

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1**



**FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de  
**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Option : Technologies des matériaux**  
Par

**Souad BOUMAD**

**THEME**

**VALORISATION DE LA LUFFA BRUTE ET MODIFIÉE DANS LA  
RÉTENTION DES COLORANTS ORGANIQUES**

**Encadré par :**

**Pr. N. BOUCHENAFSA-SAIB**

**Dr. B. CHEKNANE**

Devant les membres du Jury :

Mr D. TOUIL

Professeur. U de Blida 1

président

M<sup>me</sup> Z.CHEMAT

Maitre de conférence A. U de Blida 1

Examinatrice

Mr D. TABET

Maitre-assistant. U de Blida 1

Examineur

**Blida.Septembre 2015**

# DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail :*

*À Mes très chers parents, les êtres les plus chers dans ma vie, sans qui je ne serais ce que je suis aujourd'hui, leur encouragement et leurs sacrifices étaient le seul motivant durant mon cursus. Je ne pourrais jamais vous remercier comme vous le méritez. Je prie Dieu le tout puissant de vous garder auprès de nous et de vous donner la santé et la force pour terminer jusqu'au bout.*

*À mes chers frères: Karim, Djalloule, Djamal et Mouhamed*

*À mes chères sœurs: Wassila, Aicha, Fatiha et Toma*

*À mes chères amis: Abdelleh.O, Ishak, Toufik, Meriem, Amina, Lamia Iméne, Widad, Nina, Rahma, Abdellah.N, Yacine, Zaki, Narimene et Halla*

*À tous la promotion « TM », « GC », et « EDD » 2014-2015*

*À tous ceux qui me sont très chers, qui m'ont été d'un grand apport et que je ne saurais jamais oublier.*

# SOZIAD

## *REMERCIEMENTS*

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu Tout- Puissant, pour m'avoir donné la force et la patience.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à *Madame N. BOUCHENAF A-SAIB*, Professeur à l'université Blida 1 pour avoir dirigé ce mémoire. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'elle m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur *B. CHEKNANE* maitre de conférence A à l'université Blida 1 et co-promoteur pour son aide, ses discussions enrichissantes, ses orientations et ses encouragements.

Qu'il me soit permis de remercier *Mr. A. AOUBED* professeur à l'université Blida 1, *Mr S. HANINI* professeur à l'université de Médéa, *Mr BENAMAR* professeur à l'université Blida 1, *Mr A. OTHMAN* et *M<sup>lle</sup> N. KABOUYA*, pour leur aide, leur gentillesse et leur bon encouragement, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profonde gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de m'honorer de leurs présence pour juger ce travail.

Que tous mes professeurs soient remerciés pour la formation qu'ils m'ont prodiguée durant ces deux années de spécialité. Je tiens également à remercier toute la famille, techniciens et administrateurs, du département de Génies des procédés.

Enfin, je ne serais assez reconnaissante envers ceux qui m'ont soutenu moralement et matériellement de près ou de loin afin de mener à terme ce travail.

*MERCI*

## ملخص

ان استعمال الألياف اللينوسيلولوزيكية من اجل إزالة الملوثات العضوية من البيئة المائية تلقت مصداقية كبيرة في الآونة الأخيرة. الهدف من هذا العمل هو تثمين مادة نباتية لينوسيلولوزيكية (الوف الأسطواني) من اجل تثبيت ملون الملاكيت الأخضر و الرودامين-ب. في الخطوة الأولى، تمت المعالجة الفيزيوكيميائية للوف لتحسين كفاءة سطحه خاصة في الامتزاز. عدة تقنيات استعملت لتحديد خصائصه مثل التحليل الكتلي و التحليل بواسطة MEB و FTIR الأشعة الحمراء حيث أظهرت النتائج ان المعالجة غيرت من حموضة ونسيج اللوف. في الخطوة الثانية، تمت دراسة الامتزاز على اللوف بالوضع الثابت و كذا تأثير كل من وقت الاتصال، كتلة اللوف النباتي و درجة الحموضة الأولية للمحلول. أسفرت النتائج المتحصل عليها عن قدرة امتزاز 97 بالمئة للملاكيت الاخضر و 35 بالمئة للرودامين-ب على التوالي لأجل تركيز 100 مغ/ل و 9 كدرجة حموضة قصوى.

**الكلمات المفتاحية:** اللوف الأسطواني، VM, Rh-B، امتزاز الوضع الثابت، معالجة السطح، ايزوترم الامتزاز.

## Résumé

L'objectif de ce travail consiste à valoriser un matériau végétal linocellulosique (*Luffa Cylindrica*) pour la rétention du Vert Malachite (VM) et Rhodamine-B (Rh-B). Dans la première étape, un prétraitement physico-chimique de la Luffa a été effectué pour améliorer les performances de sa surface vis-à-vis de l'adsorption. Différentes techniques sont exploitées pour caractériser ce type d'adsorbant telles que : le titrage de masse, l'analyse par FTIR et MEB. Ces techniques ont montré que le traitement modifie l'acidité et la texture du biomatériau par l'ouverture de sa porosité. Dans la deuxième étape, l'adsorption en mode batch de VM et Rh-B sur la fibre de *Luffa cylindrica* a été étudiée en variant les conditions opératoires suivantes : le temps de contact, la masse de la fibre végétale et le pH. Les différents résultats obtenus ont montré que le rendement d'élimination de 97 % et 35 % respectivement pour le VM et la Rh-B a été atteint pour une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> à pH optimal de 9.

**Mot clés:** *Luffa Cylindrica*, VM, Rh-B, adsorption statique, modification de surface isotherme d'adsorption.

## **Abstract**

The objective of this present work consists in developing a vegetable linocellulosic material (*Luffa Cylindrica*) for the retention of Malachite Green (VM) and Rhodamine-B (Rh-B). In the first stage, a physicochemical pretreatment of *Luffa* was carried out to improve the performances of its surface on adsorption. Various techniques are exploited to characterize this type of adsorbent such as: the titration of mass, the analysis by *FTIR* and *MEB*. These techniques showed that the treatment modifies the acidity and the texture of the biomaterial by the opening of its porosity. In the second stage, adsorption in batch mode of VM and Rh-B on fiber of *Luffa cylindrica* was studied by varying the following operating conditions: the time of contact, mass of vegetable fiber and the pH. An adsorption capacity of 97% and 35% respectively for VM and Rh-B was reached for a concentration of  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  with optimal pH of 9.

**Key words:** *Luffa Cylindrica*, MG, Rh-B, static adsorption, surface modification, adsorption isotherm.

### CONCLUSION

L'objectif principal de ce présent travail étant d'abord de caractériser et valoriser un biomatériau linocellulosique « *Luffa cylindrica* ». Par la suite, mettre en évidence l'effet de différentes modifications de sa surface sur la dépollution des eaux contaminée par les colorants organiques. Afin de montrer l'efficacité de la *Luffa cylindrica*, nous avons utilisé un colorant cationique (Vert Malachite) et zwitterionique (Rhodamine-B) couramment détectés dans les effluents industriels surtout celle des textiles.

Le dosage de Boehm nous a permis d'avoir un accès au nombre total des sites acides et basiques de surface. La modification des fibres de Luffa à un effet sur ses propriétés acido-basiques et sa structure chimique. Un traitement oxydant à l'acide nitrique améliore l'acidité de sa surface soit 1150 meq/100g. Par contre un traitement avec la base neutralise certains sites acides oxydants déjà existants en mettant en évidence le nombre des sites basiques soit 1250 meq/100g.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet de voir la morphologie de la surface de la Luffa brute et modifiée ainsi que l'effet de la modification sur la taille des macropores.

Les spectres de l'analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) montrent les différents groupes fonctionnels de la surface en remarquant une déformation ou élimination de certaines fonctions dépendant du traitement effectué.

L'étude de la cinétique d'adsorption sur les différents type de la *Luffa cylindrica* (FLB), (FL+KOH), (FL+NaOH), (FL+HNO<sub>3</sub>) et (FL+AA) a montré que les fibres qui ont subi un traitement alcalin (FL+NaOH) présentent la meilleure efficacité pour l'élimination des polluants en particulier le Vert Malachite qui montre plus d'affinité. Cette étude a aussi permis d'aboutir au classement des performances de Luffa comme suit :

$$(FL+NaOH) > (FL+KOH) > (FL+HNO_3) > \text{et} (FL+AA) > (FLB).$$

Arrivés à ce stade, nous pouvons prétendre que l'adsorption en batch sur les fibres de la *Luffa cylindrica* est efficace dans les conditions suivantes: une concentration de 100mg.L<sup>-1</sup> ; une température de 27°C; un rapport de 0.1g d'adsorbant/100ml de la

## Conclusion

---

solution ;  $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 6$  pour le Rh-B et  $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 9$  et  $10$  pour le VM et ont permis d'aboutir au meilleur rendement d'adsorption :

- Sur la (FL+KOH) : VM (97.03%) à  $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 9$  et du Rh-B (35.39%).
- Sur la (FL+NaOH) : VM (99.46%) à  $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 10$  et du Rh-B (34.41%).

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- ✓ Analyses physico-chimiques plus approfondies de la surface telles que : la spectroscopie des photons électrons (XPS), et la mesure de la surface spécifique (BET).
- ✓ Étude de l'effet de certains paramètres pouvant influencer sur le phénomène d'adsorption tels que : la granulométrie, la température, la vitesse d'agitation, la compétition avec d'autres polluants en solution, la comparaison avec d'autres adsorbants.
- ✓ Amélioration du rendement d'adsorption de la Rhodamine-B en faisant varier certains paramètres telle que la température.
- ✓ Préparation de charbon actif à partir de la *Luffa cylindrica* et son test dans la dépollution.

## LISTE DES SYMBOLS ET ABREVIATION

### 1- LES SYMBOLES

$C_o$  : concentration initiale de l'adsorbat en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_a$  : quantité d'acide ajoutée en ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$C_b$  : quantité de base ajoutée en ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$C_e$  : quantité d'adsorbat restant en solution en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_i$  : concentration des solutions aqueuses de 1 à i en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_t$  : concentration résiduelle à un temps t en ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

H : teneur en eau en (%).

$K_1$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K_2$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$K_f$  : constantes de Freundlich, indicatifs de la capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$K_l$  : constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption.

$Q_e$  : quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant à l'équilibre en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_{\text{max}}$  : capacité maximale d'adsorption en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_t$  : quantité du colorant adsorbée en un temps t en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

R : rendement d'élimination en (%).

$R^2$  : coefficient de corrélation.

$T^\circ$  : température en ( $^\circ\text{C}$ ).

V : volume apparent de l'échantillon ( $\text{cm}^3$ ).

m : masse d'adsorbant en (g).

$m_1$  : masse des fibres de la Luffa humides en (g).

$m_2$  : masse des fibres de la Luffa séchées en (g).

$n$  : constantes de Freundlich, relative à l'affinité.

$q$  : charge de surface en ( $\text{mol.g}^{-1}$ ).

$t$  : temps en minute (min).

$\Phi$  : diamètres des pores en ( $\mu\text{m}$ ).

$\rho$  : masse volumique apparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

$\lambda_{\text{max}}$  : Longueur d'onde au maximum d'absorption en (nm).

## 2- LES ABBREVIATION

CNTs : nanotubes de carbone.

FLB : fibre de la Luffa brute.

FL+AA : fibre de la Luffa traitée par l'acide acrylique.

FL+HNO<sub>3</sub> : fibre de la Luffa traitée par l'acide nitrique.

FL+KOH : fibre de la Luffa traitée par l'hydroxyde de potassium.

FL+NaOH : fibre de la Luffa traitée par l'hydroxyde de sodium.

LDPE : low density polyethylene.

MEB : microscopie électronique à balayage.

MWCNTs : nanotubes de carbones multi-murs.

NR: caoutchouc normal.

PLLA: poly-L-lactide.

PZC: point de charge nulle.

RGD : arginine-glycine- acide aspartiques.

Rh-B : Rhodamine-B.

SWCNTs : nanotubes de carbone murs-simple.

VM : Vert Malachite.

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE II

Figure II.1. <i>Luffa cylindrica</i> , (a) jeune fruit, (b) fruit mature et sec.....	08
Figure II.2. <i>Luffa cylindrica</i> (a), grains de la <i>Luffa cylindrica</i> (b).....	09
Figure II.3. Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de <i>Luffa</i> .....	10
Figure II.4. Fruit et grain de <i>Luffa Operculata</i> Cogn.....	12
Figure II.5. Fruit de <i>Luffa Echinata</i> Roxb.....	12
Figure II.6. Structure de cellulose.....	15
Figure II.7. Structure de l'hémicellulose.....	16
Figure II.8. Structure de la lignine.....	16

### CHAPITRE IV

Figure IV.1. <i>Luffa</i> après séchage.....	21
Figure IV.2. Dispositif du traitement (1), du lavage (2).....	22
Figure IV.3. Morceaux découpée de la <i>Luffa</i> .....	23
Figure IV.4. Microscopie électronique à balayage QUANTA 650.....	26
Figure IV.5. Structure du Rhodamine B (RhB).....	26
Figure IV.6. Structure du vert malachite.....	27

### CHAPITRE V

Figure V.1. Effet du traitement acido-basique sur le nombre des sites basiques total de la surface de différent types de <i>Luffa</i> .....	32
---	----

Figure V.2. Effet du traitement acido-basique sur le nombre des sites acides total de la surface de différents types de Luffa.....	33
Figure V.3. Spectres FTIR des différents types de Luffa : FLB (a), FL+HNO <sub>3</sub> (b), FL+KOH (c), FL+NaOH (d).....	34
Figure V.4. Micrographes de la microscopie électronique à balayage de la FLB (a), FL+NaOH (b), FL+KOH (c), FL+HNO <sub>3</sub> (d).....	38
Figure V.5. Spectre montrant la composition de Luffa cylindrica prise par MEB.....	40
Figure V.6. Cinétique d'adsorption $Q=f(t)$ pour la Rhodamine-B.....	41
Figure V.7. Cinétique d'adsorption $Q=f(t)$ pour le Vert Malachite.....	42
Figure V.8. Isotherme d'adsorption de la Rhodamine-B sur la Luffa brute et traitée par la base.....	45
Figure V.9. Isotherme d'adsorption de la Rhodamine-B sur la fibre traitée par l'acide nitrique et l'acide acrylique.....	45
Figure V.10. Isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur la Luffa brute et traitée par la base.....	46
Figure V.11. Isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur la fibre traitée par l'acide nitrique et l'acide acrylique.....	46
Figure V.12. Effet du pH pour le Vert Malachite .....	49
Figure V.13. Effet du pH pour la Rhodamine-B .....	50

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre IV

Tableau IV-1 : Caractéristiques de la Rhodamine-B.....27

Tableau IV-2 : Caractéristiques du Vert Malachite.....28

### Chapitre V

Tableau V-1 : Valeurs du point de la charge nulle des différents échantillons de la Luffa cylindrica.....31

Tableau V-2 : Masse volumique apparente des différents échantillons de la Luffa cylindrica.....33

Tableau V-3 : Bandes d'absorption par FTIR des différents types de la Luffa.....36

Tableau V-4 : Diamètres des macrospores présents sur la surface des fibres de la Luffa cylindrica. ....39

Tableau V-5 : Composition élémentaire de l'adsorbant Luffa cylindrica.....40

Tableau V-6 : Quantités adsorbées de la Rh-B et du VM sur les fibres de la Luffa brute et modifiées.....43

Tableau V-7 : Constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour la Luffa brute et modifiée.....44

Tableau V-8 : Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour tous les échantillons de la Luffa cylindrica.....48

### INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

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

La protection de l'eau de surface comme source pour la production d'eau potable est devenue une question importante pour la société. Pour pallier à ces problèmes, des chercheurs ont concentré leurs efforts aux développements de méthodes de traitements (procédés physico-chimiques et biologiques) et de disposition de ces déchets toxiques. Les méthodes de traitements telles que la précipitation, la coagulation, résine échangeuse d'ions, nanofiltration, l'oxydation et la réduction ont toutes été appliquées jusqu'à aujourd'hui [2.3.4]. De plus, l'opération d'adsorption comme étant une méthode de dépollution exploite la capacité que possèdent certains solides à concentrer des substances spécifiques à leur surface. De cette manière, un ou plusieurs constituants d'une des phases liquide ou gazeuse peuvent être éliminés.

De nombreux matériaux sont utilisés dans le procédé d'adsorption, le charbon actif est considéré le meilleur malgré son coût élevé. Les biomasses, les résidus des plants et les fibres végétales sont aussi exploités comme étant des matériaux adsorbants [5.6] qui sont toujours en développement avec l'apparition de nouvelles technologies dites 'propres'.

Il existe dans la littérature de nombreuses études sur les fibres végétales mais très peu sont consacrés à l'étude des fibres du *Luffa cylindrica* d'où l'idée d'orienter notre travail

## Introduction Générale

---

dans cette direction. Dans ce contexte, nous avons envisagé de valoriser la *Luffa cylindrica* brute et modifiée pour son utilisation comme adsorbant pour l'élimination des colorants organiques. Les polluants cible choisie dans le cadre de cette étude sont le Vert Malachite et la Rhodamine-B qui sont largement employée dans l'industrie textile. L'efficacité de ces fibres a été testée sur divers pH initiaux des eaux, de masse de *Luffa* et de temps du traitement.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres principaux. Une revue bibliographique présente une généralité sur les biomatériaux, un aperçu sur la *Luffa cylindrica* et son utilisation dans le domaine de l'adsorption des différents substrats toxiques. La méthodologie de la recherche expérimentale est ensuite détaillée. L'ensemble des résultats expérimentaux sont analysés, discutés et commentés. Un compte tenu sur l'efficacité de la *Luffa cylindrica* brute et modifiée et les perspectives de son utilisation future comme dépolluant pour le traitement des eaux sont envisagées.

