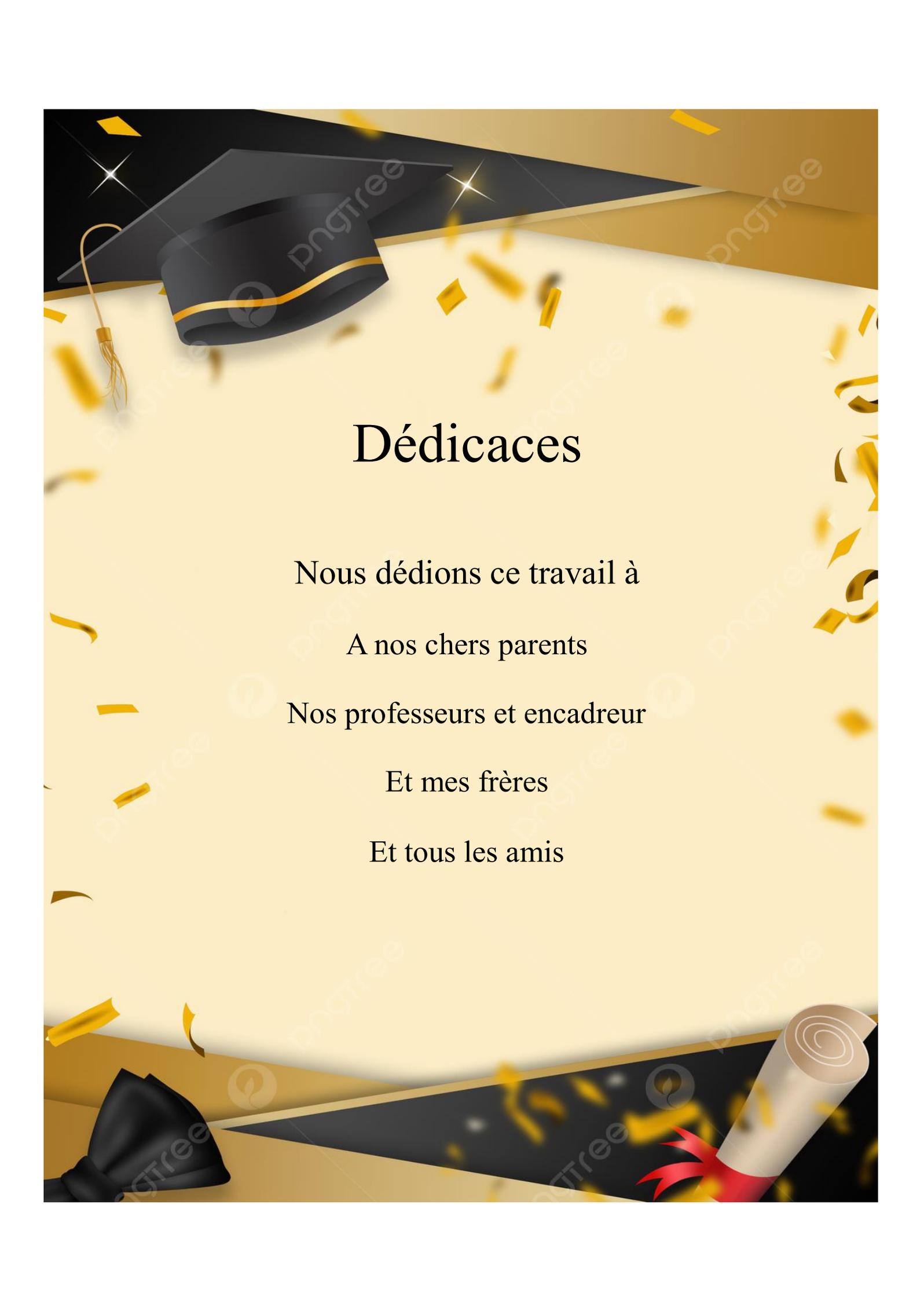
Bentouami de nous avoir accueilli dans son laboratoire

Nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur Dr. **Assia Benhouria**, nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux, pour son aide, les conseils avisés, pour sa supervision éclairée tout au long de la rédaction du mémoire, les encouragements prodiges, et surtout ses judicieux conseils,

Que nos profondes gratitudee soient adressées à la Présidente du jury, Mme Dr. **Driouch Aouatef** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider notre jury d'évaluation.

Nos remerciements à Dr. **Benalioua Bahia** qui a pris la peine d'examiner ce modeste travail.

Enfin nous associons nos remerciements à tous les ingénieurs et les techniciens des laboratoires de l'université de Mostaganem en particulier laboratoire de la valorisation des matériaux.



Dédicaces

Nous dédions ce travail à

A nos chers parents

Nos professeurs et encadreur

Et mes frères

Et tous les amis

Résumé

Ce travail vise à préparer du charbon actif à partir de la plante luffa cylindrique et sur la fabrication d'un composite de charbon actif/alginat de calcium, éliminer les colorants, en particulier le bleu de méthylène, et de déterminer le meilleur adsorbant dérivé de la plante luffa cylindrique. Le travail est divisé en deux parties principales : la première partie du travail de recherche présente les bases théoriques sur les colorants, leurs méthodes d'élimination, en mettant en avant l'adsorption, et présente également le Luffa cylindrique en tant que matériau potentiellement utile pour l'élimination des colorants. La deuxième partie fera l'objet d'un protocole expérimental pour étudier de l'élimination de colorant bleu de méthylène par différents adsorbants.

Mots clés : Adsorption, composite, alginat, charbon actif, bleu de méthylène, luffa cylindrique.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير الكربون المنشط من نبات اللوف الأسطواني ، وعلى تصنيع مركب الكربون / ألجينات الكالسيوم المنشط ، لإزالة الصبغات ، وخاصة الميثيلين الأزرق ، وتحديد أفضل المميزات المشتقة من نبات اللوف الأسطواني. ينقسم العمل إلى جزأين رئيسيين: الجزء الأول من العمل البحثي يقدم الأساس النظري للأصباغ ، وطرق إزالتها ، وتخليط الضوء على الادمصاص ، كما يقدم أسطواني لوف ك مادة مفيدة محتملة لإزالة الأصباغ. الجزء الثانية سيكون موضوع بروتوكول تجريبي لدراسة التخلص من صبغة الميثيلين الزرقاء بواسطة الادمصاصات المختلفة.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، مركب، ألجينات، كربون نشط ، ميثيلين أزرق، اللوف أسطواني.

Abstract

This work aims to prepare activated carbon from the cylindrical loofah plant and on the manufacture of an activated carbon/calcium alginate composite, to eliminate the dyes, in particular methylene blue, and to determine the best adsorbent derived from the cylindrical loofah plant. The work is divided into two main parts: the first part of the research work presents the theoretical basis on dyes, their removal methods, highlighting adsorption, and introduces Cylindrical Luffa as a potentially useful material for the removal of dyes. The second part will be the subject of an experimental protocol to study the elimination of methylene blue dye by different adsorbents.

Keywords: Adsorption, composite, alginate, activated carbon, methylene blue, cylindrical loofah

Liste des figures

Liste des figures

<u>Figure 1. 1. Structure du bleu de méthylène</u>	7
<u>Figure 1. 2. L'adsorption.</u>	9
<u>Figure 1. 4. Le charbon actif en grain.</u>	14
<u>Figure 1.5. Le charbon actif fibre.</u>	15
<u>Figure 1.6. Forme d'un charbon actif.</u>	15
<u>Figure 1.7. Photographie d'un réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a) Téflon et (b) autoclave.</u>	17
<u>Figure 1.8. L'alginate de sodium.</u>	18
<u>Figure 1.9. La courge éponge ou luffa.</u>	19
Figure 2. 1.Luffa après lavage.	22
Figure 2. 2. Luffa après hydrothermal.	22
Figure 2. 3.Activation de luffa (a) luffa naturel propre, (b) Luffa avec hydrothermal.	23
Figure 2. 4. Calcination de luffa avec hydrothermal.	23
Figure 2. 5. Calcination de luffa avec activation et lavage.	24
Figure 2. 6 . Calcination de luffa naturel.	24
Figure 2. 7. Les billes d'alginate de calcium avant et après séchage	25
Figure 2. 8. Les billes charbon actif /alginate de calcium.	25
Figure 2. 9.L'Essai de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants à une température ambiante (C=50ppm, V=20mL, m= 20mg, une vitesse de 300 rpm).	27
Figure 2. 10. Spectre UV-Visible du colorant bleu de méthylène étudié.....	28
Figure 2. 11. Etalonnage des solutions du colorant Bleu de méthylène par spectrophotométrie	28
Figure 2. 12. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène et le pourcentage d'activation par les différents adsorbants.	29
Figure 2. 13. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par LFNaOHCa, l'alginate de calcium et le composite LFNaOHCa/l'alginate de calcium.	31

