

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR.

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

Université Ibn Khaldoune – TIARET.



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique.

Domaine : Sciences de la Matière.

Filière : Chimie.

Spécialité : chimie organique.

Thème :

Elimination de vert de méthyle par un polymère naturel réticulé chimiquement

Présenté Par :

M^{elle} Boudjellaba Djamila.

M^{me} Abdi Boutheina.

Devant le jury :

Dr T Boumethred. (MCB)	Président	UNIV. Tiaret
Dr Kebir-medjhoua A.Z (MCB)	Examineur	UNIV. Tiaret
Dr H Sehil. (MCA)	Encadrant	UNIV. Tiaret
Dr M Badaoui. (MCA)	Co-Encadrant	UNIV. Tiaret

Année universitaire :

2022/2023.

REMERCIEMENTS :

Tous d'abord nous remercions allah pour avoir donnés la volonté pour achever notre travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sien de Laboratoire de chimie à l'université d'Ibn Khaldoune à Tiaret.

Nous teintons en premier lieu à exprimer nous remerciement à notre encadreur Mme Sehil H et monsieur Badaoui M qui a codiriger ce travail.

C'est avec un grand plaisir que nous nous sommes adressées à vous dans le but de bénéficier de votre encadrement et nous étions très touchées par l'honneur que vous avez fait en acceptant de nous confier ce travail.

Merci de nous avoir guidées au long de ce travail, merci pour l'accueil aimable et bienveillant que vous avez réservé à chaque fois.

Nos remerciements vont également aux membres du jury Mme BOUMETHRED T et Melle KIBIR M pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci est aussi adressé à l'ensemble d'équipe technique du Laboratoire de chimie et plus particulièrement Mr LARBI et Mme NADIA.

En fin je souhaite adresser mes remerciement à tous mes enseignants qui on fait prévue de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur.



DEDICACE :

Je dédie ce modeste travail A *Dieu* le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la santé, et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus difficiles.

A mes parents

Ma chère mère *MEBARA*, pour l'affection et l'amour qui m'ont donné le courage et la force dans les moments les plus difficiles.

Mon cher père *AHMED*, pour son soutien moral et ses conseils les plus précieux qui m'ont servi dans ma vie et son encouragement sans limite.

À mes chères Sœurs *KARIMA ; MIYASSA ; BOUCHRA ; CHERIFA*, et ses enfants.

À mes chers frères *MOHAMED* et *ABD EL KADER*.

À ma binôme *BOUTHEINA*, avec laquelle j'ai le plaisir de partager ce travail.

À toutes mes copines

À tout ma famille, et mes collègues.



Djamila

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A l'homme, mon précieux du dieu, qui doit ma vie ma réussite et tous mon respect, mon chère
Ali.

A la femme qui m'a soutenue et encouragé durant ces années d'études, mon adorable mère
Hakima.

A ma chère sœur *Imane*, mon chère frère *Mohamed* et mon chère marie *Djamel* qui ne m'ont pas cessé de me conseiller et encourager tous au long de mes études.

A ma petite fille *Rinad*, qui dieu la protège .

A mon binôme *Djamila* pour ça patience et ça compréhension.

A mes amies et mes camarades.



Bouteina

Sommaire.

SOMMAIRE.

Liste des figures

Liste des tables

Liste des abréviations

Introduction générale.....01

Chapitre I : partie bibliographique

Introduction04

I. la pollution des eaux

I.1 Définition.....05

I.2 Classements de la pollution des eaux.....05

I.3. Caractéristiques des eaux usées.....06

I.4 Les critères de la pollution organique.....07

I.5 Normes et réglementation.....08

I.6. Conséquences de la pollution de l'eau.....08

II. les colorants

II.1. Historique.....09

II.2. Définition.....09

II.3. Propriétés des colorants.....09

II.4. Classification des colorants.....10

II.4.1. Classification chimique.....10

II.4.2. Classification selon le domaine d'application.....14

II.5. Interaction entre colorants et supports.....16

II.6. Utilisation des colorants.....16

II.7. Rôles des colorants.....17

II.8. Toxicité des colorants17

Sommaire.