# **Introduction générale**

# **Chapitre I**

## **Les**

# **Biomatériaux**

# **Chapitre II**

**La Luffa**

**cylindrica**

# **Chapitre III**

## **La Luffa pour l'adsorption**

# **Chapitre IV**

## **Matériels et méthodes**

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

# **Conclusion générale**

# **Annexes**

# Bibliographies

# **Partie bibliographique**

# **Partie expérimentale**

**CHAPITRE I****GÉNÉRALITÉ SUR LES BIOMATÉRIAUX**I.1.Définition

Les matériaux sont des substances ou des matières d'origines naturelles ou artificielles utilisée pour la fabrication d'objet, de machines, ou pour la construction de bâtiment des véhicules...etc.

Il existe plusieurs définitions des biomatériaux. Un biomatériau est un matériau non viable, d'origine naturelle, utilisé dans l'élaboration de dispositifs médicaux destinés à être mis en contact avec des tissus biologiques [7].

Les biomatériaux appelé aussi matériaux naturels sont issus de la nature. Ils sont ensuite utilisés directement par l'homme. Ces matériaux naturels peuvent être d'origine animale comme la laine ou le cuir, d'origine végétale comme le coton ou le bois ou d'origine minéral comme la pierre ou l'argile [8].

I.2.Propriétés des biomatériaux

Ces matériaux naturels ont des propriétés spécifiques importante, à savoir le prix réduit, caractère renouvelable, haute résistance, disponibilité dans une variété de formes, biodégradabilité, surface réactive importante et la possibilité pour produire de l'énergie, sans résidu, après la brûlure à la fin de leur cycle de vie, possibilité de leurs association avec d'autre matériaux organique par exemple pour élaborer des nouveaux matières [9].et sans aucune effet dangereux sur l'environnement.

I.3.ApplicationI.3.1 Adsorption

Différents substrats biologiques sont utilisés dans l'adsorption. Parmi eux nous citons ce qui suit :

### a. Chitosane et chitine

La chitosane et la chitine sont deux biopolymères naturels. Ils ont des propriétés intéressantes pour le traitement d'eau et la protection de l'environnement. La Chitine est un poly (N-acétyl-D-glucosamine) et est le deuxième polymère abondant dans la nature après la cellulose. Il est présent dans l'exosquelette des crustacés, les arthropodes marins, en quelques d'algues et dans les levures [10]. La Chitosane est une séquence de différents copolymères des unités de N-acétyl-D-glucosamine et de glucosamine. Il diffère de la chitine par les groupes amine - NH<sub>2</sub>. Dans le milieu acide, la chitosane a plus d'un centre réactif, par ses fonctions d'alcool aminé. Grâce à sa biodégradabilité, la chitosane n'a aucun effet toxique, de même sa nature poly-électrolytique et sa tendance à floculation, lui permet de surmonter les ennuis des coagulants traditionnels. Selon ses excellentes propriétés, la chitosane est recommandée en tant que floculant approprié dans beaucoup d'applications comme la suspension de solides de diverses pertes de transformation des produits alimentaires [11].

### b. Les résidus des plantes

Les résidus des plantes et les dérivés des industries de transformation du bois, de la production agricole, et de l'arbre moissonnant et taillant sont de grand potentiel en tant que des adsorbants naturels. Des intérêts sont concentrés pour développer ces résidus comme adsorbants pour le traitement des eaux résiduaires dû à leur affinité élevée de sorption et leur coût bas [12]. *Chung et al. [13]* ont trouvé que la poudre d'algue brune (hemiphyllum de Sargassum) et celle des feuilles de thé ont montré une efficacité élevée de rétention de phénanthrène à différentes conditions.

### c. Les Biomasses

Ces dernières années, la recherche sur des mécanismes de biosorption a été intensifiée pendant que diverses biomasses peuvent être utilisées pour éliminer les polluants organiques et inorganiques des effluents industriels. L'efficacité de la biomasse utilisée dépend de la capacité, de l'affinité et de la spécificité liée à ses propriétés physico-chimiques. Une grande variété des biosorbants a été examinée pour la fixation des composés organiques et inorganiques, les bactéries, les mycètes, et d'autres déchets biologiques tels que les sous-produits agricoles. Les biomasses peuvent être prises dans

leur état naturel, ou légèrement modifiées par traitement chimique et thermique pour augmenter leurs capacités de sorption [14].

### I.3.2. Industrie de composite

#### a. Les fibres cellulosiques

Les fibres de cellulose peuvent être efficacement employées en tant que renforcement des éléments dans les matrices thermoplastiques de polyéthylène à faible densité LDPE et le caoutchouc normal NR (polyisoprène). Elle constitue une bonne alternative aux fibres inorganiques de verre généralement utilisées comme un matériel de renforcement. Elle contribue à la réussite de la préparation des matières composites de bonne exécution contenant des ressources naturelles renouvelables [9].

#### b. Les fibres de banane

La fibre de banane est un déchet de culture de banane. Sans aucun coût additionnel, ces fibres peuvent être obtenues pour les buts industriels [15]. *Pothan et al.*[16] ont étudié le comportement mécanique et dynamique des composés de polyester renforcés par des fibres de banane, et ont constaté que la fraction de volume de la fibre a une grande influence sur les propriétés mécaniques des composés. *Idicula et al.*[17] ont étudié les propriétés mécaniques des fibres courtes de banana/sisal renforcé avec les composés hybrides de polyester mélangés par orientation aléatoire. Ils ont montré que la fraction relative de volume de la banane et du sisal joue un rôle très important sur la résistance à la traction et le module de flexion. L'amélioration des propriétés est principalement due à un meilleur emballage des chaînes de cellulose une fois la lignine dissoute, car la cellulose représente le matériau de cimentage [18].

### I.3.3. Domaine énergétique

#### a. Les biomasses

L'utilisation des résidus et de la biomasse pour la production de biohydrogène sont passés en revue. La mise au point concerne les biomasses lignocellulosiques qui sont le plus largement disponibles mais peut être fermenté seulement après le prétraitement approprié qui est plutôt coûteux actuellement. En particulier, la production de bio-hydrogène à partir des déchets solides agricoles et agro-industriels est considérée aussi fortement avantageuse

que les matériaux à l'état naturel, grâce à leur biodégradabilité, disponibilité et faible/non toxicité [19].

Les ressources de biomasse peuvent être le bois, les pertes en bois, les récoltes agricoles et leurs sous-produits de rebut, déchets solides municipaux, déchets des animaux, perte de la transformation des produits alimentaires et usines aquatiques [20]. Cette définition devrait peut-être être prolongée en ajoutant la perte végétale des espaces verts publics, perte des utilisations industrielles non-alimentaires de la biomasse comprenant la production de biocarburants et les effluents organiques chargés des industries de transformation de biomasse.

#### I.3.4. Domaine médicale

##### a. L'alginate

L'alginate est un polysaccharide linéaire, qui forme un gel en présence de certaines cations bivalents (calcium, strontium, ou baryum).

En raison de leur biocompatibilité, les gels d'alginate ont été employés pour des buts biomédicaux, en particulier dans la fabrication des dressages chirurgicaux pour l'exsudation des blessures. Plus récemment, ils ont été utilisés comme échafaudages pour l'immunoprotection des cellules transplantées. Cependant, l'alginate doit être chimiquement modifié pour agir l'un sur l'autre spécifiquement avec les cellules mammifères, qui est habituellement réalisé par griffage RGD (arginine-glycine- acide aspartiques) contenant des ligands d'adhérence de cellules [21].

##### b. Les nanotubes de carbone

Les CNTs sont utilisés comme échafaudages dans la régénération de tissu. Il y a eu des progrès récents dans l'utilisation de CNTs dans la conservation des cellules, la livraison des facteurs de croissance ou des gènes, et comme échafaudage pour favoriser l'intégration avec le tissu serveur.

Les CNTs sont classifiés en tant que nanotubes de carbone murs-simple (SWCNTs) ou nanotubes de carbone multi-murs (MWCNTs) qui peuvent être combinés avec d'autres types des polymères biodégradable (poly-L-lactide (PLLA), copolymère poly-D, L-lactide-Co-glycolide) et produit des nouvelles classes des matières biologiques de nanostructure

ou de nano-composite avec des propriétés physiques intéressantes pour l'usage comme échafaudages dans la régénération de tissu. Cette combinaison fournit de nouvelles perspectives dans le développement des nanomatériaux et des nano-dispositifs d'échafaudage [22].

# SOMMAIRE

Résumé	
Sommaire	
Introduction .....	1
<b>CHAPITRE I : LES BIOMATÉRIAUX</b>	
I.1. Définition.....	3
I.2. Propriétés des biomatériaux .....	3
I.3. Application .....	3
I.3.1. Adsorption .....	3
I.3.2. Industrie de composite.....	5
I.3.3. Domaine énergétique.....	5
I.3.4. Domaine médicale .....	6
<b>CHAPITRE II : LA LUFFA CYLINDRICA</b>	
II.1. Introduction .....	8
II.2. Définition .....	8
II.3. Information descriptive .....	9
II.3.1. Croissance de la Luffa.....	9
II.3.2. Architecteur de l'éponge .....	10
II.3.3. Propriétés chimiques .....	11
II.4. Type de Luffa .....	11
II.5. Utilisation de la Luffa dans différent domaines .....	12
II.5.1. Utilisation domestique .....	12
II.5.2. Utilisation pharmaceutique .....	13
II.5.3. Utilisation médicale et biologique .....	13
II.5.4. Autres utilisations.....	13
II.6. Choix de la Luffa comme matière première .....	14
II.6.1. Cellulose.....	14

II.6.2. Hémicellulose.....	15
II.6.3. Lignine .....	16

### **CHAPITRE III : LA LUFFA POUR L'ADSORPTION**

III.1. Introduction.....	17
III.2. La Luffa pour l'adsorption des métaux lourds.....	17
III.3. La Luffa pour l'adsorption des composés organiques. ....	19
III.3.1. Adsorption du phénol.....	19
III.3.2. Elimination des colorants organiques .....	20

### **CHAPITRE IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES**

IV.1. Échantillonnage et lavage .....	21
IV.2. Modéficication de surface des fibres de la Luffa cylindrica .....	21
IV.2.1. Traitement acide .....	21
IV.2.2. Traitement basique .....	22
IV.2.3. Traitement organique.....	22
IV.3. Caractérisation de la Luffa cylindrica .....	23
IV.3.1 Teneur en eau.....	23
IV.3.2. Point de charge nulle .....	24
IV.3.3. Sites actifs de surface .....	24
IV.3.4. Masse volumique.....	25
IV.3.5. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier. ....	25
IV.3.6. Analyse par la microscopie électronique à balayage. ....	25
IV.4. Étude de l'adsorption des colorants organiques ... ..	26
IV.4.1 Adsorbats étudiés.....	26
IV.4.2. Courbe d'étalonnage .....	28
IV.4.3. Cinétique d'adsorption.....	28
IV.4.4. Établissement des isothermes d'adsorption.....	29
IV.4.4.1. Effet de la masse de Luffa .....	29

IV.4.4.2. Effet de pH.....	29
IV.5. Calcul des quantités adsorbées.....	30

## **CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

V.1. Caractérisation de la <i>Luffa cylindrica</i> .....	31
V.1.1. Teneur en eau .....	31
V.1.2. Point de charge nulle .....	31
V.1.3. Sites actifs de surface .....	32
V.1.4. Masse volumique .....	33
V.1.5. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier .....	34
V.1.6. Analyse par la microscopie électronique à balayage .....	38
V.2. Étude de l'adsorption des colorants organiques .....	41
V.2.1. Courbe d'étalonnage .....	41
V.2.2. Cinétique d'adsorption.....	41
V.2.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	43
V.2.3. Isotherme d'adsorption.....	45
V.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	47
V.2.4. Effet du pH .....	49
Conclusion.....	52

Bibliographie

Annexe



**CHAPITRE II****LA LUFFA CYLINDRICA**II.1. Introduction

Suite à la nécessité de nouveaux matériaux plus efficaces, économiques et biodégradables pour l'élimination des produits toxiques dans les effluents aqueux, l'utilisation d'un matériel végétal a reçu une crédibilité importante au cours des dernières années. Il existe de nombreuses études dans la littérature sur plusieurs fibres végétales (fibre de banane, l'Halfa,[5-12]...), mais très peu sont consacrées à l'étude des fibres du *Luffa cylindrica*[1].

II.2. Définition de *Luffa Cylindrica*

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



(a)



(b)

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

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

Luffa principalement composée de cellulose 60%, d'hémicellulose 30% et de lignine 10%, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau lignocellulosique [24]. 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 [25].

### II.3. Information descriptive

Il s'agit d'une plante annuelle, grimpante d'une hauteur arrivant jusqu'à 6 mètre et une largeur de 0,8 mètre. Les feuilles sont ovales, cordées, souvent plus larges que longues, palmées. Les fleurs, qu'elles soient mâles, ou femelles, sont d'une couleur jaune vive (figure II.2). Les fleurs femelles sont solitaires et les fruits sont cylindriques, arrondis, avec un dense réseau vasculaire dans la paroi. Les graines sont de couleur noire si le fruit est mature et de couleur blanc si le fruit est jeune et mesurent 0,5 à 1 centimètre de long. La Luffa est légèrement ailée [26].



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

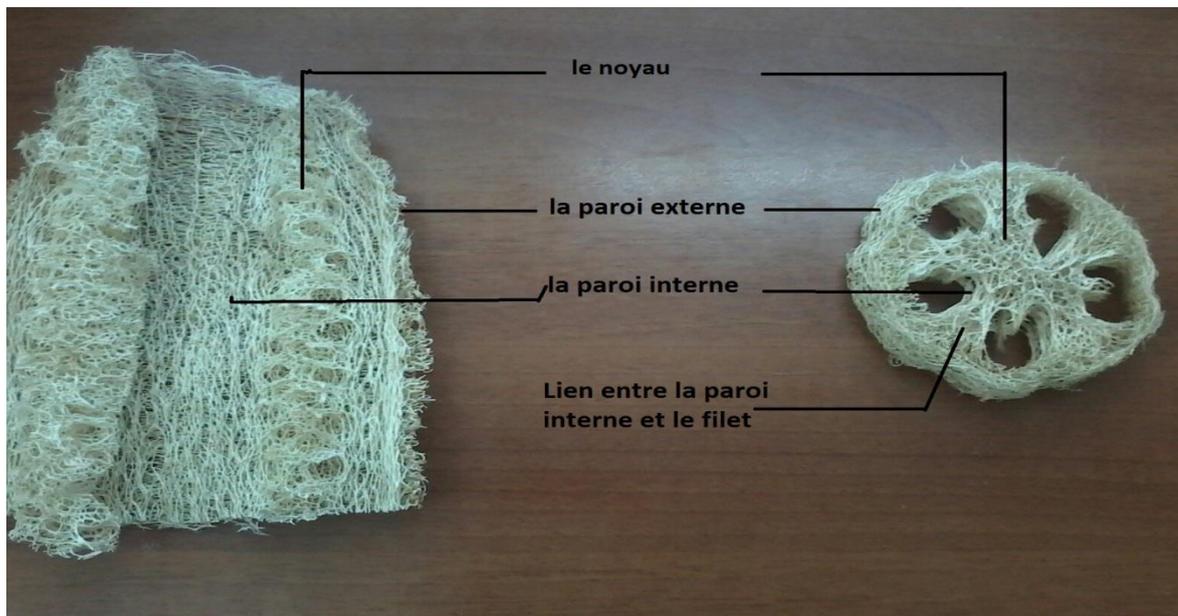
#### II.3.1 Croissance de la Luffa

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

croissance lent et encourager les fruits à durcir au loin [27].

### II.3.2 Architecture de l'éponge

Les fruits de la *Luffa cylindrica* possèdent un système vasculaire fibreux (éponges de Luffa). Les contrefiches de cette éponge naturelle sont caractérisées par une architecture microcellulaire avec les canaux micro creux continus (macro pores avec le diamètre de 10-20  $\mu\text{m}$ ) qui forment les paquets vasculaires et rapportent un système hiérarchique multimodal de pore [28].



**Figure II.3.** Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de Luffa

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

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

### II.3.3. 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 [30].
- les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les fibres à température ambiante, et l'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitro-cellulose [31].
- les Oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA, . . . ) à basse concentration, détruisent le colorant et élimine la lignine présente dans les fibres. À des concentrations élevées, ils dégradent les tissus des fibres de *Luffa cylindrica* [31].

### II.4. Type de Luffa

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

- a. Luffa acutangula Roxb. Pipangaille à côtes : c'est une gourde anguleuse, originaire d'Asie (Chine - Inde) où elle est cultivée depuis l'antiquité. Elle se rencontre aussi en Afrique dans les zones de savanes. Les jeunes fruits à côtes longitudinales sont consommés et commercialisés sous le nom de gombos de Chine. Adultes ils sont amers. Ils contiennent des graines non ailées. Dans la pharmacopée asiatique ils sont utilisés comme purgatif et vomitif (graine et racine), diurétique (tige) et pour le traitement de la jaunisse.
- b. Luffa cordifolia Blume, synonyme *Thladiantha cordifolia* (Blume) Cogniaux, Luffa à feuilles cordées, originaire des forêts tempérées de l'Asie présente en Inde, au Népal, Birmanie, Thaïlande, Laos et Vietnam et en Chine.
- c. Luffa operculata Cogn., synonyme *Luffa purgans* Mart, originaire d'Amérique du Sud (Brésil) en zone tropicale. La tige anguleuse peut atteindre trois mètres de haut. Ses larges feuilles en forme de rein ou de cœur ont de trois à cinq lobes et mesurent 10 ou 12 cm de long. Les fleurs axillaires jaune pâle sont monoïques et elles engendrent un fruit de la taille d'une prune, pointu comme un bec. Ce fruit gris ressemble à une courge, avec des nervures longitudinales pourvues de nombreux petits piquants. L'intérieur est pulpeux, avec un fin réseau de fibres et des graines aplaties de couleur brun clair (figure 4). Elle est généralement utilisée dans la pharmacopée traditionnelle.



**Figure II.4.** Fruit et grain de Luffa Operculata Cogn

- d. Luffa Echinata Roxb originaire d'Asie. Elle contient de la silymarine, et plusieurs études ont été développées en Inde sur ses propriétés hépato-protectrices (figure II.5).