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1. 1: pourcentage de pollution selon l'industrie [15].	5
Tableau 1. 2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.	7
Tableau 1. 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	7
Tableau 1. 4 : Caractéristique physico-chimique du Bleu de Méthylène.	8
Tableau 1. 5 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	10
Tableau 2. 1. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène et le pourcentage d'activation par les différents adsorbants.	29
Tableau 2. 2. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par LFNaOHCa, l'alginate de calcium et le composite LFNaOHCa/l'alginate de calcium.	30

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

SOMMAIRE

Chapitre 1 : Partie théorique

1.1	La pollution de l'eau	3
1.2	Les sources de pollution.....	3
1.2.1	Sources naturelles	3
1.2.2	Sources industrielles	3
1.2.2.1	Principales sources de pollutions des sols	3
1.2.3	Principales sources de pollutions atmosphériques.....	4
1.2.4	Sources agricoles	4
1.2.5	Sources urbaines et domestiques	4
1.2.5.1	Déchets urbains et ordures ménagères	4
1.2.5.2	Stations d'épuration	5
1.3	Types des polluants.....	5
1.4	Généralités sur les colorants.....	5
1.5	Bleu de Méthylène	7
1.6	Les procédés de la dépollution	8
1.6.1	L'adsorption	8
1.6.1.1	Les types d'adsorption	8
a.	Adsorption physique	8
b.	Adsorption chimique	8
1.6.1.2	Mécanisme d'adsorption	9
1.6.1.3	Les facteurs influençant l'adsorption.....	10
1.6.1.4	Les modèles d'adsorption.....	11
1.7	Le charbon actif.....	12
1.7.1	Activation	12
a)	Activation physique.....	12

b)	Activation chimique	12
1.7.2	Les différentes formes du charbon actif.....	12
1.7.2.1	Charbon actif en poudre (CAP) :	13
1.7.2.2	Charbon actif en grain (CAG) :.....	13
1.7.2.3	Charbon actif texture (Fibre)	13
1.7.3	Diamètre des pores et forme du charbon actif.....	14
1.7.4	Domaines d'utilisation des charbons actifs.....	15
1)	Filtration	15
2)	Chimie	15
3)	Industrie	15
4)	Médecine.....	15
1.8	La méthode d'hydrothermal	16
1.8.1	Définition	16
1.8.2	Principe	16
1.8.3	Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale.....	16
1.9	L'alginate de sodium.....	17
1.10	La Luffa cylindrique	18
1.10.1	Description de la plante.....	18
1.10.2	Propriétés physiques	18
1.10.3	Stabilité chimique de la Luffa	18
1.10.4	Caractérisation morphologique	19
1.10.5	Applications de Luffa Cylindrique	19
1.10.1	Utilisations	19

Chapitre 2 : Partie pratique

2.1	Matériels et méthodes	21
2.2.1	Matériels	21
2.2.2	Produits chimiques.....	21
2.2.3	Méthodes	22
2.2.3.1	Synthèse des différents charbons actif issus du Luffa.....	22
a.	Lavage du Luffa.....	22
b.	Séchage	22
c.	Hydrothermal de luffa (hydro carbonisation).....	22
d.	Activation avec NaOH	23
e.	La Carbonisation.....	23
2.2.3.2	Synthèse des billes d'alginate.....	24
a.	Les billes d'alginate de calcium	24
b.	Les billes composite charbon actif/alginate de calcium	25
2.2.3.3	Spectrophotométrie UV-visible.....	25
a)	Principe	25
2.2.3.4	Essais de l'adsorption du BM par les différents adsorbants.....	26
2.2.3.5	Détermination du rendement de l'activation	27
2.2	Résultats et discussions	27
2.2.1	Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du BM.....	27
	(Concentration en colorant 25 mg/L).....	28
2.2.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage	28
	à $\lambda_{\max}=664$ nm.	28
2.2.3	Le choix du meilleur adsorbant	29

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [1]. Face à cette situation, le recours à la réutilisation des eaux usées, essentiellement en agriculture, en tant que ressource non conventionnelle est inévitable [2].

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 [3]. 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 [4], 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) [5].

Pour traitement d'eaux usées il y a plusieurs méthodes comme la coagulation [6], la digestion aérobie ou anaérobie [7], le processus d'oxydation avancé [8], 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 [9].

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 [10]. Les charbons actifs sont des matériaux à base de carbone produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique.

Introduction générale

Les alginates sont des polysaccharides naturels qui sont produites par des algues brunes et, elles représentent de 10 à 45 % massique de matière sèche [11]. Leur biodisponibilité élevée et leur procédé d'extraction facile expliquent leur faible coût. Les alginates sont largement utilisés dans différentes applications en raison de leurs propriétés polyvalentes pouvant être contrôlées selon différents stimuli (concentration, température, pH, etc.). En solution aqueuse, les alginates sont généralement employés comme agents épaississants pour augmenter la viscosité du milieu [12]. En présence de cations (d'habitude divalent ou trivalent), ils peuvent produire un hydrogel selon un mécanisme de complexation. La transformation est connue sous la désignation "ion tropique gélification". Etant donné sa biocompatibilité, le Ca^{2+} est le plus utilisé et étudié comme agent gélifiant. L'alginate de calcium a été largement utilisée dans l'encapsulation du charbon activé, des nanotubes de carbone, des nanoparticules de titane et des nanoparticules magnétiques afin de produire différents adsorbants pour l'élimination des colorants, des pigments et des métaux des solutions aqueuses [9].

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser la Luffa Cylindrique [13], 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.

Notre mémoire de master se compose de deux chapitres :

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

Chapitre 1

Chapitre 1 : Partie théorique

1.1 La pollution de l'eau

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets des composés toxiques que l'homme libère dans l'écosystème, mais aussi les substances qui peuvent être vraiment dangereuses pour les organismes et exercent une influence perturbatrice sur l'environnement.

En d'autre terme la pollution est une modification défavorable du milieu naturel pouvant affecter l'homme directement ou a traverses des ressources agricoles, hydriques ou d'ordre biologique. Elle peut affecter aussi ou altérer le milieu physique et les possibilités récréatives dans la nature [14].

1.2 Les sources de pollution

1.2.1 Sources naturelles

Certains polluants atmosphériques ont une origine naturelle.il y a ceux qui sont dus aux activités volcaniques, aux embruns marins et aux feux. D'autres peuvent avoir une origine tellurique ou cosmique tel que les radionucléides. De même une fraction non négligeable de la pollution pétrolière est due aux suintements des gisements pétroliers près de la surface des sols des sédiments du fond des océans [15].

1.2.2 Sources industrielles

1.2.2.1 Principales sources de pollutions des sols

Cette pollution résulte de l'infiltration de substances polluantes (fuites ou épandage de produits chimiques, accidentels ou pas) ou de la présence d'anciens d'pots de déchets.

Les sources de contamination par les métaux sont multiples : les activités minières et la métallurgie. On les retrouve également dans les piles, les batteries, comme adjuvants dans les peintures, les colorants et l'essence, ainsi que dans les engrais phosphorés.

Différentes activités industrielles sont à l'origine de la contamination des sols sont présentés dans le tableau (1.1).

Tableau 1. 1 : Pourcentage de pollution selon l'industrie [15].

L'industrie	Le pourcentage de pollution (%)
Industrie chimique et pharmaceutique	16.9
Industrie des métaux	19.5
Traitement et élimination des déchets	15.6
Industrie du pétrole et du gaz naturel	12.6
Usines à gaz	12

1.2.3 Principales sources de pollutions atmosphériques

Il est habituel de distinguer trois grandes sources anthropiques d'émissions atmosphériques polluantes:

- La combustion, les combustibles sont pour l'essentiel convertis en produits gazeux rejetés dans l'atmosphère;
- La transformation de l'énergie chimique des combustibles en énergie mécanique (transports, production d'électricité...) constitue une importante source de pollution de l'atmosphère;
- Les pollutions industrielles liées aux rejets de toutes natures provenant des industries, des installations productrices d'énergie, des grands incinérateurs d'ordures ménagères [15,16].

1.2.4 Sources agricoles

Cette pollution est due à l'utilisation excessive d'engrais chimiques et de pesticides contenant des impuretés métalliques ajoutés comme adjuvants. A cela s'ajoute les amendements par les boues, des stations d'épuration, chargées des métaux. De même la contamination du sol par les médicaments utilisés chez les animaux de production est liée à l'apport par les déjections soit au pâturage, soit lors d'épandage [16].