II.9. Méthodes de traitement des effluents.....	17
II.9.1. Traitement biologique	17
II.9.2. Traitement physique.....	17
II.9.3. Traitement physico-chimique	18
II.9.4. Traitement chimique	18
II.10. le colorant étudié	
II.10.1 Définition	19
II.10.2 Caractéristiques physico-chimique	19
II.10.3. Toxicité des colorants étudiés	19
III. L'adsorption	
III.1. Définition.....	20
III .2.Principe	20
III .3.Types d'adsorption	20
Adsorption physique	20
Adsorption chimique.....	20
III.4. Description du mécanisme d'adsorption	21
III.5 Facteurs influençant sur l'adsorption	22
III.6. Isothermes d'adsorption	23
III.6.1 Classification des isothermes d'adsorption	24
III.6.2. Modèles d'adsorption.....	25
Modèle de Langmuir	25
Modèle de Freundlich	26
III.7. Structure poreuse des adsorbants	27
IV. le chitosane	
IV.1 Découverte.....	28

Sommaire.

IV.2 Structure chimique	28
IV.3 Disponibilité de la chitine	29
IV.4 Procédé d'obtention du chitosane	30
IV.5 Propriétés du chitosane.....	31
IV.6. Principales applications du chitosane	32
IV.7. Modification du chitosane	34
Conclusion.....	35
Chapitre II : partie expérimentale	
Introduction.....	44
I. Synthèse et caractérisation du gel.....	45
I.1.Représentation de produit utilisé	45
I.2.Préparation de l'hydrogel	45
I.3.Techniques de caractérisations	
I.3.1.La spectrométrie infrarouge	45
I.3.2. La diffraction des rayons X (DRX)	46
I.3.3.Taux de gonflement	47
I.3.4.PH de point de charge nulle (pH PZC) :.....	47
I.4. Adsorbat.....	48
I.5.Protocole de réalisation des expériences d'adsorption.....	48
I.6.Méthodologie d'Analyse	48
II. Résultats et discussions	50
II.1. Caractérisation	50
II.1.1. La spectroscopie infrarouge.....	50
II.1.2.diffraction des rayons X	52
II.1.3. Point de charge zéro (pHpzc)	53
II.1.4.Taux de gonflements	54
II.2.La courbe d'étalonnage.....	55
II.3.Etude de paramètres influençant l'adsorption.....	55
II.3.1.La concentration en adsorbat.....	56
II.3.2. L'effet du PH	57

Sommaire.

II.3.3.La masse en adsorbant.....	58
II.3.4.L'effet de la température.....	60
II.3.5.L'effet de vitesse d'agitation	61
II.4.Etude de l'isotherme d'adsorption :.....	63
II.5.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	64
II .5.1.Modèle de Langmuir.....	64
II .5.2.Modèle de Freundlich.....	64
Conclusion.....	65

Liste des figures.

Liste des Figure :

Chapitre I : Partie théorique

Figure I.01 : Exemples de colorant azoïque « Orange G ».....	11
Figure I.02 : Exemple de colorant anthraquinonique (Alizarine) red S.....	12
Figure I.03 : Exemple de colorant indigoïde (indigo carmine).....	12
Figure I.04 : Exemple de colorant xanthène (Eosin).....	13
Figure I.05 : Exemple de colorants phtalocyanines (Phtalocyanines à base de zinc).....	13
Figure I.06 : Exemple de colorants nitro (acid yellow17).....	13
Figure I.07 : Exemple de colorants triphénylméthanes.....	14
Figure I.08 : Structure chimique de VM.....	19
Figure I.09 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	22
Figure I.10 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	24
Figure I.11 : Modèle d'adsorption en monocouche	26
Figure I.12 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	26
Figure I.13 : Représentation schématique de la structure des pores de l'adsorbant.....	27
Figure I.14 : Structure chimique de la chitosane.....	28
Figure I.15 : Structure chimique de la chitine.....	29
Figure I.16 : Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacées.....	30
Figure I.17 : La désacétylation enzymatique et chimique de la chitine.....	31
Figure I.18 : Schéma de réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde.....	34
Figure I.19 : Schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.....	35

Chapitre II : Partie expérimentale.