**Figure II.5.** Fruit de Luffa Echinata Roxb

### II.5. Utilisation de la Luffa dans différent domaines

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

#### II.5.1. Utilisation domestique

Les jeunes fruits sont employés comme légume cru préparés comme la courge ou consommés comme des concombres [34].

Une fois séparé de la peau, de la chair et des graines, le réseau de fibre après séchage peut être employé comme éponge de salle de bains, éponge de nettoyage de casserole, de vitre et de verre. La Luffa peut également être employée comme filtres et pour développer les produits chimiques purgatifs. Puisque la Luffa a un réseau compact des fibres étroites, son élasticité la rend utile pour beaucoup de produits comme des filtres, matériel d'emballage et les paniers [27].

#### II.5.2. Utilisation pharmaceutique

Dans les diverses pharmacopées traditionnelles brésilienne, les feuilles fraîches (en emplâtre) sont employées pour traiter les furoncles, pour traiter la rhinite, la sinusite, aménorrhée et l'hydropisie. Des essais cliniques ont été effectués en 1999, pour une utilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autres composants) dans le traitement des sinusites aiguës [32].

#### II.5.3. Utilisation médicale et biologique

La plante est tonique, émétique et diurétique et utile dans le traitement de l'asthme et les maladies de peau. Elle est employée intérieurement pour le rhumatisme, mal de dos, l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fibres de fruits secs sont employées en tant qu'éponges abrasives dans le soin de peau, pour enlever la peau morte d'où elle produit une lueur douce sur la peau. La circulation du sang que l'éponge induit sur la peau a été créditée comme soulagement pour les victimes rhumatismales et arthritiques [27]. Les fruits sont anthelminthique, carminative, laxatifs, dépuratoires, émollient, expectorant et galactagogue et sont utiles dans la fièvre, la syphilis, les tumeurs, splenopathy et lèpre. La vigne est développée plus généralement pour l'intérieur fibreux des fruits. Il a la propriété purgative et est employé pour l'hydropisie, la néphrite, la bronchite chronique et les plaintes de poumon. Il est également appliqué au corps dans l'ictère putride [35].

#### II.5.4. Autres utilisation

- **Hamid Bou Saab.[36]** a étudié les réactions de bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur *Luffa cylindrica*. Il a montré que l'immobilisation passive de biocatalyseurs au sein d'un support poreux (cas de *Luffa cylindrica*) peut favoriser l'interaction cellule-substrat lipophile et augmenter le taux de

bioconversion sans utiliser des solvants et des produits chimiques de natures souvent toxiques, inflammables et explosives qui font perdre à la bioconversion son caractère de biotechnologie blanche. Il a aussi trouvé que le fruit sec de *Luffa cylindrica* est la matrice la plus performante. La topographie des fibres de *Luffa* et la présence de domaines hydrophiles (hémicellulose) et hydrophobes (lignine) favorisent l'adhésion de mycobactéries dont la paroi est à dominance hydrophobe. La grande surface massique et la structure poreuse de *Luffa cylindrica* ont permis de construire un réseau tridimensionnel de mycobactéries dans le milieu. L'interaction entre les particules de cholestérol et les cellules immobilisées est donc favorisée ce qui augmente le taux de bioconversion par le rapprochement substrat-cellules.

- **Niharika Mohanta et S. K. Acharya (2014).[37]** ont fait une recherche sur les propriétés mécaniques d'un composite hybride-époxyde renforcé par des fibres de *Luffa cylindrica*, ils ont observé que la résistance à la traction du composite s'avère maximum. **Ghali et al. (2011).[38]** ont étudié les effets du rapport de poids de fibre, de la structure et de la modification de fibre sur les propriétés mécaniques des composite *Luffa*-Polyester. Ils ont observé que la modification chimique de la fibre de *Luffa* a augmenté le module de flexion. **Boynard et al.(2003).[39]** ont étudié l'effet de la fibre de la *Luffa cylindrica* traitée par des alcalins sur les propriétés mécaniques du composite *Luffa*-polyester. Ils ont observé l'amélioration de 14% de ces propriétés avec la fibre traitée.
- La *Luffa* a un bon caractère adsorbant ce qui permet son utilisation pour l'adsorption des métaux lourds [40] et des colorants organiques [41].

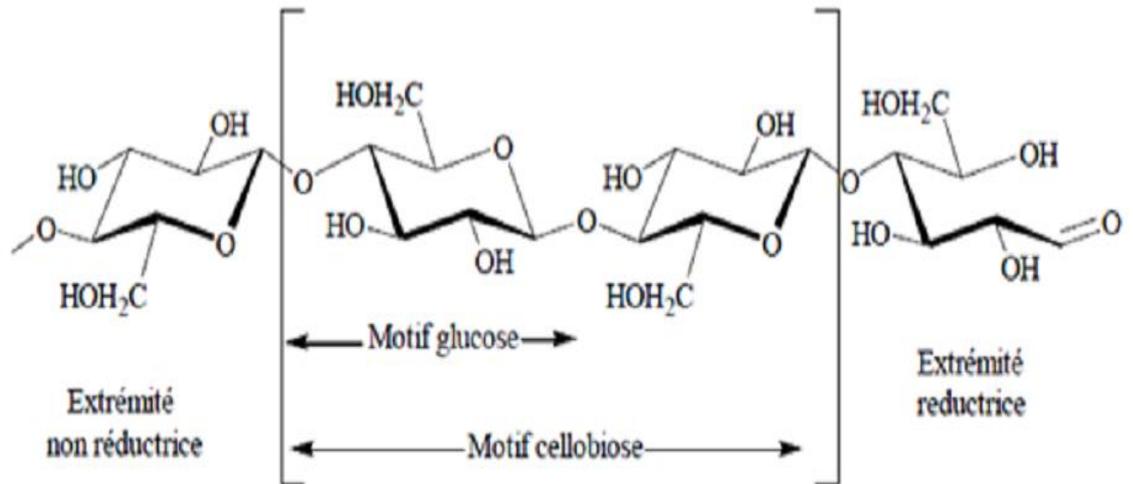
## II.6. Choix de la *Luffa cylindrica* comme matière première

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

### II.6.1. Cellulose

La structure de cellulose se compose de l'unité monomérique d'un b-D-glucofuranose lié par la tringlerie 1,4-glucosidic. La cellulose est un matériau biodégradable, renouvelable, peu coûteux et de faible densité. C'est un homopolymère fortement fonctionnel, à chaînes linéaire, caractérisée par de hydrophobicité, de chiralité, et de sa

grande capacité de modification chimique [42]. De plus, le réseau de de *Luffa cylindrica* montre la structure microspongieuse contenant entre 200 et 500 fibres micro-cellulaires menant au volume accessible élevé [43] pour cela, en raison de son structure unique, la *Luffa Cylindrica* a été employé comme adsorbant efficace.



**Figure II.6.** Structure de cellulose

### II.6.2. 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 KOH 1M) 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'O<sub>4</sub> est en position équatoriale. De courtes chaînes latérales sont fixées sur le squelette [44].

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 [44].

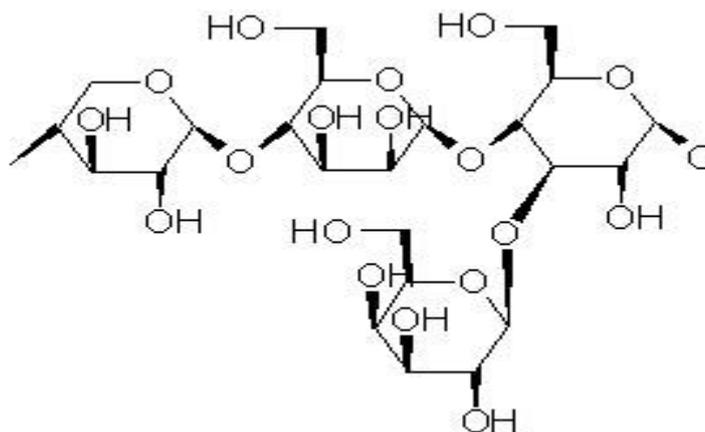


Figure II.7. Structure de l'hémicellulose.

### II.6.3. 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 lignine représente environ 25 % du poids du bois sec et 10 % de la composition de *Luffa* [42].

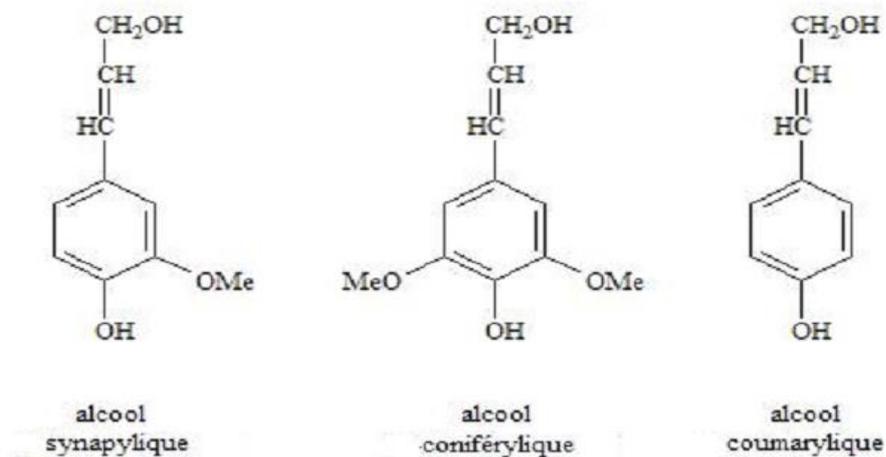


Figure II.8. Structure de lignine

**CHAPITRE III****LA LUFFA POUR L'ADSORPTION**III.1. Introduction

L'adsorption s'est avérée être l'une des techniques physico-chimique la plus utilisée et la plus efficace suite à la qualité de ses résultats. Différents adsorbants sont utilisés mais souvent ils sont très chers d'où les recherches sont orientés vers des nouveaux biomatériaux peu couteux mais qu'ont une bonne capacité d'élimination des polluants.

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

III.2. La Luffa pour l'adsorption des métaux lourds

*Cleber Antonio Lindino et al.*[40] ont visé à explorer le processus d'adsorption du métal du cadmium toxique (Cd) sur l'éponge de luffa en mode batch. Ils ont étudiés l'influence des différents facteurs notamment la température, la concentration de soluté, le temps et le pH du milieu sur le processus d'adsorption.

Ils ont opté que pour des valeurs du pH alcalines, la formation des hydroxydes complexes, les carbonates et les complexes organiques abaissent la disponibilité des ions en métal pour la sorption sur les matériaux adsorbants. Un autre facteur important est que les valeurs du pH extrêmes peuvent endommager la structure du matériau adsorbant, entraînant la déformation cellulaire et la perte de masse significative d'où il a été remarquable que l'éponge ait adsorbé des quantités significatives de Cd dans la gamme de pH 4.0 à 6.0, indiquant qui n'est pas nécessaire pour ajuster le pH à la plupart des traitements des échantillons. Un taux de rétention élevé d'ions de Cd sur sa surface égale à 99.80% à pH 5.0 une fois filtré et 89.6% une fois mécaniquement remué. L'ion de Cd est spontanément et favorablement adsorbé par ce matériau, selon le modèle d'isotherme de Freundlich.

*Innocent et al.*[45] ont étudié le mélange des poudres des fibres de la *Luffa cylindrica* avec ses graines pour l'adsorption du nickel, du cuivre, du zinc et du plomb qui se trouvent dans les eaux usées en utilisant le system en batch. La graine et l'éponge moulues du diamètre entre 250  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  ont été mélangées à un rapport de 1/1. L'étude de la cinétique et l'effet de concentration a été adopté à un pH égale 5. Ils ont trouvé que le taux d'élimination est très élevé dans les premières 20 minutes et le temps d'équilibre est atteint après 120 minutes. Dans cette étude, le modèle de la cinétique non linéaire a été préférable par rapport au mode linéaire. Les données expérimentales pour tous les ions métalliques étudiés ont adapté très bien au modèle du pseudo second ordre suivi du Pseudo-premier ordre.

L'observation de la cinétique d'adsorption était confirmée à l'adsorption du métal impliquant des réactions négociées par énergie, où l'élimination du métal est dû purement à des interactions physico-chimiques entre l'adsorbant *Luffa*-graine et la solution contenant le métal. Cette élimination indique que la liaison pourrait avoir résulté de l'interaction avec les groupes fonctionnels sur le mur des cellules de l'adsorbant plutôt que la diffusion par le mur des cellules de l'adsorbant.

L'utilisation de ce mélange a présenté un taux d'élimination élevé pour 1000 mg de l'adsorbant. 98.2% pour le plomb, suivi par 95.2%, 87.6% et 43.5% pour le zinc, le cuivre et le nickel respectivement.

*Laidani et al.*[33] ont fait une étude dans le but est de valoriser un matériau qui est la *Luffa Cvilndrica* et ses performances d'élimination des métaux lourds (cuivre) dans les eaux usées industriels par adsorption. Ils ont trouvé que l'estimation de la surface spécifique environ 1  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  révélée un biomatériau trop poreux, bien que sa capacité d'adsorption maximale dans les conditions optimales est faible, à un pH maintenu optimal égale à 5.

Par la suite, ils ont étudié la possibilité de la régénération de ce matériau. Ils ont opté que la désorption est possible dans les conditions où l'acide chlorhydrique est le désorbant optimum avec un pH optimal est de 1,5. L'optimisation de la teneur en matériau à désorber a tenu compte des impératives économique et environnemental. Le taux de régénération reste peu satisfaisant (30.2% pour la teneur de 22  $\text{g.l}^{-1}$ ).

Finalement, ils ont trouvé que le matériau régénéré pour une teneur de 22 g.l<sup>-1</sup>, présente une capacité maximale d'adsorption plus petite mais toujours appréciable 0.03 mg.g<sup>-1</sup>, Un cycle d'adsorption désorption fait perdre au biomatériau de 30 % de sa capacité d'adsorption.

### III.3. La luffa pour l'adsorption des composés organiques

#### III.3.1. Adsorption du phénol

Plusieurs études ont été faites sur le système d'adsorption Luffa /phénol. *Hanini et al.*[46] ont essayé d'évaluer les paramètres influençant sur l'adsorption du phénol par les fibres de la Luffa en système dynamique. Ils ont étudié la cinétique par les fibres brutes et modifiés afin de déterminer celui ayant une grande affinité par rapport à l'adsorbat. Tous les paramètres concernant le système dynamique ont été optimisés (la taille de lit, les débits des eaux à traiter, la température et les concentrations ... etc).

Dans toutes les expériences, les mesures sont faits sur une colonne de verre d'un diamètre égale à 4 cm et une longueur  $L= 12.5$  cm. Ils ont opté pour une concentration  $C= 94$  mg.l<sup>-1</sup>, et une masse  $m_0 = 10$  g, à température  $T = 20$  C° en fixant la hauteur du lit à  $H= 5$  cm avec un débit de  $Q= 0.19$  gauche. L'analyse est faite à l'aide d'un spectrophotomètre UV à la longueur d'onde de 270 nm. À la fin ils ont conclus que l'augmentation de débit mène à un abaissement de l'efficacité de l'élimination et l'augmentation de la hauteur du lit a peu d'effet sur les caractéristiques du système (augmentation significative de la capacité partielle).

*Abdelwahab.O et al.*[41] ont étudié la cinétique et les isothermes de l'adsorption de phénol présent dans les solutions aqueux ainsi que les paramètres thermodynamiques. Des expériences d'adsorption en batch ont été réalisées en fonction du pH, du temps de contact, de la concentration en phénol, de la masse d'adsorbant et de la température. Les conditions optimales pour l'adsorption maximum ont été atteintes à pH 7, pour une masse de 3 g de FLC. Des modèles d'isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Tempkin et de Dubinin-Radushkevich ont été choisis pour évaluer l'adsorption du phénol sur la FLC. Ils ont constaté que le modèle de Langmuir est mieux adapté à l'adsorption. L'équation de pseudo-deuxième-ordre ainsi que le modèle de diffusion de micropore a bien décrit les données de la cinétique. À partir des paramètres Thermodynamiques calculés, le processus d'adsorption s'est avéré un processus exothermique.

*Cherifi et al.*[47] ont employé les fibres de la *Luffa Cylindrica* pour l'élimination des phénols de l'eau usagée. L'isotherme d'adsorption des phénols sur les cordes préparées de la Luffa a été déterminée par des essais en système batch. Les effets de divers paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en phénol, la température, le blanchissement et la granulométrie ont été étudiés à un pH égale 8.5 et une vitesse d'agitation de 150 t.min<sup>-1</sup>.

L'adsorption des phénols a atteint l'équilibre en 50 minutes. Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption du l'adsorbant varie en fonction des paramètres choisis. Les données d'équilibre ont été adaptées à Langmuir, Freundlich et aux isothermes de Langmuir-Freundlich ils ont trouvé que le modèle d'isotherme de Langmuir décrit mieux leurs résultats expérimentaux avec une capacité maximum d'adsorption de monocouche de 6.21 mg.g<sup>-1</sup> à 30 C°. Les paramètres thermodynamiques ont été également déterminés.

### III.3.2. Élimination des colorants organiques

*H. Demir et al.*[1] ont utilisé la *Luffa cylindrica* comme adsorbant pour l'adsorption d'un colorant organique (bleu de méthylène BM) en utilisant le mode en batch. Différentes températures et concentrations en colorant ont été étudiées dans cette étude. La cinétique de l'adsorption a été réalisée aux deux températures constantes (303 et 323 K) avec une concentration fixe de BM (6 mg.l<sup>-1</sup>) pour une masse de la Luffa égale à 200 mg.

Les isothermes d'adsorption ont été bien définies avec le modèle de Langmuir au lieu du modèle de Freundlich. La capacité moyenne d'adsorption de BM a été découverte en tant que 49 mg.g<sup>-1</sup> pour une surface spécifique des fibres calculée en tant que 123 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

À l'équilibre, ils ont remarqué que la quantité de MB adsorbé par la Luffa n'a pas été influencée par la température moyenne et l'effet de la concentration du MB dans le soluté a été dominant. Ils ont déterminé que l'adsorption de BM sur la Luffa est une réaction relativement irréversible et exothermique. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption de BM se produit spontanément sans exiger une énergie d'activation élevée.