1.2.5 Sources urbaines et domestiques

1.2.5.1 Déchets urbains et ordures ménagères

Les déchets urbains et les ordures ménagères représentent une source de contamination de l'environnement. Le traitement de ces déchets par incinération constitue une source de pollution atmosphérique si les incinérateurs ne sont pas équipés d'un système de traitement de fumée efficace et certains résidus, comme les mâchefers et les déchets ultimes, encombreront

les décharges, tandis que d'autres, comme les composts, sont susceptibles de contaminer les sols [17].

1.2.5.2 Stations d'épuration

La production des boues augmente avec le développement des stations d'épuration, et au niveau de ces stations, les polluants sont soit retenus dans les boues et le problème est leur utilisation en agriculture (amendement dans les sols cultivés) ou leur mise en décharge, ne soit pas ou pas suffisamment retenus et sont rejetés avec les effluents des stations d'épuration (cas des médicaments, les drogues et les nonylphénols) [17].

1.3 Types des polluants

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes les principaux polluants aquatiques sont :

1. Métaux lourds.
2. Produits pharmaceutiques.
3. Fluorure.
4. Arsenic.
5. Polluants émergents.
6. Les colorants.

1.4 Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [18].

Chapitre 1 : Partie théorique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le tableau (1.2).

Tableau 1. 2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

<i>λ longueur d'onde absorbée (Å)</i>	<i>Couleur observé (transmise)</i>
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

La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau (1.3). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [18].

Tableau 1. 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO or -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ or =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C	Groupes donneurs d'électrons

1.5 Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. En raison de sa taille, le célèbre colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des charbons actifs par des expériences d'adsorption. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [19].

Tableau 1. 4 : Caractéristique physico-chimique du Bleu de Méthylène.

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$
$\lambda \text{ max}$ (nm)	663

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2 (HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ [7].

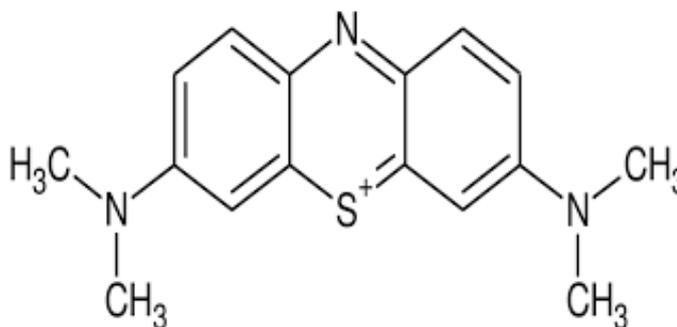


Figure 1. 1 Structure du bleu de méthylène

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2 (HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ [20].

1.6 Les procédés de la dépollution

1.6.1 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules peuvent s'accumuler à la surface d'un solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [21].

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 et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [22,24].

1.6.1.1 Les types d'adsorption

a. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [22]. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹ tous au plus.

Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut-être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [23,27].

b. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹) et par une

fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [25,28]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique [29].

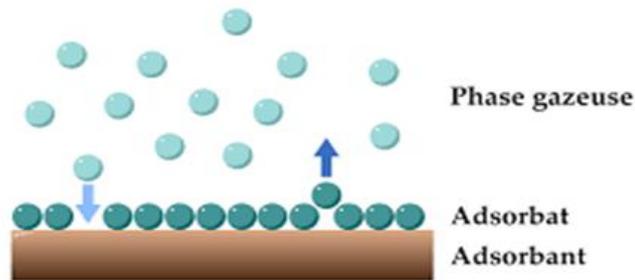


Figure 1. 2. L'adsorption.

Tableau 1. 5 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

1.6.1.2 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant C-à-dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes :

1. Diffusion des molécules d'adsorbat vers l'interface.
2. Transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Transfert des molécules d'adsorbats à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne).
4. Adsorption en surface.
5. Possibilité de diffusion des molécules d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
6. Dégagement de la chaleur due à l'exothermicité du processus.
7. Transfert d'énergie à travers le film et le liquide.

1.6.1.3 Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide.

Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle de solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [30].

a. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un de composant de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

b. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

c. pH

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

d. Concentration

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

e. La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

1.6.1.4 Les modèles d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [30].

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times v}{m} \dots\dots\dots (Eq 1.1)$$

Avec :

v : volume de la solution (L) ;

m : Masse d'adsorbant (g) ;

C_i : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

C_f : concentration finale de l'adsorbat (mg/L) [30].

1.7 Le charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...) [31-32]. Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [33].

1.7.1 Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume. Dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [33].

a) Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélanges, dans ce procédé sont : l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone.

Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de la réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau. Ceci conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [34].

b) Activation chimique

L'activation chimique se pratique directement sur la matière brute c'est un procédé qui met en jeu des agents très oxydants, tels que : l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4) ... favorisant la Déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans l'activation physique [35].

1.7.2 Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible en trois formes principales soit en Grain, Poudre ou fibre.

1.7.2.1 Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.



Figure 1.3.Le charbon actif poudre.

1.7.2.2 Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.



Figure 1. 3.Le charbon actif en grain.

1.7.2.3 Charbon actif texture (Fibre)

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit

des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse.



Figure 1.4. Le charbon actif fibre.

1.7.3 Diamètre des pores et forme du charbon actif

Le diamètre des pores du charbon actif dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. On distingue trois grandes catégories du charbon actif.

- Les micropores (parfois appelés nano pores, diamètre des pores est inférieure à 2 nm).
- Les mesopores (diamètre des pores est de l'ordre de 2 nm à 50 nm).
- Les macropores (diamètre des pores est supérieur à 50 nm).

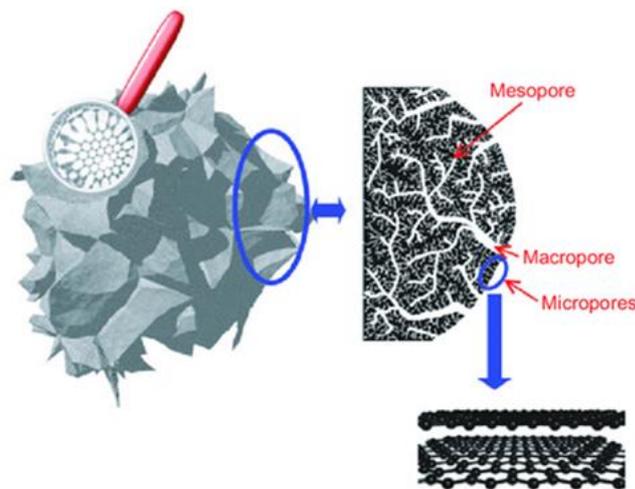


Figure 1.5. Forme d'un charbon actif.

1.7.4 Domaines d'utilisation des charbons actifs

1) Filtration

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20% du marché mondiale.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par exemple).
- Egalement utilisé pour filtre les polluants organiques.

2) Chimie

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc.).
- Décoloration du sucre.
- Décaféinassions du café.
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur le charbon actif.
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau.

3) Industrie

- Extraction de l'or de ses minerais.
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).

4) Médecine

- Traitement de l'intoxication alimentaire.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques.

1.8 La méthode d'hydrothermal

1.8.1 Définition

Le terme « hydrothermal » est dérivé des mots grecs « hydro » signifie eau et « thermo » signifie chaleur. Le mot « hydrothermal » a été proposé pour la première fois par le géologue britannique, Sir *Roderick Murchison* (1792 – 1871) pour décrire l'effet de l'eau sur la croûte

terrestre à des températures et pressions élevées, conduisant à la formation de différentes roches et minéraux [36].

1.8.2 Principe

La méthode consiste à chauffer les réactifs en présence d'eau dans un récipient fermé appelé autoclave. Pendant le chauffage, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition et la pression dépasse la pression atmosphérique ($T > 100\text{ °C}$, $P > 1\text{ atm}$) [36], pour faire fondre et recristalliser des substances relativement insolubles dans des conditions normales.

1.8.3 Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale

Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale, également connu sous les noms : bombes de fusion sous pression, réacteur de synthèse hydrothermale, réservoirs de digestion à haute température et sous pression. Il est largement utilisé pour synthétiser de nouveaux matériaux. Le réacteur se compose d'un cadre en acier inoxydable de haute qualité et d'une chambre intérieure en Téflon, durable, résistant à la chaleur (200 °C), à la pression (3 MPa) et à la corrosion.