Figure II 01 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	45
Figure II 02 : Spectromètre infrarouge utilisé.....	46
Figure II 03 : Diffractomètre RX utilisé.....	47
Figure II 04 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible.....	49

Liste des figures.

Figure II 05 : Spectre IR du chitosane pur.....	50
Figure II 06 : Spectre IR du chitosane pure avec l'hydrogel.....	51
Figure II 07 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.....	52
Figure II.08 : Diffraction des rayons X du chitosane pure et de l'hydrogel.....	53
Figure II.09 : pH de point de charge nulle d'hydrogel.....	53
Figure II.10 : Influence du pH sur le gonflement du gel.....	54
Figure II.11 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration de VM.....	55
Figure II.12 : Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination de VM..	56
Figure II.13 : Influence de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption de VM.....	56
Figure II.14 : Influence du pH sur le rendement d'élimination de VM.....	49
Figure II.15 : Influence du pH sur la quantité d'adsorption du VM.....	57
Figure II.16 : Influence de la masse du gel sur le rendement d'élimination de VM.....	58
Figure II.17 : Influence de la masse du gel sur la quantité d'adsorption de VM.....	59
Figure II.18 : Influence de la température sur le rendement d'élimination de VM.....	60
Figure II.19 : Influence de la température sur la quantité d'adsorption de VM.....	61
Figure II.20 : Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du VM.....	62
Figure II.21 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité d'adsorption de VM.....	62
Figure II.22 : Isothermes d'adsorption de VM.....	63
Figure II.23 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du VM.....	64
Figure II.24 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du VM.....	65

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS :

- ❖ **A** : absorbance.
- ❖ **C** : concentration de la solution à analyser.
- ❖ **C₀**: Concentration initiale de soluté (mg/L).
- ❖ **C_e**: Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).
- ❖ **DRX** : diffraction des rayons X.
- ❖ **EQ**: Equation.
- ❖ **FTIR** : infrarouge a transformé de fourier.
- ❖ **I** : intensité du faisceau émergent de la solution,
- ❖ **I_o** : intensité du faisceau incident,
- ❖ **IR** : infra rouge.
- ❖ **K_f** : Capacité d'adsorption de l'équation de Freundlich (L/mg)
- ❖ **KL** : Constante de Langmuir
- ❖ **l** : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),
- ❖ **m** : Masse de l'adsorbant.
- ❖ **m_i** : la masse initial de l'hydrogel.
- ❖ **m_f** : la masse finale de l'hydrogel.
- ❖ **n** : constante de Freundlich
- ❖ **nm** : nanomètre.
- ❖ **pH_{PZC}** : pH de point de charge zéro.
- ❖ **Q_e** : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).
- ❖ **Q_m**: Quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire(mg/g).
- ❖ **R²**: coefficient de corrélation.
- ❖ **t** : temps (min).
- ❖ **T** : Transmittance.
- ❖ **TG** : Taux de gonflement
- ❖ **Tr** : tours.
- ❖ **UV** : ultra-violet.
- ❖ **V** : Volume de la solution (L).
- ❖ **VM** : vert de méthyl.
- ❖ **X** : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).
- ❖ **ε** : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.01 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.....	08
Tableau I.02 : Principaux groupes chromophores auxochromes	11
Tableau I.03 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyl.....	19
Tableau I .04 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique.....	21
Tableau I .05 : Exemples de répartition des pores d'un adsorbant.....	27
Tableau I .06 : Teneurs en chitine par espèces.....	28
Tableau I .07 : Propriétés du chitosane.	32
Tableau I .08 : principales applications du chitosane	33

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II.01 : principales bandes d'absorption de chitosane.....	51
Tableau II.02 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	65

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénol, colorants ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et la différente instance nationale et internationale chargée d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie, végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus l'identification l'élimination de polluants impliquée directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystème pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez les l'homme.