**CHAPITRE IV****MATERIELS ET METHODES****IV.1 Échantillonnage et lavage**

Les fruits de luffa ont été collectés de la région de la Mitidja dans la période de septembre à décembre 2014.

Des fruits sec de Luffa sont lavés abondamment à l'eau de robinet chaude puis à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés comme la poussière, les colorants et les graines. Cette opération est répétée une dizaine de fois, puis, ces fruits sont laissés à l'air libre pendant 3 jours puis séchés dans une étuve à 70 C° pendant huit heures. Après le broyage réalisé à l'aide d'un broyeur à billes de la marque MATEST MILL-2B, les particules récupérées sont tamisées. Seules les fractions comprises entre 100 et 200 µm sont retenues.



**Figure IV.1.** Luffa après séchage.

**IV.2 Modification de surface des fibres de la Luffa Cylindrica**

Le traitement des fibres a pour but d'augmenter les sites actifs de la surface en faisant dissoudre la lignine.

**I.2.1 Traitement acide**

La poudre de la Luffa est mélangée à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) de 0,1N avec un rapport de 20 ml/1g de Luffa. Le mélange est porté à reflux pendant 3 heures sous agitation à

60°C. Ce dernier a été lavé complètement avec de l'eau distillée en utilisant un soxhlet jusqu'au pH neutre, ensuite il a été séché en four à 60°C pendant 8 h [31].

#### IV.2.2 Traitement basique

Le même protocole est utilisé pour le traitement et le lavage par l'acide mais cette fois, on utilise la solution d'hydroxyde de potassium (KOH) et la solution l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1N avec le même rapport de 20 ml/1g de Luffa [31].

#### IV.2.3 Traitement organique

Avant de faire le traitement organique, un prétraitement alcalin par l'hydroxyde de sodium 0,1N a été effectué suivies d'un lavage à l'eau distillée afin d'enlever le reste de la solution basique. Le greffage de la poudre avec l'acide acrylique à 0,1N est porté à reflux pendant 60min sous agitation à 35°C. Le lavage est réalisé à l'eau distillée et l'éthanol afin d'enlever le reste de la solution organique non greffée en utilisant un soxhlet jusqu'au pH neutre [31].



**Figure IV.2.** Dispositif du traitement (1), du lavage (2).

### IV.3 Caractérisation de la Luffa cylindrica

Les échantillons de Luffa brute et modifiée ont été caractérisés comme suite.

#### IV.3.1 Teneur en eau

Le taux d'humidité est défini comme étant le rapport de la masse d'eau contenue dans l'échantillon de Luffa humide et la masse de l'échantillon sec exprimé en pourcentage. Il est donné par la relation.

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (IV.1)$$

Avec

H : teneur massique en eau (%);

$m_1$  : masse de Luffa humide en (g);

$m_2$  : masse de Luffa séchée en (g).

Pour déterminer le taux d'humidité, nous avons mis à sécher une masse de 1g de Luffa brute à l'étuve à 80 C° jusqu'à ce que la masse de cette dernière ne varie plus avec le temps.



**Figure IV.3.** Morceaux découpés de la Luffa.

IV.3.2 Point de charge nulle

La surface de la Luffa peut développer soit des charges positives soit des charges négatives. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et la surface. La capacité de la surface de la Luffa peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. En effet, la capacité dépend de la valeur du  $pH_{pzc}$  (point of zéro charge), qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface de la Luffa a une charge nulle.

Les points de charge nulle de la surface des différents solides ont été déterminés par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1981). Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique  $HNO_3$  (0,01M) et l'hydroxyde de sodium  $NaOH$  (0,01M) dans une solution de (0,01g de l'adsorbant dans 100 ml d'eau distillée).

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$q = \left| \frac{(C_b - C_a + [OH^-] - [H_3O^+])}{m} \right| \quad (IV.2)$$

avec :

$q$  : charge de surface en ( $mol.g^{-1}$ );

$C_a$  : quantité d'acide ajoutée en ( $mol.L^{-1}$ );

$C_b$  : quantité de base ajoutée en ( $mol.L^{-1}$ );

$m$  : masse d'adsorbant en (g).

Les concentrations de  $[OH^-]$  et  $[H_3O^+]$  ont été déterminées comme suit:

$$\begin{aligned} pH = -\log [H_3O^+] &\longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \\ [OH^-] \times [H_3O^+] = 10^{-14} &\longrightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \end{aligned}$$

IV.3.3 Sites actifs de surface

La fonctionnalité de la surface s'agit de déterminer son acidité et basicité et par la suite le nombre des sites actifs acides et basiques.

Pour déterminer ces sites actifs, 0,5 g du *Luffa cylindrica* sont introduits dans 50 ml de l'hydroxyde de sodium NaOH à 0,05N sous agitation pendant 24h. Le dosage en retour du filtrat avec l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 0,025N donne accès aux sites acides totaux de surface exprimés en meq/100g de *Luffa cylindrica*. L'inverse permettra de donner le nombre de sites basiques totaux.

#### IV.3.4 Masse volumique apparente

La masse volumique ( $\rho$ ) représente la masse d'une substance homogène occupant un volume apparent V. Elle peut être calculée à partir de la relation.

$$\rho = m/V \quad (\text{IV.3})$$

Avec

$\rho$  : masse volumique apparente (g.cm<sup>-3</sup>).

m : masse de l'échantillon (g).

V : volume apparent de l'échantillon (cm<sup>3</sup>).

Pour déterminer la masse volumique de la Luffa, on pèse une masse d'un échantillon qui occupe, dans une éprouvette graduée, un volume apparent de 8 cm<sup>3</sup>.

#### IV.3.5 Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier FTIR

Les échantillons de la Luffa ont été analysés par la spectroscopie IRTF afin de déterminer les groupes fonctionnels de surface et localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base. Les analyses par FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons broyés finement ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure.

#### IV.3.6 Analyse par la Microscopie Électronique à Balayage MEB

L'analyse MEB permet de voir la morphologie, la microstructure et la composition de la surface. Cette analyse a été faite à l'aide d'une microscopie électronique à balayage de

marque (QUANTA, série : 650). Les échantillons sont déposés sous forme d'une poudre fine sur un disque de carbone.



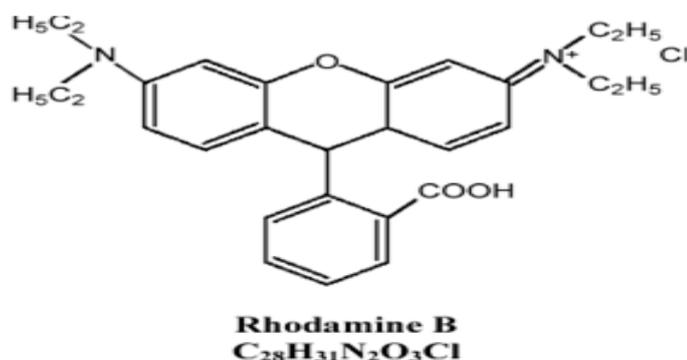
**Figure IV.4.** Microscopie électronique à balayage QUANTA 650

#### IV.4 Étude de l'adsorption des colorants organiques

##### IV.4.1 Adsorbats étudiés

###### IV.4.1.1 Rhodamine-B (Rh-B)

La Rhodamine-B est l'un des colorants les plus nocifs et qui est largement utilisé dans l'industrie du textiles et les produits alimentaires. En cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Il a été prouvé expérimentalement par plusieurs auteurs cités par la haute toxicité du RhB envers les êtres humains et les animaux et également sa cancérogénicité et sa neurotoxicité.



**Figure IV.5.** Structure de la Rhodamine B (RhB).

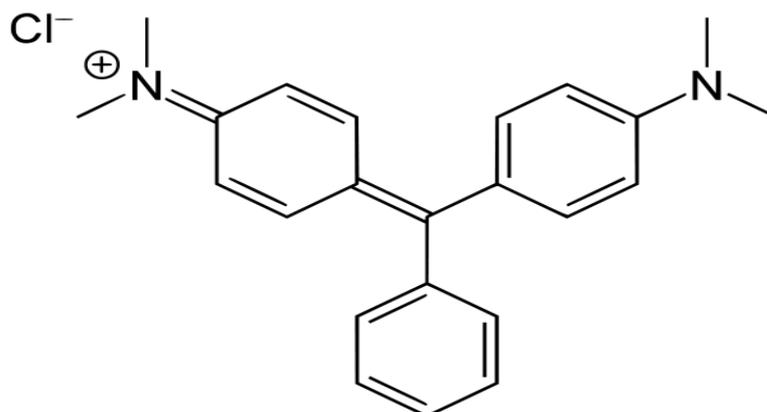
Ces différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Caractéristiques de la Rhodamine-B.

Nom	9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Apparence	Poudre vert-brun
Masse molaire	$479,02 \text{ g.mol}^{-1}$
pKa	6,41
$\lambda_{\text{max}}$	653 nm

#### IV.4.1.2 Vert malachite

Le Vert Malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux.



**Figure IV.6.** Structure du Vert Malachite.

Ces différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Caractéristiques du Vert mMalachite

Nom	4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]- <i>N,N</i> -diméthyl-aniline
Formule brute	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>
Apparence	Cristaux vert foncé
Masse molaire	364,911 g.mol <sup>-1</sup>
pKa	10
λ <sub>max</sub>	617 nm

#### IV.4.2 Courbe d'étalonnage

La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration 100 mg.L<sup>-1</sup> de laquelle une série des solutions de concentration bien déterminées (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg.L<sup>-1</sup>) sont préparées par dilutions successives.

Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentrations C<sub>i</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) des solutions aqueuses du VM et Rh-B.

#### IV.4.3 Cinétique d'adsorption

Cette étude permet de suivre les variations de concentration de polluant en fonction du temps de contact dont l'objectif étant de déterminer le temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat (où le temps de saturation) qu'il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus.

Les essais d'adsorption pour les solutions de VM et de Rh-B, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante (27°C), à l'aide d'un secoueur de type Edmund Bühler GmbH SM-30 sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml.

Le procédé consiste à préparer des masses de 0,1 g avec 100 ml de la solution polluante VM avec une concentration initiale égale à 100 mg.L<sup>-1</sup>. À des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'ondes

appropriée ( $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$ ). Le même protocole est suivi pour étudier la cinétique de la solution de Rh-B avec  $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ .

#### IV.4.4 Établissement de l'isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité d'adsorption.

À température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant  $Q_e$  (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (exprimée en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Pour quantifier la relation entre  $Q_e$  et  $C_e$ , deux modèles vont être étudiés par les modèles de Freundlich et de Langmuir.

##### IV.4.4.1. Effet de la masse de Luffa

Les essais sont réalisés par agitation de 100 ml de la solution du polluant à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , avec des masses variées de 0,05 à 1 g de la Luffa Cylindrica, dans des matras fermés de 250 ml, sous une agitation constante de 200 tr/min, pendant 3h, à  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ , au pH égale à 5,6. Des volumes de chaque échantillon sont soutirés et la concentration résiduelle de la solution polluante est déterminée à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible.

##### IV.4.5. Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur déterminant de l'adsorption. Suivant que la solution est acide ou basique le VM ou Rh-B ne s'adsorbe pas de la même façon. L'influence du pH sur l'adsorption du VM et Rh-B sur l'adsorbant a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de 2 à 10.

L'effet du pH est réalisé en utilisant un pH-mètre multi-paramètres de la marque (CRISON MM-40). Des échantillons de la Luffa de masses toutes égales à 0,1 g sont mélangés avec 100 ml de la solution polluante à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , dans des flacons de 250 ml. Le pH des solutions est ajusté en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ . Les mélanges sont ensuite agités pendant 3 heures à 200 tr/min, à  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

Les concentrations résiduelles de la solution polluante sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ .

#### IV.5 Calcul des quantités adsorbées

On calcule les quantités adsorbées, en utilisant les relations suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{IV.4})$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{IV.5})$$

Avec :  $C_0$  : la concentration initiale de la solution du VM ou Rh-B ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_t$  : la concentration résiduelle à un temps t en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$Q_t$  : la quantité adsorbée en un temps t en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

V : le volume de la solution du VM ou Rh-B (L).

m : la masse de l'adsorbant (g).

On peut également évaluer les quantités adsorbées par  $R\%$  qui est le rendement d'élimination du VM et Rh-B défini par :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.6})$$

Avec : R : est le pourcentage de VM ou Rh-B fixé sur la Luffa.

$C_0$  : la concentration initiale de la solution de VM ou Rh-B ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_e$  : la concentration résiduelle du VM ou Rh-B à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

## CHAPITRE V

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Caractérisations du Luffa:V.1.1 Teneur en eau

La teneur en eau de la Luffa est d'environ 12 %, ce qui correspond à la majorité des biomasses comme le bois (< 20%) et l'alfa (< 15%) [48].

V.1.2 Point de charge nulle

- Si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est positive et la surface est attracteur de charges négatives (espèces portant des charges négatives) [49].
- Si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est négative et la surface est attracteur de charges positives (espèces portant des charges positives) [49].

Les points d'intersection qui résultent en traçant la courbe  $Q=f(\text{pH})$  donnent les valeurs du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des différents échantillons de la Luffa cylindrica. Le tableau V.1 regroupe ces résultats.

**Tableau V.1.** Les valeurs du point de la charge nulle des différents échantillons de la Luffa cylindrica

échantillons	FLB	FL+HNO <sub>3</sub>	FL+NaOH	FL+KOH	FL+AA
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	6,667	6,441	6,851	6,845	5,47

Avec :

FLB : fibre de la Luffa brute.

FL+AA : fibre de la Luffa traitée par l'acide acrylique.

FL+HNO<sub>3</sub> : fibre de la Luffa traitée par l'acide nitrique.

FL+KOH : fibre de la Luffa traitée par l'hydroxyde de potassium.

FL+NaOH : fibre de la Luffa traitée par l'hydroxyde de sodium.

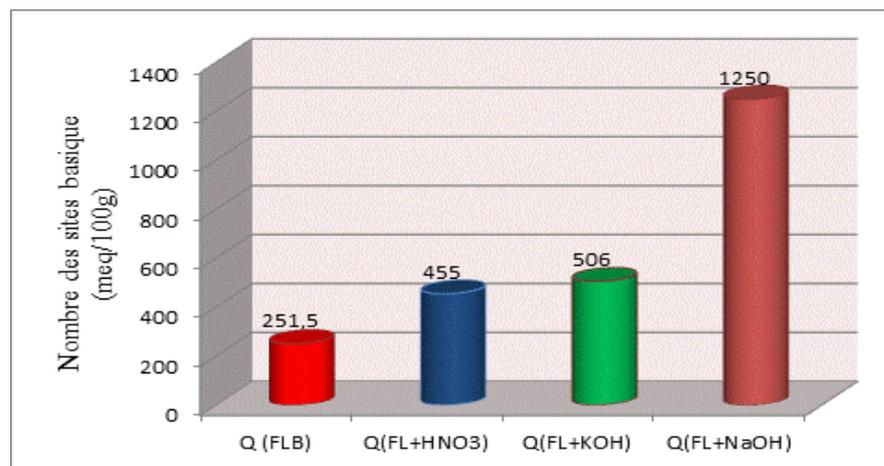
Le  $pH_{pzc}$  de la Luffa brute égale 6,66, cela veut dire qu'à pH inférieure à 6,66 la surface est prédominante par les charges positives or à pH supérieur elle est chargée négativement cela se vérifie par d'autres travaux effectués auparavant [50] .

La Luffa traitée par l'acide nitrique et l'acide acrylique ont un caractère acide avec  $pH_{pzc}=6,441$  pour (FL+HNO<sub>3</sub>) et 5,47 pour (FL+AA), ceci se traduit par la formation de sites acide sur la surface modifiée de notre fibre.

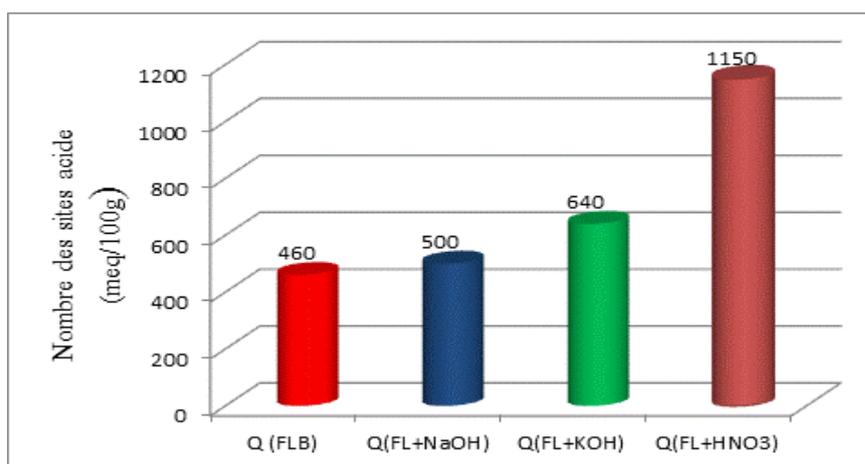
A l'inverse, la Luffa traitée par la base est de caractère basique (pH=6,85), cela nous indique que les sites actifs de la surface de la fibre est chargée négativement, donc ils favorisent l'attraction des molécules chargées positivement.

### V.1.3. Sites actifs de surface

Cette analyse permet de quantifier le nombre de sites acides de surface des différents types de Luffa. Les résultats sont présentés sur la figure (V.1) et la figure (V.2) suivante :



**Figure V.1 :** Effet du traitement acido-basique sur le nombre de sites basique total de la surface de différents types de Luffa.



**Figure V.2 :** Effet du traitement acido-basique sur le nombre de sites acides total de la surface de différents types de Luffa.

La *Luffa cylindrica* lavée présente une basicité totale de 251,5 meq/100g, un traitement à d'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium à 1N dans les conditions précitées augment son basicité de plus de 80%. Cela suggère que la neutralisation des sites acides de surface a eu lieu sous l'effet de la potasse et de la soude.