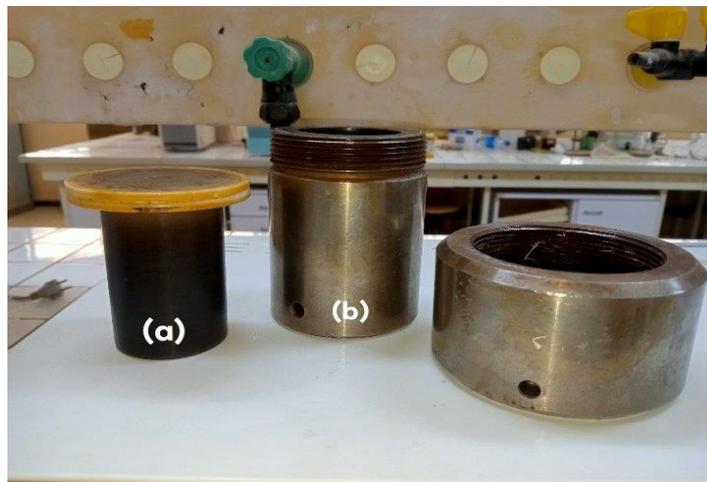


Figure 1.6. Photographie d'un réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a) Téflon et (b) autoclave.

1.9 L'alginate de sodium

L'alginate de sodium utilisé dans ce travail est fourni par R&M Chemicals, R&M Marketing Essex, UK, de formule chimique $C_6H_7O_6Na$, elle a été utilisée pour synthétiser les billes d'alginate de calcium et les différents composites à l'aide du chlorure de calcium qui est fourni par R&M Chemicals, R&M Marketing Essex, UK de formule chimique $CaCl_2$. L'alginate de sodium (ou polymannuronate sodique), est un polymère, c'est-à-dire, une longue molécule extraite d'algues brunes séchées (*Laminaria Macrocystis*), constituée par la répétition régulière d'unités appelées monomères (de formule brute $NaC_6H_7O_6$) reliées entre elles pour former une chaîne. Ces monomères étant des sucres, l'alginate est donc un polysaccharide (M # 240 000 g/mol) composé d'acide D-mannuroniques et L-glucuroniques. L'alginate de sodium se présente sous forme de poudre blanche à blanc crème, inodore et sans saveur, très soluble dans l'eau. L'alginate de sodium est donc une longue chaîne comportant beaucoup de charges négatives par la présence de groupements carboxyles dont la charge est contrebalancée par la charge positive de l'ion sodium Na^+ afin d'avoir une molécule neutre [9].

Le chlorure de calcium, est un sel de calcium. C'est un produit anhydre et il est recherché pour ses qualités exothermiques. Sa formule chimique est $CaCl_2$, Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. C'est un sel solide à la température ambiante, qui se comporte comme un sel d'halogénure typique, avec notamment une bonne conductivité électrique à l'état liquide et des liaisons chimiques ioniques. Souvent, il est utilisé comme réticulant de l'alginate [9].



Figure 1.7. L'alginate de sodium.

1.10 La Luffa cylindrique

La Luffa est une plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées. Il y a deux espèces principales de luffa cultivée : le luffa à angles ou gombo chinois (acutangulé de Luffa), fruit non-mûr avec des arêtes longitudinales consommé comme courge d'été et la courge lisse de luffa ou d'éponge (moulin d'égyptiaque de Luffa) parfois mangé comme légume, mais dont le fruit mûr est principalement employé pour faire des éponges pour des produits de beauté et le nettoyage de peau [37].

1.10.1 Description de la plante

La Luffa donne un fruit de forme cylindrique et légèrement anguleux, droit et recourbé et de taille très variable allant de 40-90cm de longueur et de 10-40cm de largeur. Initialement blanchâtre et légèrement pubescent, il devient vert et glabre au cours de sa croissance.



Figure 1.8. La courge éponge ou luffa.

1.10.2 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.

1.10.3 Stabilité chimique de la Luffa

- La Luffa à angles peut être stocké jusqu'à 2 à 10 semaines à 12°C.

1.10.4 Caractérisation morphologique

Un plant de luffa Cylindrique produit en moyenne 20 à 25 fruits dont le poids peut varier de 0,5 à 2,5kg. On en trouve aux formes très variées, cylindriques ou légèrement anguleuses, droites ou recourbées. Au début de sa croissance, le fruit peut être comestible mais à maturité il devient fibreux et spongieux en raison de la disparition de la pulpe, d'où son nom « d'éponge végétale » ou de « courge éponge ». Au stade final de sa maturation, il présente un opercule sur sa face axiale d'où tombe une petite graine noire lorsque le fruit sec est secoué. Un fruit moyen desséché pèse environ 40g [38].

1.10.5 Applications de Luffa Cylindrique

Des études récentes sur luffa cylindrique ont rapporté l'utilisation de ses fibres dans de nombreux domaines :

Étant donné que le fruit contient un groupe de composés phénoliques, flavonoïdes, acide oléanolique, acide ascorbique, a-tocophérol, caroténoïdes, chlorophylles, triterpénoïdes et protéines inactivant les ribosomes, ce qui le rend très efficace lorsqu'il est utilisé à des fins médicinales et il est particulièrement comestible quand il est mûr [39].

Le système vasculaire fibreux à l'intérieur du fruit, après séparation de la peau, de la chair et des graines, peut être utilisé comme éponge pour le bain, composant amortisseur, doublures insonorisantes, outils de nettoyage de l'éponge, matériau d'emballage, pour faire de l'artisanat, filtres dans les usines et dans le cadre de semelles de chaussures. Les fruits non mûrs sont utilisés comme légume, ce qui est bon pour le diabète. L'huile est également extraite des graines pour un usage industriel [40].

Les propriétés importantes des fibres de luffa telles que la régénération, la disponibilité, le faible coût, la non-toxicité pour les microbes ainsi que pour l'environnement, la technique de fonctionnement simple et la stabilité élevée pendant une longue période d'utilisation répétée, ont permis à cette matrice d'être utilisée avec succès dans le domaine de cosmétique.

1.10.6 Utilisations

Dans l'antiquité, on s'en servait aussi bien pour se laver que pour récuser les casseroles. Mais des recherches récentes ont permis de découvrir de nouveaux débouchés industriels pour le luffa. Par rapport au polystyrène, la Luffa cylindrique a un double avantage : elle est biodégradable, donc non polluante, on peut la comprimer et diviser par vingt sans volume.

Chapitre 1 : Partie théorique

- La consommation des courges d'éponge peut fournir quelques constituants antioxydants pour le corps humain.
- Les graines de Luffa contiennent 40% d'huile employée dans l'alimentation, dans la production du biodiesel et dans la formulation de produits cosmétiques pour ses propriétés réparatrices et nourrissantes. Elle pourvoit l'épiderme de lipides sans laisser de film gras en surface [41].
- L'éponge de Luffa a été employée comme milieu de culture pour cellule humaine.

Chapitre 2

Chapitre 2 : Partie pratique

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents protocoles de synthèse d'un charbon actif issu du Luffa ainsi que le protocole de synthèse des billes d'alginate, et des billes du composite. Ces adsorbants ont été testés par la technique d'adsorption en mode batch pour l'élimination d'un colorant cationique qui est le bleu de méthylène. Les adsorbants que nous avons étudiés dans ce chapitre sont au nombre de huit : six adsorbants issus du Luffa, les billes d'alginate et le composite.

2.1 Matériels et méthodes

2.2.1 Matériels

1. pH-mètre (pH mètre /OHAUS).
2. Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, barreau ...).
3. Agitateur magnétique(Heidolph).
4. Papier pH.
5. Etuve(memmert).
6. Four électrique (NABER).
7. Balance électrique (OHAUS).
8. Spectrophotomètre UV-Visible (JASCO).

2.2.2 Produits chimiques

1. Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH).
2. L'eau distillée.
3. Le bleu de méthylène (colorant cationique MERCK).
4. L'alginate de sodium utilisé dans ce travail est fourni par R&M Chemicals, R&M, Marketing Essex, UK, de formule chimique $C_6H_7O_6Na$.
5. Calcium chloride dihydrate ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) (BIOCHEM).

2.2.3 Méthodes

2.2.3.1 Synthèse des différents charbons actif issus du Luffa

a. Lavage du Luffa

Après avoir découpé grossièrement le Luffa en morceaux, ont les trempent dans l'eau distillée chaude pendant 15min suivi d'un rinçage pour enlever la poussière et les impuretés.



Figure 2. 1.Luffa après lavage.

b. Séchage

- Séchage dans l'étuve à température 105°C pendant 24h.

c. Hydrothermal de luffa (hydro carbonisation)

Dans le téflon autoclave on met 2 g de luffa et 70 mL de l'eau distillé, on le mettre dans l'étuve à 200°C pendant 5h. Après on filtre le luffa et on le sèche pendant 24 h à température (100±5°C) et stockées dans un flacon propre (figure2.2).

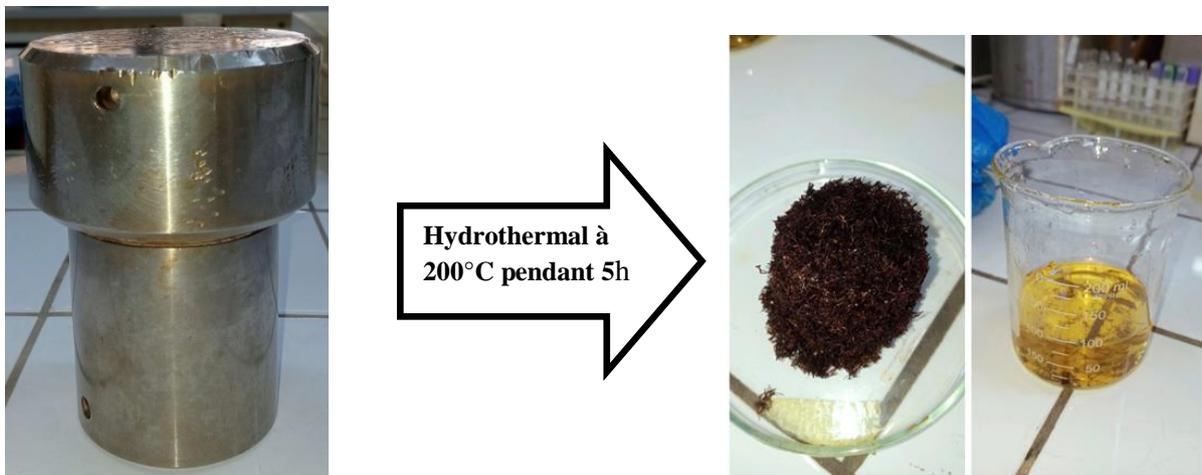


Figure 2. 2. Luffa après hydrothermal.

d. Activation avec NaOH

Dans deux béchers, mettez luffa naturel et luffa avec hydrothermal et l'hydroxyde de sodium avec un ratio massique (1 :1) (mêmes grammes de luffa et de NaOH), mettez de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle soit immergée. Mettez à température ambiante pendant 24 h et après sécher pendant 48h à température égale à $(100\pm 5^\circ\text{C})$.

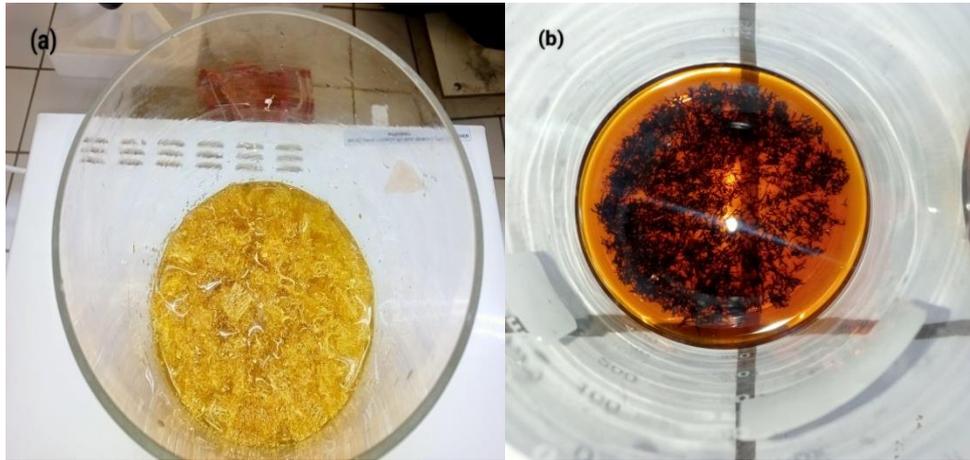


Figure 2. 3.Activation de luffa (a) luffa naturel propre, (b) Luffa avec hydrothermal.

Après séchage, les luffas activés par NaOH sont filtrés, laver plusieurs fois avec de l'eau distillé chaude jusqu'à ce que le pH soit neutre. Après lavage, on les sèche pendant 24 h à 105°C .

e. La Carbonisation

Le luffa naturel, le luffa avec hydro carbonisation et le luffa activé sont carbonisés à 300°C , 600°C et 300°C , respectivement, dans un four pendant 1h. La carbonisation est une opération consistant à chauffer intensément dans une enceinte fermée un corps inerte, afin de le décomposer ou de déclencher des réactions chimiques.

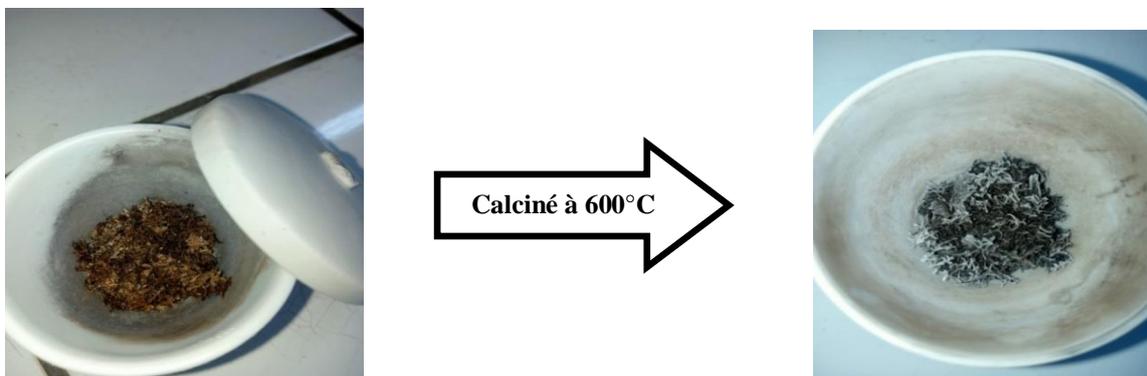


Figure 2. 4. Calcination de luffa avec hydrothermal.

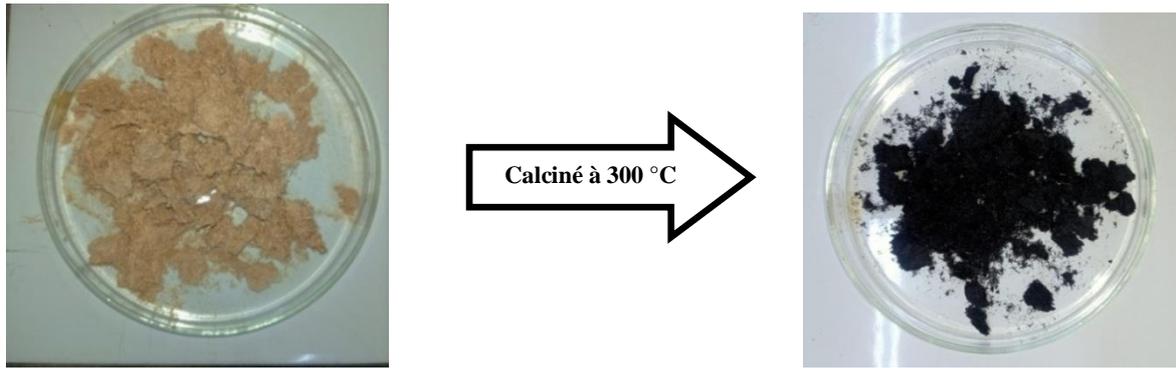


Figure 2. 5. Calcination de luffa avec activation et lavage.

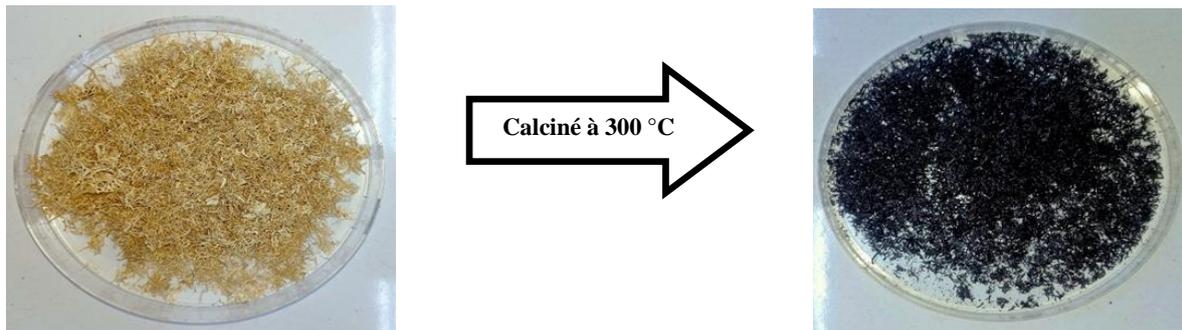


Figure 2. 6 . Calcination de luffa naturel.