Par ailleurs le traitement par l'acide nitrique améliore son acidité à plus de 61% soit une valeur de 1150 meq/100g. Ceci est probablement dû à l'apport de l'oxygène par l'acide nitrique lors du traitement oxydant.

En effet, l'acide nitrique se greffe à la surface de la Luffa par leur oxygène de deux manières possibles : 1) soit par des interactions entre l'agent oxydant et les atomes de carbone qui possèdent des valences libres (atome insaturé) situé dans la structure de Luffa, 2) soit par des réactions chimiques entre l'agent oxydant et les différents groupements existant déjà sur la surface de Luffa.

#### V.1.4. La masse volumique apparente

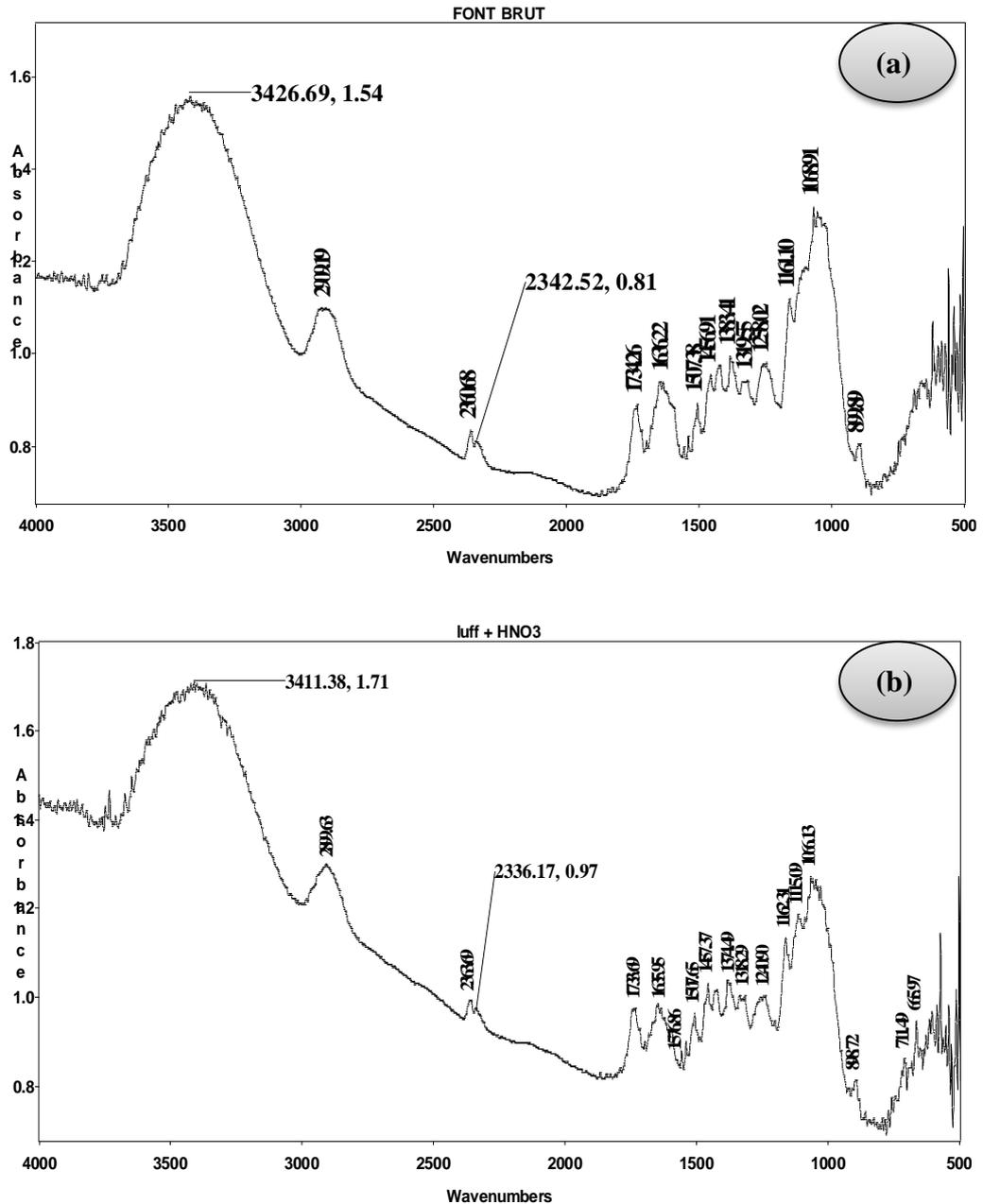
**Tableau V.2.** La masse volumique des différents échantillons de la *Luffa cylindrica*.

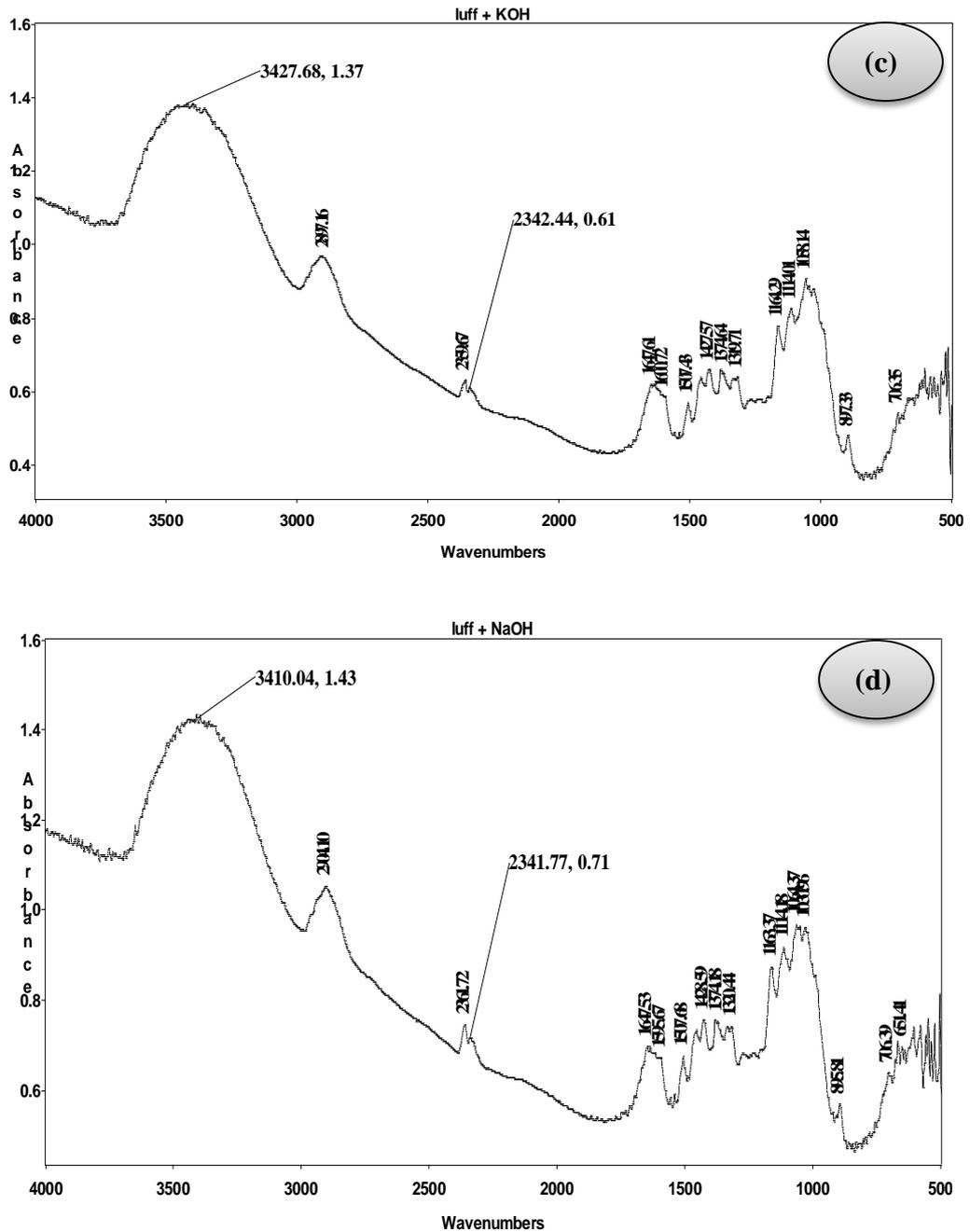
échantillons	FLB	(FL+HNO <sub>3</sub> )	(FL+NaOH)	(FL+KOH)	(FL+AA)
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,299	0,216	0,206	0,204	0,179

La masse volumique de la *Luffa cylindrica* varie en fonction du traitement. Cette variation est due à la perte de la masse au cours du traitement. Ceci suggère que l'acide et la base utilisés dégradent la structure du matériau et augmente sa porosité.

V.1.5 Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

L'analyse FTIR est visualisée par la figure V.3 (a, b, c, d) suivante :





**Figure V.3.** Spectres FTIR des différents Luffa : FLB (a), FL+HNO<sub>3</sub> (b), FL+KOH (c), FL+NaOH (d)

Les bandes d’absorptions correspondantes à la vibration des groupements fonctionnels pour les échantillons de la Luffa brute et modifiée sont présentées dans le tableau (V.3) :

**Tableau V.3.** Les bandes d'absorption des différents types de la Luffa.

<b>Liaison correspondante</b>	<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Types de la Luffa</b>
Lien β- Glucosidique	899 899	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+KOH)
C-OH alcool primaire dans la cellulose	1066 1068	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> )
C-O-C pont antysimetryque dans la cellulose et hémicellulose	1161 1162 1163	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+KOH), (FL+NaOH)
=C-O- contrainte asymétrique axiale dans les groupes d'éther, d'ester, et de phénol	1258 1240,	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> )
C-H de CH <sub>2</sub>	1319 1318 1427	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+NaOH), (FL+KOH)
C-H de CH <sub>3</sub>	1383 1374 1457	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+KOH), (FL+NaOH)
C-H Bande aromatique (lignine)	1507	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+KOH), (FL+NaOH)
H-O-H eau	1636 1635	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> )
C=O Acétyle ou acide carboxylique	1734 1733	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ).
O-H lien de cellulose	2909 3426	FLB, (FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+KOH), (FL+NaOH)
C-H déformé de CH <sub>2</sub>	706 711	(FL+HNO <sub>3</sub> ), (FL+KOH), (FL+NaOH)
Anhydroglucose	1114	(FL+NaOH)
-C=C-	1647	(FL+KOH), (FL+NaOH)
C-O	1030 1058	(FL+KOH), (FL+NaOH)

Selon les résultats trouvés dans les travaux précédents des types de la Luffa, on confirme l'existence des fonctions superficielles comprenant les cycles aromatiques liées à la lignine ( $1456\text{ cm}^{-1}$  et  $1057\text{ cm}^{-1}$ ) [48], en plus des liaisons C-OR-C à  $1164\text{ cm}^{-1}$  liées au pont antisymétrique dans la cellulose et l'Hémicellulose. La liaison qui caractérise la molécule d'eau a été détectée à  $1635\text{ cm}^{-1}$  [28].

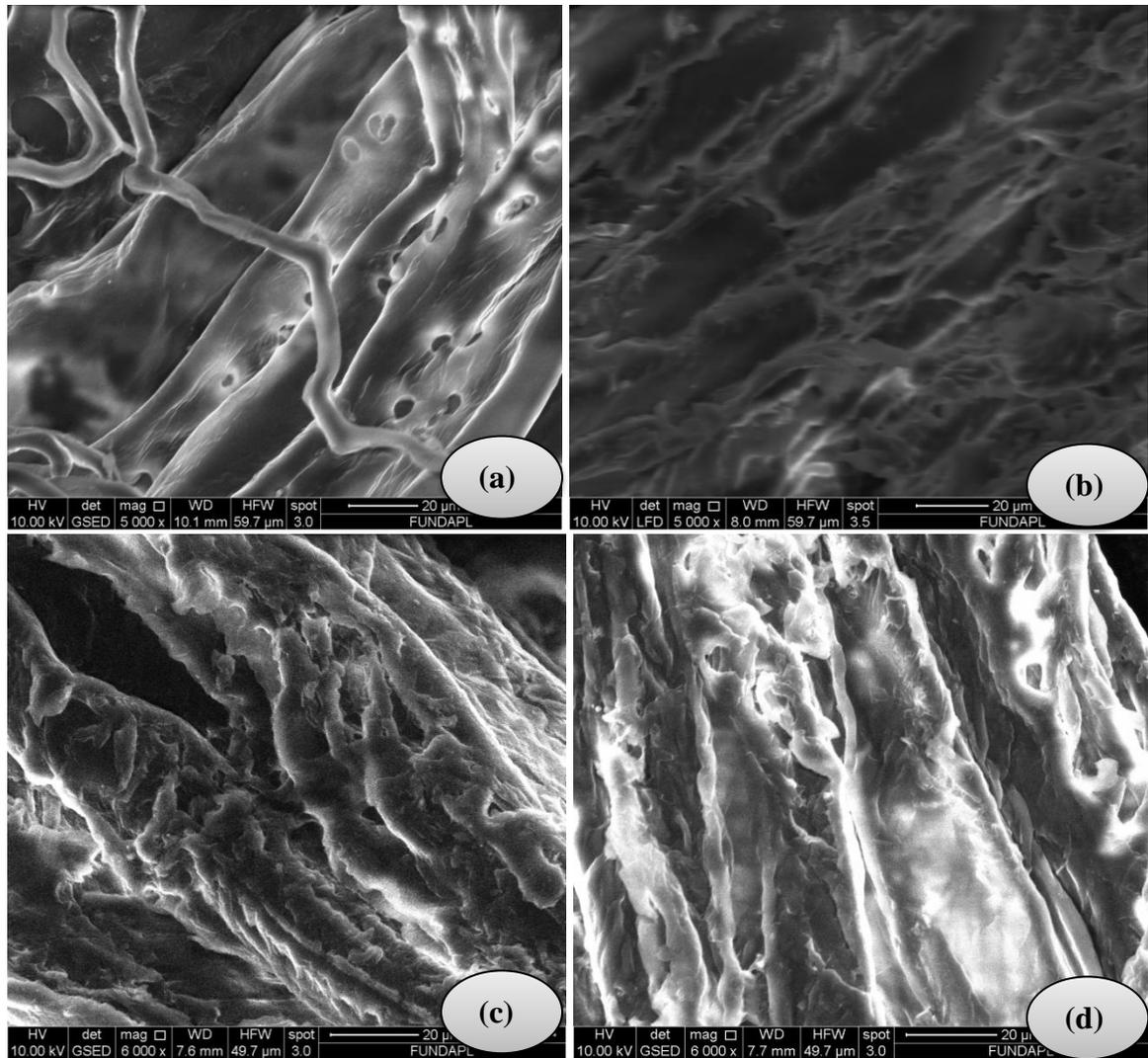
La bande dans le spectre près de  $1730\text{ cm}^{-1}$  est assignée principalement à la vibration étirante de la liaison C=O des groupes carbonyliques et d'acétyle dans le composant de xylème de l'hémicellulose et également des groupes chimiques de lignine étudiés par Kataoka et Kondo (1998) [51]. La bande dans la gamme entre  $1064$  et  $1068\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison C-OH du l'alcool primaire dans la cellulose [40].

Les autres bandes sont également bien connues et spécifiques à la cellulose .On peut citer comme exemple la grande bande à  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  liés au groupe de O-H ou la bande de C-H à  $2900\text{ cm}^{-1}$  .Les bandes entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  sont aussi spécifique à la cellulose. Cependant, certaines bandes restent indéterminées.

### V.1.6 Analyse par la Microscopie Électronique à Balayage MEB

#### V.1.6.1 : Morphologie et microstructure

L'imagerie de nos matériaux est visualisée sur la figure V.4 suivante :



**Figure V.4.** Micrographes de la microscopie électronique à balayage de la FLB(a), (FL+HNO<sub>3</sub>) (b), (FL+KOH) (c), (FL+NaOH) (d).

La figure V.4 [a, b, c, d], montre la morphologie des fibres traitées et non traitées de Luffa obtenues en utilisant l'analyse de MEB. Le but étant de vérifier la présence des macrospores dans la structure de la fibre.

On peut voir d'après la fig V.4 (a) que les FLB montrent un aspect homogène, avec une couche riche de lignine externe autour des fibres comme déjà démontré par les travaux antérieurs [45]. L'éponge est de nature fibreuse et la structure est irrégulière laissant

apparaître avec certaines fissures et des trous, qui indiquent la présence de structure poreuse avec un diamètre correspondant à des ouvertures du type macroporeux.

La figure V.4 (b, c, d) montre la surface des fibres pour différents traitements. Il y avait beaucoup d'éraflures et des petits trous sur la surface traitée dues à l'élimination des hémicelluloses et de la lignine.

À un grossissement plus important on peut voir par conséquent une augmentation remarquable de diamètre des macropores correspond aux fibres traités comme montre la figure de l'annexe (A). Le tableau V.4 suivant présente les ouvertures des macropores pour chaque échantillon.