2.2.3.2 Synthèse des billes d'alginate

a. Les billes d'alginate de calcium

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 2 g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau distillé sous agitation pendant 1 h jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène à 30°C. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

Pour la formation des billes, un mélange contenant l'alginate de sodium est introduit goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium CaCl_2 à 4% (4g de chlorure de calcium dans 100 mL d'eau distillé) sous agitation mécanique. Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24 h, durée largement suffisante pour une gélification complète. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation. Cette méthode conduit à la formation des billes de taille millimétrique ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés.

Après maturation, les billes sont filtrées, l'excès de chlorure de calcium a été éliminé par lavage plusieurs fois avec de l'eau distillé. Après lavage, les billes lavées ont été ensuite séchées pendant 48 h à température ambiante ($30 \pm 5^\circ\text{C}$) et stockées dans un flacon propre.

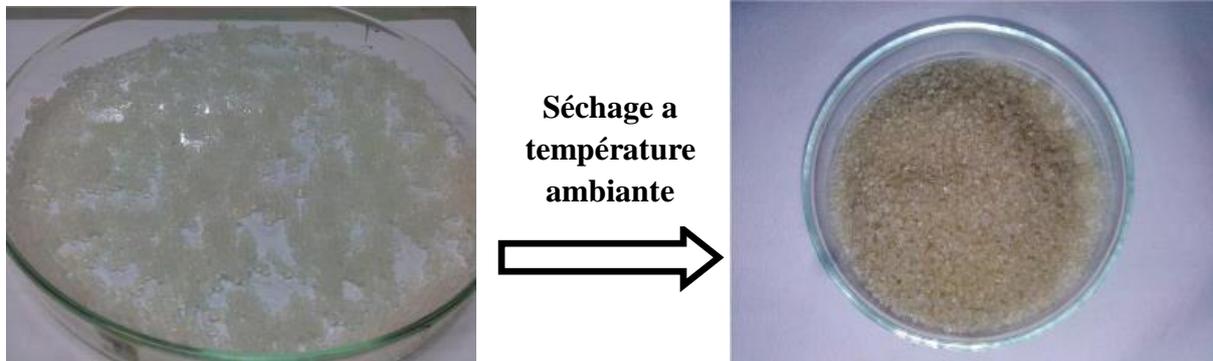


Figure 2. 7. Les billes d'alginate de calcium avant et après séchage

b. Les billes composite charbon actif/alginate de calcium

En versant 1 g d'alginate de sodium dans 50 mL d'eau distillé sous agitation pendant 1 h jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Une masse de charbon actif de 1g est ajoutée lentement dans le mélange homogène qui est maintenu sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange homogène charbon actif/alginate de calcium. En versant goutte à goutte ce mélange dans la solution de CaCl_2 . Les billes ont été ensuite séchées à température ambiante.

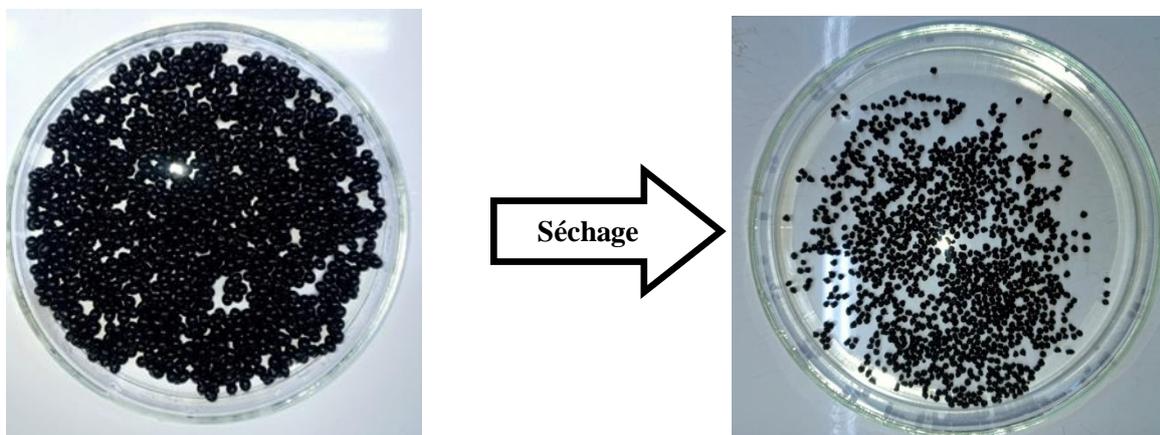


Figure 2. 8. Les billes charbon actif /alginate de calcium.

2.2.3.3 Spectrophotométrie UV-visible

a) Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200-800nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations des

colorants employés comme modèles de polluants organiques (le bleu de méthylène et l'acide bleu 29). Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation suivante :

$$A = -\ln 10 \left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots (Eq 2.1)$$

➤ I₀ est l'intensité du faisceau de référence et I l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer Lambert montré dans l'équation suivante :

$$A = \epsilon . l . C \dots\dots\dots (Eq 2.2)$$

ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément, et l (cm) la longueur d'onde traversée. La quantité $\epsilon.l$ est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde sélectionnées avant chaque série de mesure.

2.2.3.4 Essais de l'adsorption du BM par les différents adsorbants

L'étude de l'adsorption du colorant BM sur les huit matériaux définis dans la partie (2.2.3). Les concentrations initiales (C₀) et à l'équilibre (C_e) sont déterminées par un spectrophotomètre UV/Visible à 664 nm. Les résultats obtenus sont calculés par l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots (Eq 2.4)$$

Où

R est les rendements d'élimination en (%), C₀ et C_e sont les concentrations initiales et à l'équilibre, respectivement, en (mg/L).

Le pourcentage d'élimination du BM par les différents adsorbants a été étudié avec une concentration initiale de 50mg/L, un volume de 20 mL, une masse de 20mg, une vitesse de 300 rpm, pH neutre et à une température ambiante pendant 24 h (figure 2.9).

Les adsorbants étudiés sont :

- (a) : Luffa naturel noté (LFN) ;
- (b) : Hydrothermal de luffa noté (HyLF) ;
- (c) : Activation de luffa par NaOH noté (LFNaOH) ;

- (d) : Hydrothermal avec activation et carbonisation à 600°C de luffa noté (HyNaOHCaLF) ;
- (e): Luffa carbonisé à 300°C noté (LFCa);
- (f) : Luffa avec activation et carbonisation à 300°C noté (LFNaOHCa) ;
- (g) : Les billes d'alginate de calcium ;
- (h) : Le composite de LFNaOHCa/alginate de calcium ;

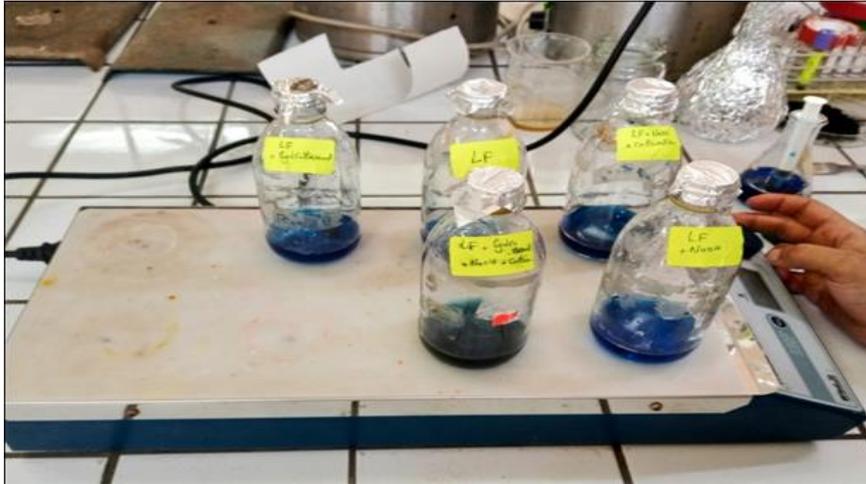


Figure 2. 9.L'Essai de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants à une température ambiante (C=50ppm, V=20mL, m= 20mg, une vitesse de 300 rpm).