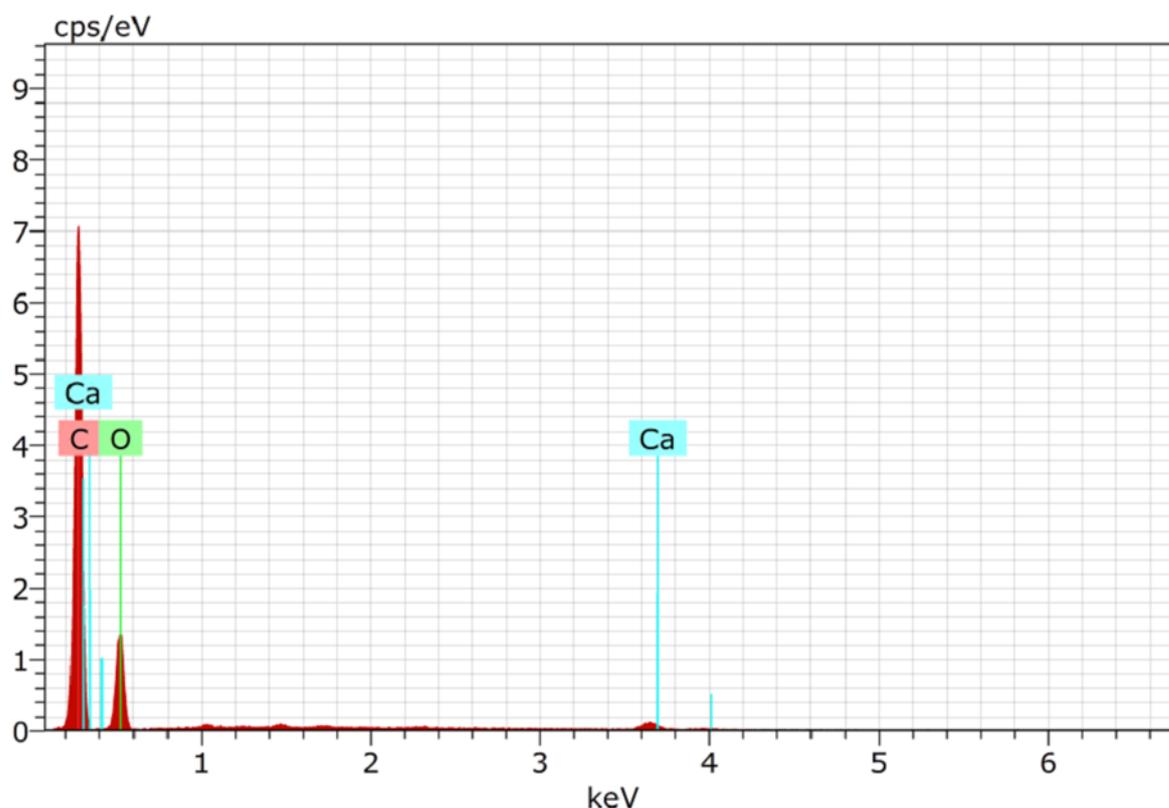
**Tableau V.4.** Diamètres des macropores présents sur la surface des fibres de la *Luffa cylindrica*.

Échantillons	FLB	FL+HNO <sub>3</sub>	FL+NaOH	FL+KOH
Diamètre $\Phi$ ( $\mu\text{m}$ )	0,563	1,626	1,205	1,843

Il apparaît que le traitement acido-basique attaque la structure, en particulier le KOH qui a une grande affinité envers la lignine. Le lavage élimine les produits de dégradation et laisse une porosité plus importante.

## V.1.6.2 : Composition élémentaire

L'analyse par MEB nous a permis aussi d'identifier la composition chimique de la *Luffa cylindrica* qui est présentée sur la figure V.5 suivante :



**Figure V.5.** Spectre montrant la composition de la *Luffa cylindrica* prise par MEB.

La figure V.5 montre la présence de pics correspondant à la présence des éléments Ca, C et O dont la composition massique et atomique est résumée au tableau V.5.

**Tableau V.5.** composition élémentaire de l'adsorbant *Luffa cylindrica*.

Element	%massique	%atomique
<b>Carbone</b>	67,83	74,82
<b>oxygène</b>	29,23	24,21
<b>calcium</b>	2,94	0,97

Il en ressort que le carbone est majoritaire avec près de 68% massique comme dans tous les cas des matériaux naturels carbonés. Bien que le total soit de 100% par rapport aux éléments détectés, il faut signaler que l'hydrogène fait partie de la structure mais n'est pas décelable par la technique.

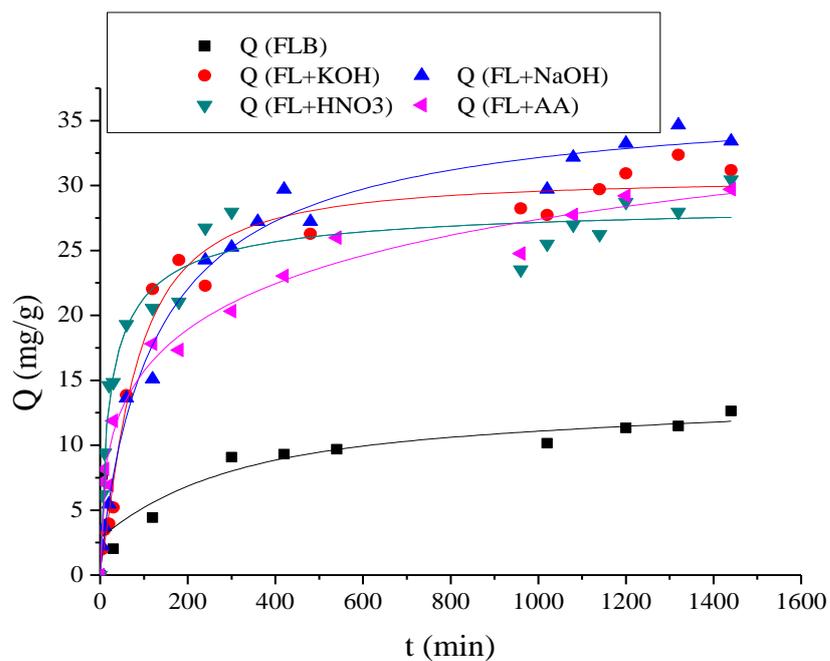
## V.2. Étude de l'adsorption des colorants organiques

### V.2.1. Courbes d'étalonnages

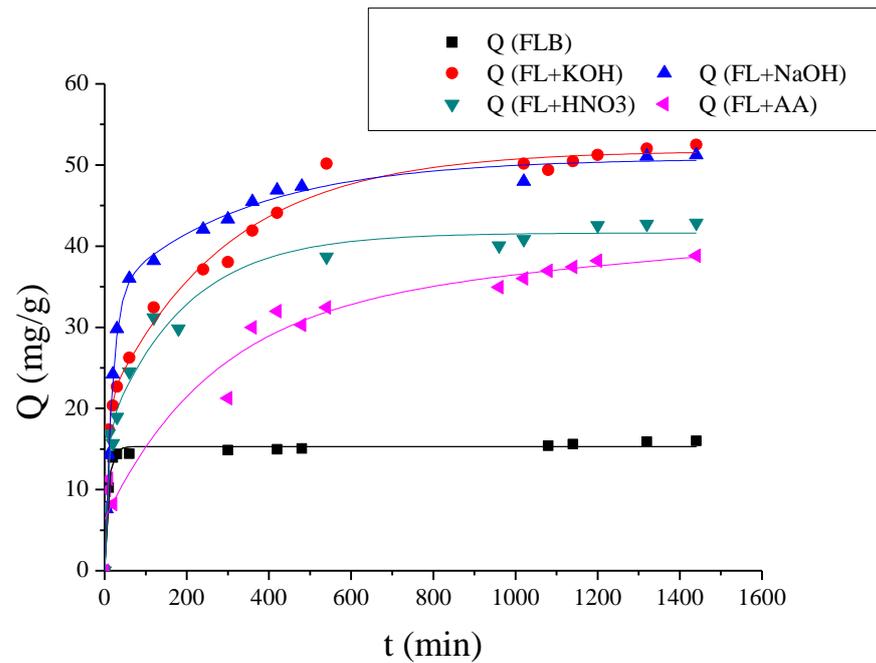
Les courbes d'étalonnage des polluants, Vert Malachite et Rhodamine-B, exprimant l'absorbance en fonction du temps sont présentées dans l'annexe (B). Elles ont été déterminées à 27 C°, température de travail de toutes les étapes d'adsorption.

### V.2.2. Cinétique d'adsorption

Afin de connaître le temps d'équilibre qui correspond à la saturation, le phénomène de transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, sans aucune réaction chimique a été étudié. L'étude consiste à la mise en contact, en batch, du polluant et de l'adsorbant, en suivant les variations de la concentration de la phase liquide au cours du temps.



**Figure V.6.** Cinétique d'adsorption  $Q=f(t)$  pour la Rhodamine-B.



**Figure V.7.** Cinétique d'adsorption  $Q=f(t)$  pour le Vert Malachite.

Les résultats de la (fig V.6) et (fig V.7) montrent que le taux d'élimination sur les différents types des Luffa utilisés croît exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé. Aussi, ce dernier est très rapide les premières 90 minutes et s'amointri au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

De façon générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones :

- La première zone de [5 à 180 min] caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbé dès les premières minutes de contact adsorbé/fibre de Luffa. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps. À la fin de cette zone l'équilibre est atteint alentours de 180 min ce temps est jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'étude des facteurs influençant l'adsorption des colorants sur la Luffa cylindrica.
- La deuxième zone [180min à 24h] se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

Il est remarquable que l'adsorption du Vert Malachite est plus grande que celle de Rhodamine-B pour tous les échantillons préparés. Le tableau suivant montre les quantités adsorbées pour chaque échantillon.

**Tableau V.6.** Quantités adsorbées de Rh-B et du VM sur les fibres de la Luffa brute et modifiées.

échantillon		FLB	FL+HNO3	FL+NaOH	FL+KOH	FL+AA
Q (mg/g)	Vert Malachite	16,00	41,30	51,24	52,48	37,69
	Rhodamine-B	14,60	30,44	34,40	32,17	29,70

#### V.2.2.1. 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 :

##### V.2.2.1.1. Modèle de pseudo premier ordre

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \times t \quad (\text{V.1})$$

Avec :

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ;

$Q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ;

$Q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

##### V.2.2.1.2. Modèle de second pseudo ordre

$$1/Q_t = 1/(Q_e^2 \times k_2) + t/Q_e \quad (\text{V.2})$$

Avec :

$k_2$  : constante de vitesse ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Les résultats obtenus lors de la modélisation sont regroupés dans le tableau V.6 suivant :

**Tableau V.7.** Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour la Luffa brute et modifiée.

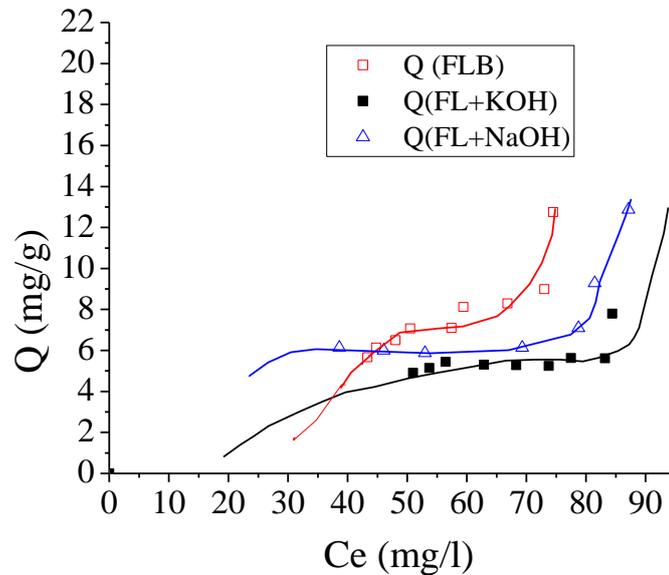
échantillons	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		$Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L.mn <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_2 \cdot 10^4$ (g.mg <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	$R^2$
FLB	Vert Malachite	4,43	0,0014	0,99	15,42	44,5	0,99
	Rhodamine B	6,83	0,0086	0,85	14,70	18,8	0,99
FL+HNO <sub>3</sub>	Vert Malachite	2118	0,0084	0,94	42,01	5,87	0,99
	Rhodamine B	12,85	0,0019	0,64	28,57	5,42	0,97
FL+NAOH	Vert Malachite	28,45	0,0092	0,91	51,81	4,92	0,99
	Rhodamine B	23,28	0,0052	0,93	36,36	1,93	0,98
FL+KOH	Vert Malachite	33,52	0,0036	0,97	53,47	2,96	0,99
	Rhodamine B	27,72	0,0197	0,96	33,55	2,12	0,98
FL+AA	Vert Malachite	28,53	0,0091	0,97	39,52	4,15	0,99
	Rhodamine B	14,48	0,0045	0,85	29,85	3,39	0,98

D'après les résultats obtenus, et en comparant les coefficients de la corrélation, on constate que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux colorants individuels sont plutôt correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieures à 0,97. Ceci indique que le mécanisme d'adsorption pour ces deux colorants sur la Luffa cylindrica est de type chimique (chimisorption) où les forces covalentes sont mises en jeu par l'échange des électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

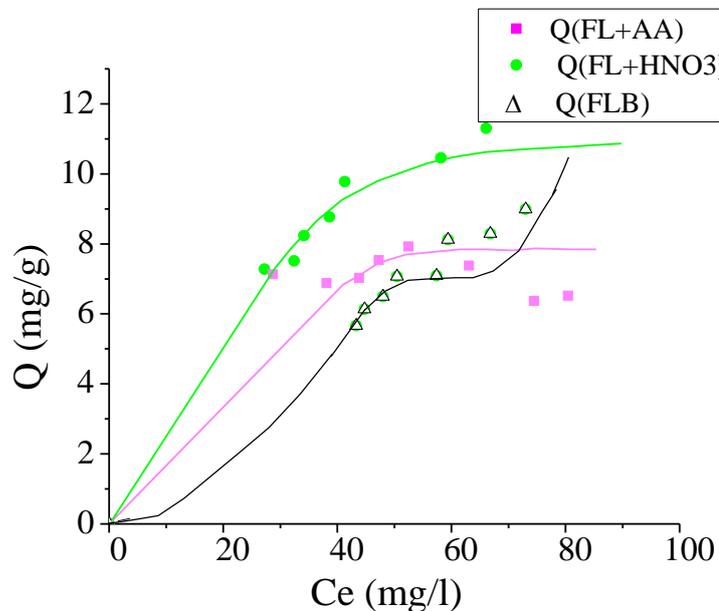
Selon les vitesses de réaction  $K_1$  et  $K_2$ , on remarque que l'adsorption du Vert Malachite se produit plus rapidement que celle de la Rhodamine-B sur les types de Luffa. Cela pourrait être dû à la taille du Vert Malachite qui est plus petite que celle de la Rhodamine B.

## V.2.3 Isotherme d'adsorption

Les résultats correspondants à l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en fonction de la concentration d'équilibre  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sont traduits sous forme de courbes  $Q_e = f(C_e)$  (de fig V.8 à fig V.13).

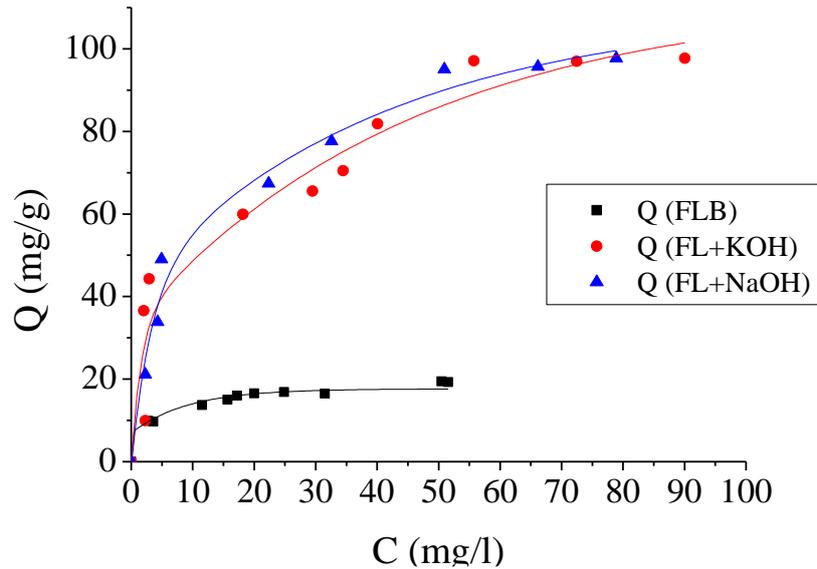


**Figure V.8.** Isotherme d'adsorption de la Rhodamine-B sur la fibre brute et traitée par la base.

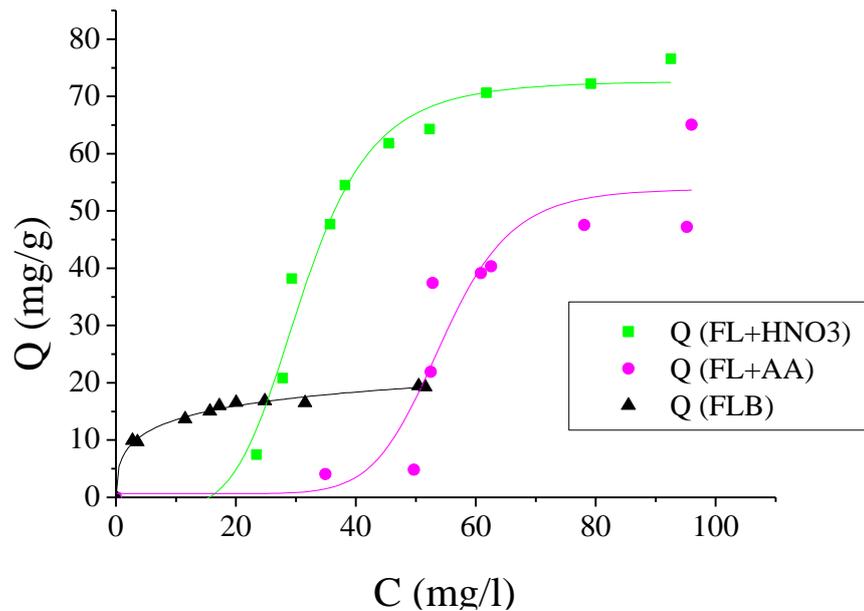


**Figure V.9.** Isotherme d'adsorption de la Rhodamine-B sur la fibre traitée par l'acide nitrique et l'acide acrylique.

De façon globale, l'allure des isothermes de Rhodamine-B montre qu'il s'approche de classe **L** sur les fibres qui ont subi un traitement acide et organique (fig V.8), et de classe **S** sur les fibres brutes et traitées par la base (fig V.9) selon la classification de Giles. Suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation de monocouche.



**Figure V.10.** Isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur la fibre brute et traitée par la base.



**Figure V.11.** Isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur la fibre traitée par l'acide nitrique et l'acide acrylique.

Pour le Vert Malachite, l'allure des isothermes montre qu'il s'approche de classe **L** sur les fibres brutes et traitées par la base (fig V.10), et de classe **S** sur celles qui ont subi un traitement acide et organique (fig V.11). Cette forme dite de Langmuir est courante et se produit lors de l'adsorption des solutés mono dispersés. L'interaction entre les molécules du soluté est de type Van Der Waals.

#### V.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Deux modèles courants peuvent décrire les isothermes d'adsorption obtenues à savoir Langmuir et Freundlich.

##### ↻ Équation du modèle de Langmuir

L'équation qui caractérise le modèle de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$Q_e = (Q_m \times K_l \times C_e) / (1 + K_l \times C_e) \quad (\text{V.3})$$

La linéarisation donne :

$$1/Q_e = 1/(Q_e \times K_l) \times (1/C_e) + 1/Q_e \quad (\text{V.4})$$

Avec ;

$Q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir (mg/g).

$Q_m$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$K_l$  : constante relative à l'énergie d'adsorption.

##### ↻ Équation du modèle de Freundlich

Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{V.5})$$

La linéarisation donne :

$$\ln Q_e = \ln K_f \times \frac{1}{n} C_e \quad (\text{V.6})$$

Avec :

$Q_e$ : la capacité d'adsorption en (mg.g<sup>-1</sup>)

$C_e$  : la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$K_f$  et  $n$  : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'affinité et de la capacité d'adsorption. Il est à noter que  $n$  doit être compris entre 0 et 1 confirmant l'adsorption en monocouche.

**Tableau V.8.** Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour tous les échantillons de la *Luffa cylindrica*.

échantillons	Colorants	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_l$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
FLB	Vert malachite	19,34	0,271	0,96	7,58	0,243	0,97
	Rhodamine B	43,29	0,003	0,93	0,27	0,815	0,93
(FL+HNO <sub>3</sub> )	Vert malachite	29,32	0,012	0,56	6,80	0,551	0,86
	Rhodamine B	18,11	0,026	0,40	1,35	0,516	0,71
(FL+NAOH)	Vert malachite	108,69	0,110	0,96	19,41	0,391	0,92
	Rhodamine B	69,93	0,001	0,63	0,43	0,681	0,52
(FL+KOH)	Vert malachite	84,74	0,336	0,89	30,92	0,255	0,95
	Rhodamine B	9,36	0,021	0,59	0,78	0,462	0,42
(FL+AA)	Vert malachite	6,74	0,011	0,65	0,87	0,932	0,93
	Rhodamine B	11,45	0,038	0,78	4,013	0,160	0,42

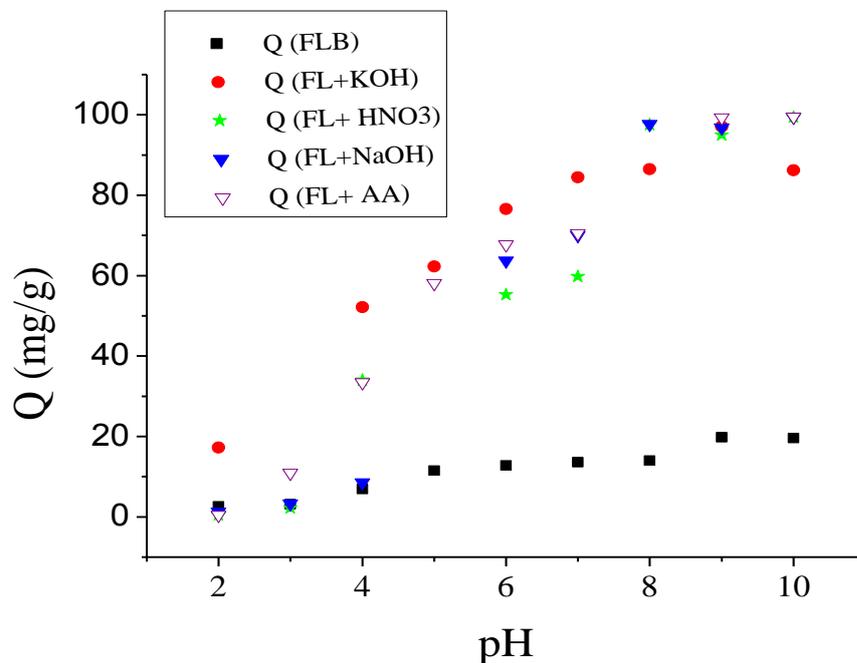
En se basant sur les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, le modèle de Freundlich est plus approprié pour modéliser l'adsorption du Vert Malachite tandis que le modèle de Langmuir est plutôt adopté à celle de la Rhodamine-B.

Le traitement de la fibre de la *Luffa* améliore la quantité maximale d'adsorption d'une manière assez significative en particulier avec le Vert Malachite qui est d'environ 78 %.

### V.3. Effet du pH

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, Le changement du pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de surface d'adsorbant [49], car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une molécule chargée. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante.

On a travaillé dans les conditions d'une température de 27°C, une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> du polluant, et une masse de l'adsorbant de 0,1g pour tous les échantillons avec les deux colorants. Les résultats sont présentés sur les figures (V.12) et (V.13).



**Figure V.12.** Effet du pH pour le Vert Malachite

Le pH optimal varie d'un échantillon à l'autre en fonction du polluant à éliminer.

Pour le Vert Malachite, l'adsorption augmente proportionnellement de façon significative avec l'augmentation du pH (figure V.12) c'est à dire un pH supérieur au  $pH_{pzc}$ . Cette augmentation est due aux fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives des colorants et les charges négatives de surface d'adsorbant.

L'isotherme d'adsorption de la Rhodamine-B est présentée sur la figure (V.13) suivante :

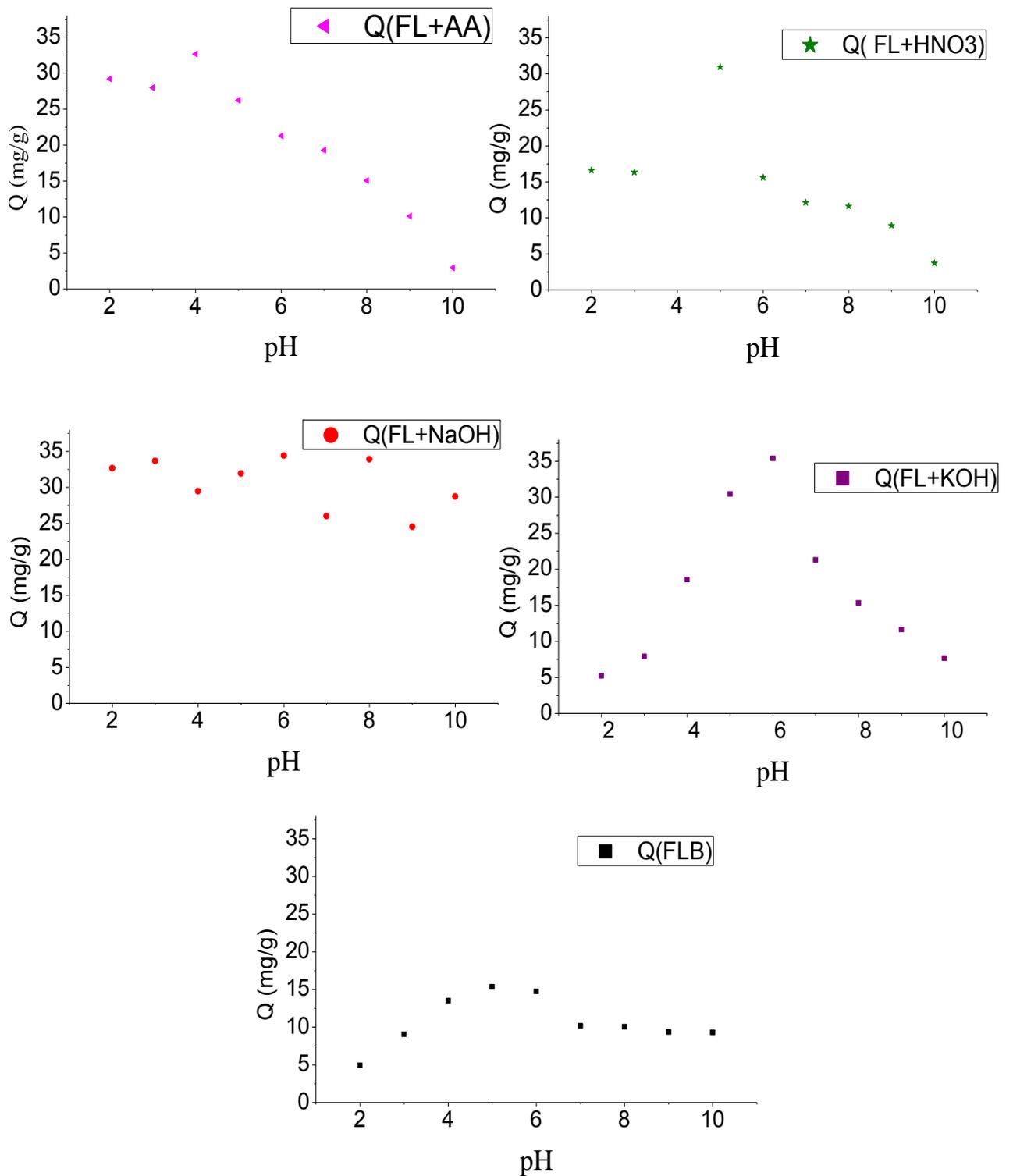


Figure V.13. Effet du pH pour la Rhodamine-B.

D'après la figure (V.13), il était évident que la quantité d'adsorption de Rh-B accru sensiblement quand le pH a été augmenté de 2 à 5. Dans la marge des valeurs du pH étudiées de 6 à 10, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de pH. Les résultats montrés sur la figure (V.13) ont démontré que l'adsorption a été étroitement liée à la charge extérieure de la fibre. Quand le pH de la solution est au-dessous de la valeur de  $pH_{PZc}$  pour tous les échantillons, la Luffa possède une surface chargée positivement et en faveur pour la fixation des espèces ioniques chargées négativement.

## BIBLIOGRAPHIES

- [1]. Demir, H.; Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S., Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *153* (1–2), 389-394.
- [2]. Zemmouri, H.; Drouiche, M.; Sayeh, A.; Lounici, H.; Mameri, N., Coagulation Flocculation Test of Keddara's Water Dam Using Chitosan and Sulfate Aluminium. *Procedia Engineering* **2012**, *33* (0), 254-260.
- [3]. L.C. Morais; O.M. Freitas; E.P. Gonçalves; L.T. Vascancelos; C.G. González Beca, Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Res* *33*, 979–988.
- [4]. Rautenbach, R.; Mellis, R., Waste water treatment by a combination of bioreactor and nanofiltration. *Desalination* **1994**, *95* (2), 171-188.
- [5]. Sassi, M.; Bestani, B.; Said, A. H.; Benderdouche, N.; Guibal, E., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbant. *Desalination* **2010**, *262* (1–3), 243-250.
- [6]. Zemmouri, H.; Drouiche, M.; Sayeh, A.; Lounici, H.; Mameri, N., Chitosan Application for Treatment of Beni-Amrane's Water Dam. *Energy Procedia* **2013**, *36* (0), 558-564.
- [7]. Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E., Introduction - Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. In *Biomaterials Science (Third Edition)*, Lemons, B. D. R. S. H. J. S. E., Ed. Academic Press: 2013; pp 24-39.
- [8]. définition et classification des matériaux. [www2.ac.toulouse.fr](http://www2.ac.toulouse.fr).
- [9]. Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A., Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. *Composites Science and Technology* **2007**, *67* (7–8), 1627-1639.

- [10]. Shahidi, F.; Abuzaytoun, R., Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects. In *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press: 2005; Vol. Volume 49, pp 93-135.
- [11]. Chi, F.; Cheng, W., Use of Chitosan as Coagulant to Treat Wastewater from Milk Processing Plant. *J Polym Environ* **2006**, *14* (4), 411-417.
- [12]. Li, Y.; Chen, B.; Zhu, L., Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (19), 7307-7313.
- [13]. Chung, M. K.; Tsui, M. T. K.; Cheung, K. C.; Tam, N. F. Y.; Wong, M. H., Removal of aqueous phenanthrene by brown seaweed *Sargassum hemiphyllum*: Sorption-kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* **2007**, *54* (3), 355-362.
- [14]. Altenor, S.; Gaspard, S., Chapter 1: Biomass for Water Treatment: Biosorbent, Coagulants and Flocculants. In *Biomass for Sustainable Applications: Pollution Remediation and Energy*, The Royal Society of Chemistry: 2014; pp 1-45.
- [15]. Joseph, S.; Sreekala, M. S.; Oommen, Z.; Koshy, P.; Thomas, S., A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. *Composites Science and Technology* **2002**, *62* (14), 1857-1868.
- [16]. Pothan, L. A.; Oommen, Z.; Thomas, S., Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology* **2003**, *63* (2), 283-293.
- [17]. Idicula, M.; Malhotra, S. K.; Joseph, K.; Thomas, S., Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology* **2005**, *65* (7-8), 1077-1087.
- [18]. Pothan, L. A.; George, J.; Thomas, S., Effect of fiber surface treatments on the fiber-matrix interaction in banana fiber reinforced polyester composites. *Composite Interfaces* **2002**, *9* (4), 335 - 353.

- [19]. Krzysztof Urbaniec; Bakker., R. R., Biomass residues as raw material for dark hydrogen fermentation-A review. *international journal of hydrogen energy* **2015**, *40*, 3648 - 3658.
- [20]. Demirbaş, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* **2001**, *42* (11), 1357-1378.
- [21]. Gribova, V.; Crouzier, T.; Picart, C., A material's point of view on recent developments of polymeric biomaterials: control of mechanical and biochemical properties. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (38), 14354-14366.
- [22]. Saito, N.; Yuki, U.; Kaoru, A.; Nobuyo, N.; Masayuki, S.; Kazuo, H.; Nobuhide, O.; Koichi, N.; Norio, I.; Hiroyuki, K.; Seiichi, T.; Morinobu, E., Carbon nanotubes: biomaterial applications. *the Royal Society of Chemistry* **February 2009**, *38*, 1897 - 1903.
- [23]. Abitogun, A. S.; Ashogbon, A. O., Nutritional Assessment and Chemical Composition of Raw and Defatted *Luffa cylindrica* Seed Flour. *Ethnobotanical Leaflets* . **2010**, *V.14*, 225 - 235.
- [24]. Mazali, I. O.; Alves, O. L., Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrica*). *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2005**, *77* (1), 25-31.
- [25]. Dairo, F. A. S.; Aye, P. A.; Oluwasola, T. A., Some functional properties of loofah gourd (*Luffa cylindrica* L., M. J. Roem) seed. *Food Agriculture and Environment ( JFAE)* **January 2007**, *5* (1), 97 - 101.
- [26]. Achigan-Dako; E.G. & N'danikou; S. & Vodouhê; R.S., *Luffa cylindrica* (L.) M.Roem. *Internet] Record from PROTA4U. Brink, M. & Achigan-Dako, E.G. (Editors). PROTA (Plant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique tropicale), Wageningen, Netherlands 2011.*
- [27]. Jack Arnott; , *Luffa* sponge gourd. *The University of Georgia and Ft. Valley State University, the U.S. Department of Agriculture and counties of the state cooperating.*
- [28]. Altınışık, A.; Gür, E.; Seki, Y., A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179* (1–3), 658-664.

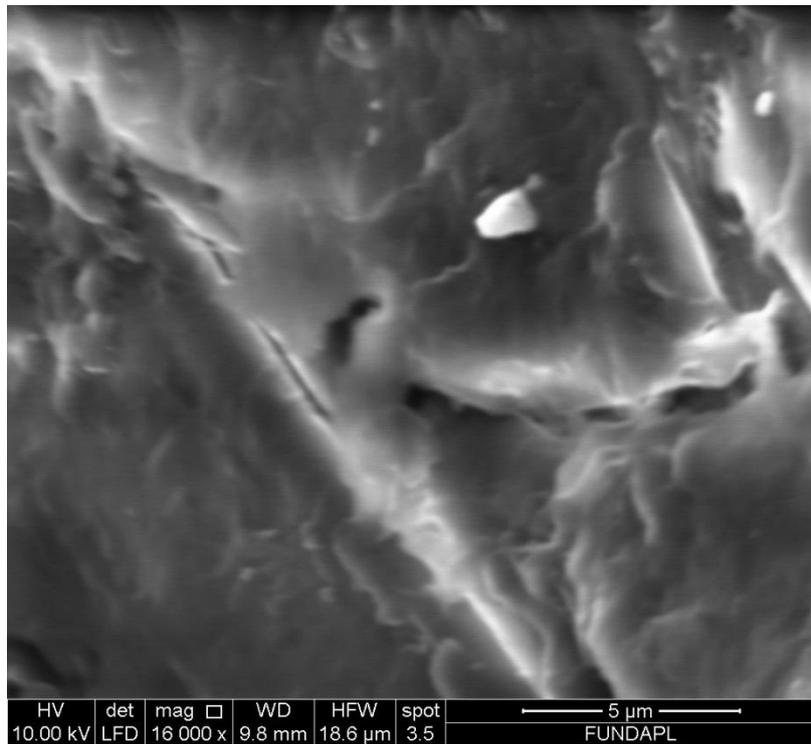
- [29]. Zampieri, A.; Mabande, G. T. P.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Rudolph, A.; Hermann, R.; Sieber, H.; Greil, P., Biotemplating of *Luffa cylindrica* sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors. *Materials Science and Engineering: C* **2006**, *26* (1), 130-135.
- [30]. Gilberto Siqueira; Julien Bras; Dufresne., A., *Luffa cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *bioresources.com* **2010**, *V 5* (2), 727 - 740.
- [31]. Henini, G.; Laidani, Y.; Souahi, F.; Hanini, S., Study of Static Adsorption System Phenol / *Luffa Cylindrica* Fiber for Industrial Treatment of Wastewater. *Energy Procedia* **2012**, *18* (0), 395-403.
- [32]. *Luffa Aegyptiaca*- *Luffa*, Eponge végétale. *société des Gens de Lettres-jardin l'encyclopédie* **2003**.
- [33]. Laidani, Y.; Hanini, S.; Henini, G. In "*Valorisation de la Luffa Cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre. Etude de la possibilité de sa régénération par desorption chimique*" . , V<sup>ème</sup> Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, Tunisie, Tunisie, Novembre, 2010 pp 1 - 8.
- [34]. Jiang, P.-L.; Chien, M.-Y.; Sheu, M.-T.; Huang, Y.-Y.; Chen, M.-H.; Su, C.-H.; Liu, D.-Z., Dried Fruit of the *Luffa*Sponge as a Source of Chitin for Applications as Skin Substitutes. *Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International* **April 2014**, 1 - 9.
- [35]. Partap, S.; Kumar, A.; Sharma, N. K.; Jha, K. K., *Luffa Cylindrica*: An important medicinal plant. *Journal of Natural Product and Plant Resource* **2012**, *V.2* (1), 127 - 134
- [36]. Hamid, B. S. Bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur *Luffa cylindrica*. Université de Haute Alsace - Mulhouse, Juillet 2011.
- [37]. Sakthivel, M.; Vijayakumar, S.; Ramesh, S., Production and Characterization of *Luffa*/Coir Reinforced Polypropylene Composite. *Procedia Materials Science* **2014**, *V.5* (0), 739 - 745.