2.2.3.5 Détermination du rendement de l'activation

Les rendements de l'activation de six (6) charbon actif ont été calculés par l'équation suivante :

$$Y (\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Eq 2.3})$$

Où

m_i : la masse initial avant traitement (mg).

m_f : la masse final après traitement (mg).

2.2 Résultats et discussions

2.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du BM

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (JASCO V-730), nous avons effectué un balayage sur un spectre allant de 400 jusqu'à 800 nm des solutions en colorant BM ; cela nous a permet de déterminer λ_{\max} du colorant qui est de 664 nm.

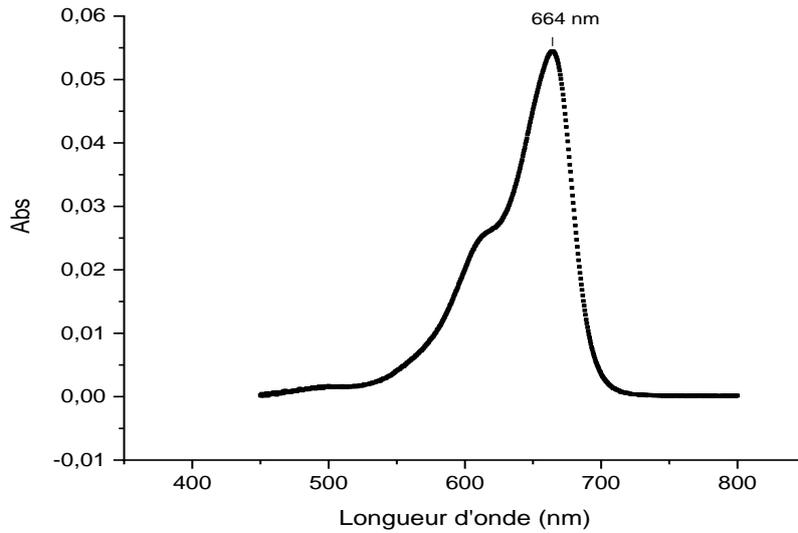


Figure 2. 10. Spectre UV-Visible du colorant bleu de méthylène étudié
 (Concentration en colorant 25 mg/L).

2.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène à $\lambda_{\max}=664$ nm est présentée sur la figure 2.11.

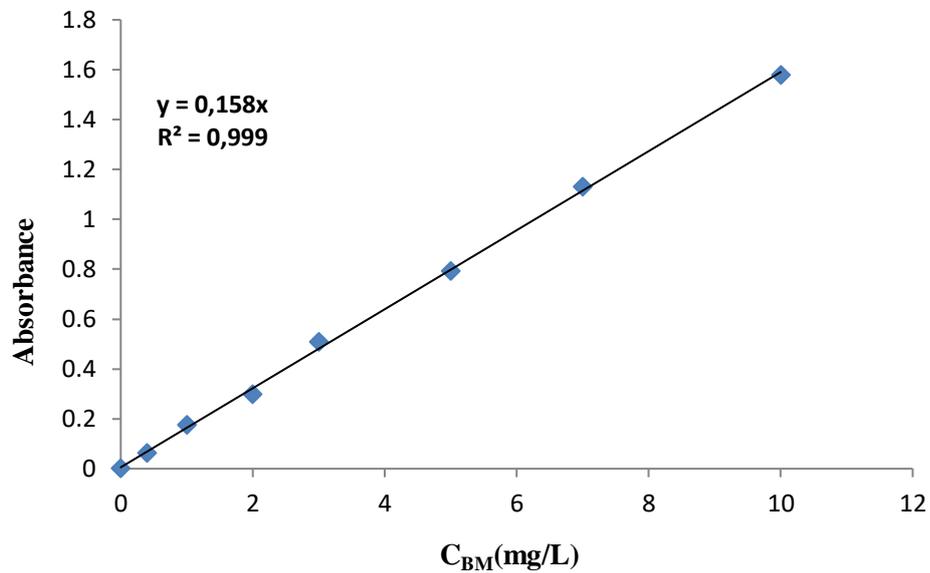


Figure 2. 11. Etalonnage des solutions du colorant Bleu de méthylène par spectrophotométrie
 à $\lambda_{\max}=664$ nm.

2.2.3 Le choix du meilleur adsorbant

Le choix du meilleur adsorbant pour l'encapsulation avec l'alginate a été évalué par deux paramètres : le rendement d'activation et le pourcentage d'élimination.

Le pourcentage d'élimination (R) et le pourcentage d'activation (Y) des différents adsorbants sont présentés dans le tableau 2.1 et la figure 2.12.

Tableau 2. 1. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène et le pourcentage d'activation par les différents adsorbants.

	Les adsorbants	R (%)	Y(%)
a	LFN	92.49	/
b	HyLF	70	36.8
c	LFNaOH	96	85.4
d	HyNaOHCaLF	96	10
e	LFCa	70	36.3
f	LFNaOHCa	71	95

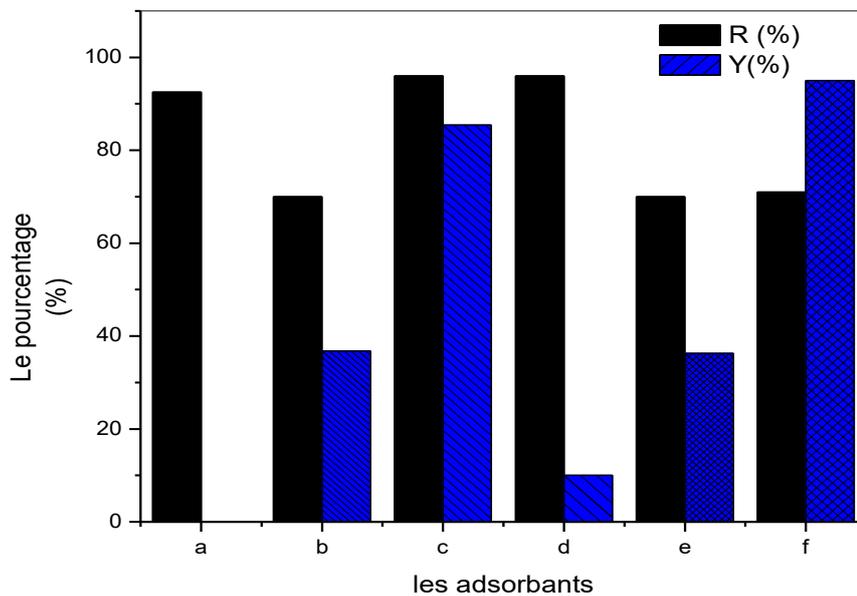


Figure 2. 12. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène et le pourcentage d'activation par les différents adsorbants.

On observe que le luffa naturel sans aucune modification (LFN) est un bon adsorbant pour l'élimination de BM avec un pourcentage d'élimination de 92.49 %. Une augmentation du pourcentage d'élimination pour les deux adsorbants LFNaOH et HyNaOHCaLF jusqu'à 96% ce qui signifie que l'activation chimique avec le NaOH, l'hydro carbonisation et la carbonisation ont un effet très important pour l'augmentation des tailles des pores et la surface spécifique comme mentionnées dans la littérature [42] mais le pourcentage d'activation pour l'adsorbant HyNaOHCaLF est très faible par rapport l'adsorbant LFNaOH. On observe une diminution du pourcentage d'élimination pour les adsorbants HyLF et LFCa ce qui signifie qu'uniquement l'activation thermique n'est pas suffisante et un rendement d'activation faible.

Il a été noté que les adsorbants LFN, LFNaOH et HyLF ont une forme difficile à encapsuler avec l'alginate.

Pour l'adsorbant LFNaOHCa le pourcentage d'élimination est de 71% et un pourcentage d'activation très important de 95%, en plus sa forme poudre qui facilite l'encapsulation avec l'alginate. Pour cela on choisit ces matériaux pour l'encapsulation avec l'alginate.

Le pourcentage d'élimination de l'alginate de calcium et du composite LFNaOHCa/alginate de calcium sont présentés dans le tableau 2.2 et la figure 2.13.

Tableau 2. 2. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par LFNaOHCa, l'alginate de calcium et le composite LFNaOHCa/l'alginate de calcium.