- [38]. L. Ghali; S. Msahli; M. Zidi; Sakli., F., Effects of Fiber Weight Ratio, Structure and Fiber Modification onto Flexural Properties of Luffa-Polyester Composites. *Advances in Materials Physics and Chemistry* **2011**, V 1 N° 3, P 78 - 85.
- [39]. Boynard, C. A.; Monteiro, S. N.; d'Almeida, J. R. M., Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87 (12), 1927-1932.
- [40]. Cleber, A. L.; Aryane, A. M.; Gonçalves, C. A. J.; Strey, L., Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* **29 May 2014**, 212 - 223.
- [41]. Abdelwahab, O.; Amin, N. K., Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* **2013**, 39 (4), 215-223.
- [42]. Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Singh, P.; Pathania, D., Acrylic acid grafted cellulosic *Luffa cylindrica* fiber for the removal of dye and metal ions. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 98 (1), 1214-1221.
- [43]. Strobin G, K. M., Ciechańska D, Wawro D, Stęplewski W, Józwicka J, et al, Biomaterials contain chitosan and fibroin. *Pol Chitin Soc Monogr* **2006**.
- [44]. Wertz, J.-L., Les hémicelluloses. *Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège* **2011**, pp 3.
- [45]. Innocent, O.; Oboh, E., O.; Thomas, O. K. A., Application of *Luffa Cylindrica* in Natural forme as Biosorbent to Removal Divalent Metals from Aqueous Solutions Kinetic and Equilibrium Study, Waste Water-Treatment and Reutilization. *InTech* **April 2011**, 196 - 212.
- [46]. Laidani, Y.; Hanini, S.; Henini, G., Study Contribution of the Phenol Adsorption Dynamics of the System Fiber *Luffa Cylindrica*. *Energy Procedia* **2012**, 18 (0), 384-394.
- [47]. H. Cherifi; S. Hanini; F. Bentahar, Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. *dessalination* **2009**, 244, 177 - 187.
- [48]. le chauffage ou bois. [www.dixneuf.com](http://www.dixneuf.com).

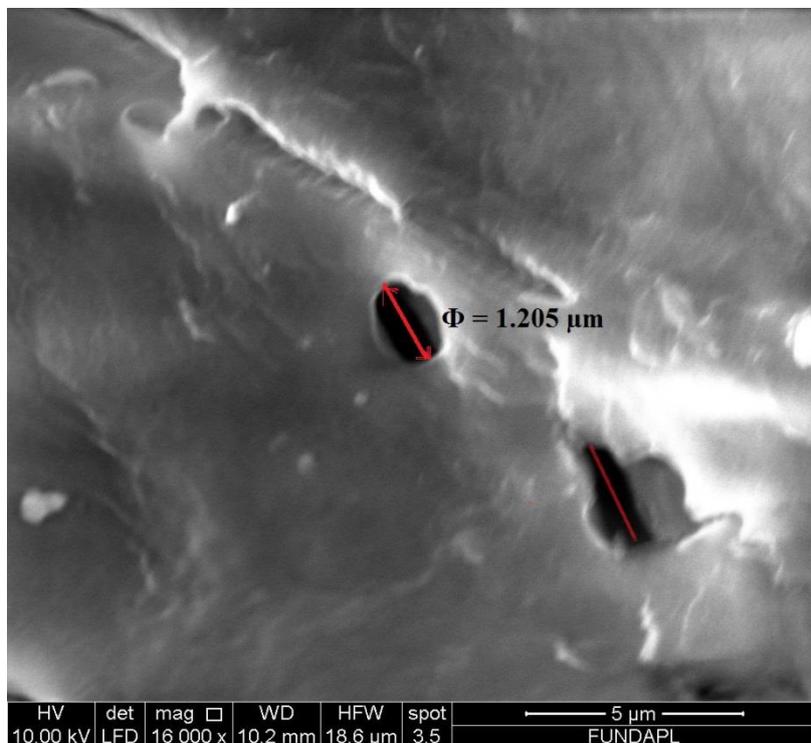
- [49]. Chip Appel ; Lena Q. Ma ; R. Dean Rhue ; Kennelley., E., Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Soil and Water Science Department, University of Florida* **2002**, 1 -17.
- [50]. Olaseni, S. E.; Oladoja, N. A.; Olanriwaju, O.; Christopher, O. A.; Medinat, O. O., Adsorption of brilliant green onto Luffa Cylindrical sponge: Equilibrium, and thermodynamic studies. *ISRN Physical Chemistry* **March 2014**, 2014, 1 - 12.
- [51]. Y .Kataoka; .Kondo, T., FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystallin structure during wood cell wall formation. *macromolecules* **1998**, 760-764, .

## Annexes (A)

Microscopie électronique à balayage :



(a) Fibre brute

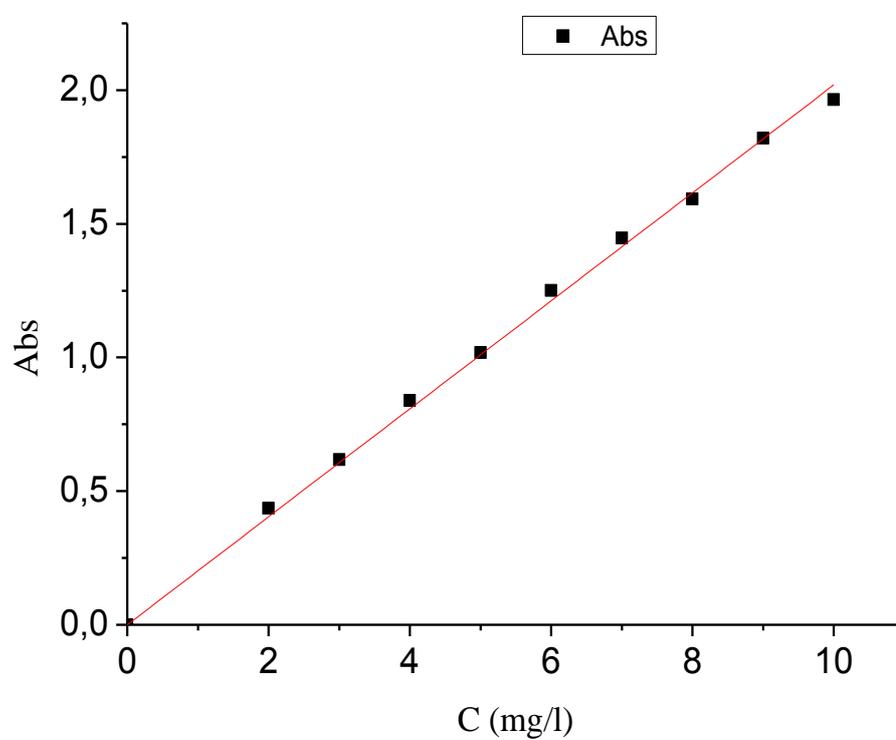


(b) Fibre traitée par NaOH

## ANNEXE (B)

### B.1. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage de la Rhodamine-B

C (mg/l)	0	2	3	4	6	8	9	10
Abs	0	0.436	0.618	0.838	1.251	1.593	1.82	1.964



**Figure B.1 :** Courbe d'étalonnage de Rh-B à 27°C.

## B.2. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage du Vert Malachite

C (mg/l)	0	2	3	4	6	8	9	10
Abs	0	0.436	0.618	0.838	1.251	1.593	1.82	1.964

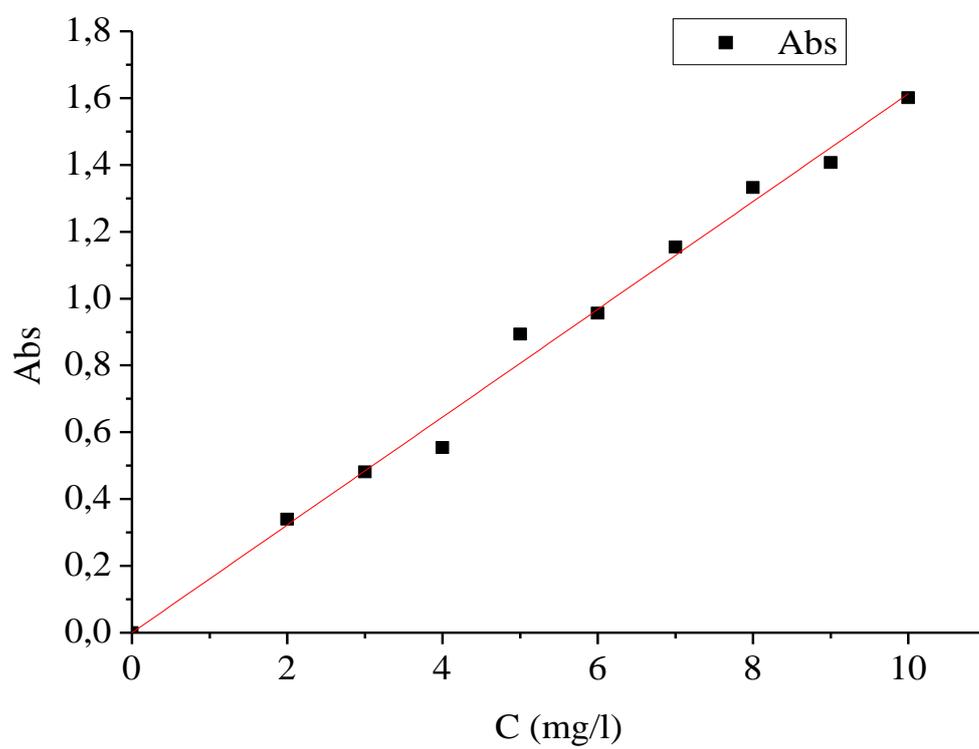


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage du VM à 27C°.

## ANNEXE (C)

### C.1. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite

	<b>FLB</b>	<b>FL+KOH</b>	<b>FL+NaOH</b>	<b>FL+HNO3</b>	<b>FL+AA</b>
<b>temps (min)</b>	<b>Q (mg/g)</b>				
0	0	0	0	0	0
5	7,9107	9,6273	7,6087	9,9378	9,9378
10	10,2359	17,3913	14,2857	16,9257	11,3354
20	13,9556	20,3416	24,2236	15,6833	8,2298
30	14,3894	22,6708	29,8136	18,9441	12,2555
60	14,4203	26,2422	36,0248	24,5346	16,2598
120	14,8231	32,4534	38,1987	31,2118	22,0496
240	14,9658	37,1118	42,0807	32,9147	24,0683
300	14,8543	38,0434	43,3229	34,0062	21,2732
360	14,8853	41,9254	45,4968	34,9378	29,9689
420	14,9473	44,0993	46,8944	36,9565	31,9875
480	15,0713	47,3602	47,3602	37,7329	30,2795
540	15,1022	50,1558	48,2562	38,6646	32,4534
960	15,1642	51,0258	48,0256	40,0621	34,9378
1020	15,3502	50,1552	47,9813	40,8385	36,0248
1080	15,4122	49,3788	48,2562	40,3726	36,9565
1140	15,5982	50,4658	50,0256	40,6832	37,4223
1200	15,6912	51,2422	50,1552	42,5465	38,1987
1320	15,90825	52,01863	51,08696	42,70186	37,57775
1440	16,00124	52,48447	51,24224	42,85714	38,81988

## C.2. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption de la Rhodamine-B

	<b>FLB</b>	<b>FL+KOH</b>	<b>FL+NaOH</b>	<b>FL+HNO3</b>	<b>FL+AA</b>
<b>temps (min)</b>	<b>Q (mg/g)</b>				
0	0	0	0	0	0
5	7,7227	1,9802	2,2277	6,1881	7,1782
10	8,0697	3,4653	3,7128	9,4059	8,1683
20	8,3663	3,9604	5,4455	14,6036	6,9306
30	2,0155	5,1980	8,6633	14,8514	11,8819
60	9,1584	13,8613	13,6138	19,3069	16,3366
120	4,4186	22,0297	15,0990	20,5445	17,8217
180	11,1386	24,2573	20,5445	21,0396	17,3267
240	12,3267	22,2772	24,2574	26,7326	17,8217
300	9,0697	19,8019	25,2475	27,9703	20,3168
360	13,0693	22,0297	22,0297	19,8019	19,8019
420	9,3023	21,0396	29,7029	22,2772	23,0396
480	13,3168	26,267 3	27,2277	20,5445	23,0198
540	9,6899	25,2475	27,9702	22,7722	25,9901
960	13,8118	28,2277	28,4653	23,5148	24,7524
1020	10,1550	27,7227	29,7029	25,4950	25,9901
1080	14,1089	29,2079	32,1782	26,9802	27,7227
1200	11,3178	30,9405	33,2548	28,7128	29,2079
1320	11,4728	32,3673	34,6534	27,9703	29,4554
1440	12,6356	31,1782	33,4059	30,4455	29,7029

## ANNEXE (D)

### D.1. Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur l'adsorption de la Rhodamine-B

	<b>FLB</b>	<b>FL+KOH</b>	<b>FL+NaOH</b>	<b>FL+HNO3</b>	<b>FL+AA</b>
<b>pH</b>	<b>Q (mg/g)</b>				
2	4,9009901	5,19802	32,67327	16,58416	29,2079208
3	9,05940594	7,920792	33,66337	16,33663	27,970297
4	13,5148515	18,56436	29,45545	12,12871	32,6732673
5	15,3465347	30,44554	31,93069	30,94059	26,2376238
6	14,7524752	35,39604	34,40594	15,59406	21,2871287
7	10,1485149	21,28713	25,9901	12,12871	19,3069307
8	10,049505	15,34653	33,91089	11,63366	15,0990099
9	9,35643564	11,63366	24,50495	8,910891	10,1485149
10	9,30693069	7,673267	28,71287	3,712871	2,97029703

### D.2. Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur d'adsorption du Vert Malachite

	<b>FLB</b>	<b>FL+KOH</b>	<b>FL+NaOH</b>	<b>FL+HNO3</b>	<b>FL+AA</b>
<b>pH</b>	<b>Q (mg/g)</b>				
2	2,57764	17,23602	1,24223602	0,465839	0,46583851
3	3,167702	13,97516	3,26086957	2,173913	10,8695652
4	6,89441	52,17391	8,54037267	34,00621	33,3850932
5	11,49068	62,26708	0,46583851	9,31677	58,0745342
6	12,79503	76,5528	63,6645963	55,2795	67,7018634
7	13,57143	84,47205	70,0310559	59,78261	56,5217391
8	13,97516	86,49068	97,6397516	97,54658	70,4968944
9	19,81366	97,03727	96,8012422	94,99379	99,2608696
10	19,6	86,18012	99,4658385	99,39752	99,4534161

## ANNEXE (E)

**E.1. Tableau récapitulatif de l'isotherme l'adsorption du Vert Malachite**

FLB		FL+KOH		FL+NaOH		FL+HNO3		FL+AA	
C (mg/L)	Q (mg/g)								
2,7453	9,9068	2,2981	9,93788	2,298	21,1180	23,447	7,4534	34,937	4,0372
3,5776	9,6894	2,0496	36,559	4,3227	33,8509	27,795	20,807	49,689	4,8136
11,546	13,695	2,9068	44,254	4,9310	49,0683	29,347	38,198	52,484	21,894
15,682	15,031	18,1677	59,937	22,344	67,3913	35,714	47,670	52,795	37,422
17,236	15,993	29,503	65,527	32,657	77,6397	38,198	54,503	60,869	39,130
20,031	16,552	34,472	70,496	50,937	95,0683	45,496	61,801	62,577	40,310
24,847	16,863	40,062	81,832	66,149	95,6770	52,329	64,285	78,105	47,515
31,517	16,490	55,745	97,093	78,886	97,7018	61,801	70,652	95,186	47,204

**E.2. Tableau récapitulatif de l'isotherme d'adsorption de la Rhodamine-B**

FLB		FL+KOH		FL+NaOH		FL+HNO3		FL+AA	
C (mg/L)	Q (mg/g)								
43,3168	5,66831	50,9901	4,90099	38,6138	6,13861	27,2277	7,27722	28,7128	7,12871
44,8019	6,13311	53,7128	5,14301	46,039	5,99956	32,4257	7,50825	38,1188	6,87568
48,0198	6,49752	56,4356	5,44554	52,9702	5,87871	34,1584	8,23019	43,8118	7,02351
50,4950	7,07213	62,8712	5,30410	69,306	6,1386	38,6138	8,76944	47,2772	7,5318
57,4257	7,09571	68,3168	5,28052	78,7128	7,09570	41,3366	9,77722	52,4752	7,92079
59,4059	8,11881	73,7623	5,24752	81,4356	9,28217	41,8316	11,6336	63,1181	7,3762
66,8316	8,29207	77,4752	5,63118	87,1287	12,8712	58,1683	10,4579	74,5049	6,37376
73,0198	8,99339	83,1683	5,61056	87,2589	12,98652	66,0891	11,3036	80,4455	6,51815