	Les adsorbants	R (%)
f	LFNaOHCa	71
g	Les billes d'alginate de calcium	36.82
h	Le composite de LFNaOHCa/alginate de calcium	72.9

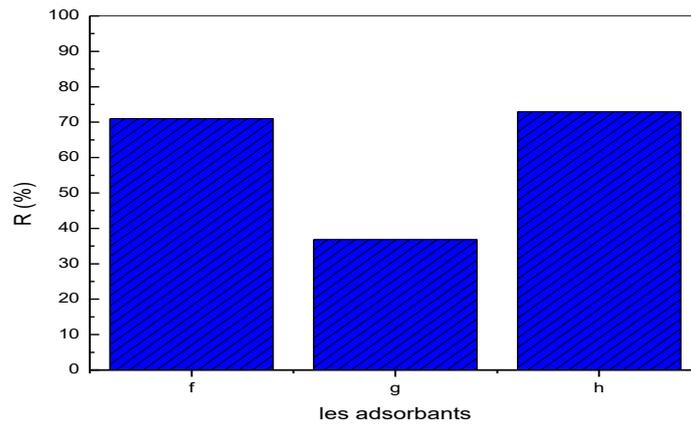


Figure 2. 13. Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par LFNaOHCa, l'alginate de calcium et le composite LFNaOHCa/l'alginate de calcium.

On observe un pourcentage d'élimination faible pour les billes d'alginate seule à cause de sa surface lisse et non poreuse [43]. Une augmentation importante du pourcentage d'élimination des billes de composite LFNaOHCa/alginate de calcium à cause de la multitude de cavités dues à la présence de la poudre du charbon LFNaOHCa dont la granulométrie [43].

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail est focalisé sur la préparation du charbon actif à partir de luffa cylindrique. En effet, le luffa a été modifié par imprégnation au NaOH (ratio massique 1 :1), hydro carbonisation à 200°C pendant 5h et calciné à différentes températures 300°C et 600 °C. Tous les adsorbants testés présentent une affinité importante avec le colorant bleu de méthylène. Parmi tous les adsorbants préparés, nous avons choisie de travailler avec ceux qui a un pourcentage d'élimination important, un pourcentage d'activation élevé et qui nous le permet d'encapsuler avec l'alginate. Le composite charbon actif/alginate de calcium a été testé aussi pour l'élimination de bleu de méthylène par le phénomène d'adsorption.

Notre étude nous a permet de tirer les informations suivantes :

- Le luffa sans et avec modification thermique et chimique est un bon adsorbant pour le bleu de méthylène.
- Tous les adsorbants préparés issus du Luffa adsorbent plus de 70% de BM.
- Le composite LFN_{NaOH}Ca/alginate de calcium a plusieurs avantages:
 - ❖ Efficace pour l'élimination de BM;
 - ❖ On peut l'utiliser dans les deux mode d'adsorption continue et discontinue;
 - ❖ Facile à régénérer.

Ce travail avoir de nombreuse perspective:

- ✓ Focaliser uniquement sur le matériau HyNaOHLF de luffa.
- ✓ Faire tous les expériences de l'adsorption en mode batch tel que la cinétique, l'effet de pH, l'effet de température et l'effet de la masse ... etc.
- ✓ Testé le composite dans l'adsorption en lit fixe.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] 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, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)).
- [2] Abouelouafa, M., El Halouani, H., Kharboua, M., & Berrichi, A. (2002). Caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux usées brutes de la ville d'Oujda: canal principal et Oued Bounaïm. *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, 22(3), 143-15.
- [3] Couraud, C., & Laming-Empeire, A. (1979). Les colorants. *Gallia Préhistoire*, 12(1), 153-170.
- [4] Boeglin, P. (1998). *Synthèse des nouveaux pigments et colorants hétérocycliques de structures triphenodioxazine, phtaloperinone et perimidophtalone* (Doctoral dissertation, Mulhouse).
- [5] Salah, N. H. S. H. (2012). *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie)).
- [6] Jackson, C. M., & Nemerson, Y. (1980). Blood coagulation. *Annual review of biochemistry*, 49(1), 765-811.
- [7] Liu, X. (2015). *Valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique par digestion anaérobie: prétraitement fongique aérobie* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [8] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
- [9] Benhouria, A. (2015). *Synthèses des composites smectites/biopolymères comme adsorbants des micropolluants* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas).
- [10] Ayrat, C. (2009). *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif* (Doctoral dissertation).
- [11] Sellimi, S., Younes, I., Ayed, H. B., Maalej, H., Montero, V., Rinaudo, M., ... & Nasri, M. (2015). Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1358-1367.
- [12] Bosscher, D., Van Caillie-Bertrand, M., & Deelstra, H. (2001). Effect of thickening agents, based on soluble dietary fiber, on the availability of calcium, iron, and zinc from infant formulas. *Nutrition*, 17(7-8), 614-618.

Références bibliographiques

- [13] Chen, Q., Shi, Q., Gorb, S. N., & Li, Z. (2014). A multiscale study on the structural and mechanical properties of the luffa sponge from *Luffa cylindrica* plant. *Journal of biomechanics*, 47(6), 1332-1339.
- [14] Guergour, S. (2018). Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro-fenton (Doctoral dissertation).
- [15] Amiard, J. C. (2011). Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Lavoisier.
- [16] Haguenoer 1, J. M. (2010). Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique? *Santé publique*, (3), 325-342.
- [17] A.Lydia, L-H.Hassiba,A-KH.Wassila(2019), Eléments d'écotoxicologie ,Office des publications universitaires .
- [18] Bouanimba, N., & Zouaghi, R. (2017). Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse.
- [19] BOUTARFIF, W. (2017). *Etude comparative de la capacité absorbante de noyaux d'olive et un charbon actif commercial* (Doctoral dissertation, Universitelaarbitebessitebessa).
- [20] Berdaoui, M., & Krea, M. (2021). Synthèse de Cr₂CTx et son application dans l'adsorption de bleu de méthylène.
- [21] Belazaizia, K., & Hazourli, A. (2018). Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux.
- [22] P. Duchaufour. *Pédologie, Sol, Végétation, Environnement*, Masson Ed, Paris, Milan, Barcelone, 1995, P 324.
- [23] D. Baize. « Guide des analyses courantes en pédologie, techniques et pratiques, revue et augmentée », 2^{ème} édition, Paris, 1988, P 266.
- [24] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, « Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies ». *Applied Clay Science* 42, 2009, P 583–590.
- [25] K. D. Belaid et S. Kacha. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois ». *Revue des sciences de l'eau* 24(2), 2011, P 131-144.
- [26] R. Ahmad, R. Kumar. « Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon ». *Appl. Surf. Sci.* 257, 2010, P 1628-1633.
- [27] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. « Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse ». *Ind. CropsProd.* 42, 2013, P 41-49.

Références bibliographiques

- [28] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse et A.Yaacoubi, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Revue des Sciences de l'Eau*. Vol 23(4), 2010, P 375-388.
- [29] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al. « Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics ». *Water Resources and Industry* 9, 2015, P 16–29.
- [30] CHELMOUH, D., MEBREK, F., & CHERIFI, H. (2016). Etude de l'adsorption compétitive des composés organiques.
- [31] Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2004). Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42(7), 1367-1370.
- [32] Zhang, K., Cheung, W. H., & Valix, M. (2005). Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*, 60(8), 1129-1140.
- [33] Valix, M., Cheung, W. H., & McKay, G. (2006). Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 22(10), 4574-4582.
- [34] Slasli, M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
- [35] BOUTARFIF, W. (2017). Etude comparative de la capacité absorbante de noyaux d'olive et un charbon actif commercial (Doctoral dissertation, Université laarbitebessitebessa).
- [36] Chibane, Y. A., Bencharif, C., & Benzitouni, S. (2020). Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO.
- [37] Ellington, T. L., & Wehner, T. C. (1996). Post-harvest Treatments for Producing Sponges from Immature Fruits of Luffa Gourd. REPORT-CUCURBIT GENETICS COOPERATIVE, 19, 85-86.
- [39] Badaoui, H., Slimani, A., & MANA, S. (2022). Contribution à l'utilisation de la Luffa Cylindrica dans la rétention de l'Oxytétracycline (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).
- [40] Aloui, A., Zertal, A., & Bendjeffal, H. (2021). *Biosorption de produits pharmaceutiques par les Fibres de Luffa Cylindrica en milieu aqueux. Application de la forme linéaire de l'isotherme de RedlichPeterson et optimisation par le plan factoriel complet* (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).
- [41] Elemo, G. N., Elemo, B. O., & Erukainure, O. L. (2011). Activities of some enzymes, enzyme inhibitors and antinutritional factors from the seeds of sponge gourd (*Luffa aegyptiaca* M.). *African Journal of Biochemistry Research*, 5(3), 86-89.

Références bibliographiques

- [42] Islam, M. A., Sabar, S., Benhouria, A., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 96-104.
- [43] Benhouria, A., Islam, M. A., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., & Hameed, B. H. (2015). Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical engineering journal*, 270, 621-630.