Les produits chimiques en générale ont une certaine toxicité, sont considérer comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source généralement les industries chimiques, pétrochimique et agriculture dans la plupart des cas elles sont à l'origine de la contamination de différents endroits de notre planète.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuse industrie : papeterie, cosmétique, agroalimentaires, textile, agriculture, produits pharmaceutiques, ainsi que dans les diagnostics médicale... (1), la production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800000 t/an. Une partie de ses colorants est, approximativement 140000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissue... (2). Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processeur de traitement des rejets liquides.

Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des polluants organiques ou inorganiques

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé. grâce à son pouvoir adsorbant qui est très importants vis-à-vis des colorants, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de

Introduction générale.

grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, conditionnement....) ainsi, au cours de récentes décennies, la recherche des matériaux adsorbants de bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, kaolinite)... (3) a constitué un important thème de recherche. ces adsorbants naturels ont été étudiés avec succès pour l'élimination des polluants de cours d'eau tel que les métaux lourds et les colorants réactifs.

Récemment, les recherches sont orientées vers l'utilisation des produits chitineux tels que la chitine est la chitosane, se sont des bio-polymères les plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées grâce à leurs propriétés intrinsèques, leurs abondances et leur faible coût. En plus ils sont biodégradables et bio résorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Les recherches ont révélé que la bio-sorption est un phénomène complexe où les espèces colorées se déposent sur le bio-sorbant par adsorption aux moyens différents mécanismes de sorption.

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile en particulier le vert de méthyle par adsorption sur un matériau élaboré à partir du chitosane.

Le manuscrit est organisé en deux chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu sur la pollution des eaux, les colorants, ainsi que le processus d'adsorption qui apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une élimination totale du polluant. Enfin la mise en œuvre de l'adsorbant utilisé, ses sources d'extraction, ses propriétés, ses applications et ses modifications.

Le deuxième chapitre rassemblera tous les moyens et les techniques expérimentales utilisés au cours de cette recherche ainsi que l'analyse et l'interprétation des principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques :

(1) :S. Hammami, « étude de la dégradation de colorant de textile par le procédé d'oxydation avancées ; application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, université de la vallée, 2008.

(2) : B Zohra « Activation de noyau de jujube pour l'obtention d'un charbon actif », thèse de doctorat université Abd El Hamide Ibn Badis Mostaganem ; 2018.

(3) : S Saadiaa, « Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage », thèse de doctorat , université Baji Mokhtar.

Chapitre I : partie bibliographique

INTRODUCTION :

Les rejets industriels fortement contaminés engendrent une pollution importante plus particulièrement des milieux aquatiques. Parmi les polluants rencontrés dans ces rejets on peut citer les colorants utilisés dans l'industrie textile connus pour leur toxicité et leur faible biodégradabilité. Il est donc indispensable de traiter ces effluents aqueux avant leur rejet. Plusieurs techniques ont été employées pour le traitement des effluents industriels, parmi ces procédés le processus d'adsorption qui présente de nombreux avantages en particulier sa viabilité économique par l'utilisation simple et efficace de supports poreux naturels ou synthétiques. Néanmoins, l'efficacité du processus d'adsorption dépend de nombreux paramètres en particulier des matériaux préparés et utilisés comme adsorbant (porosité et composition de la surface). Ainsi nous rappelons que l'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est particulièrement prometteuse vu sa forte capacité d'adsorption liée essentiellement à sa grande surface spécifique plutôt qu'à ses interactions de surface avec les éléments en contact. Néanmoins ce support reste très onéreux ce qui pèse lourdement sur le coût de l'opération du traitement des eaux usées pour cela il est indispensable de faire orienter les recherches vers un adsorbant plus ou moins efficace, disponible, moins cher et surtout biodégradable tel que les produits chitineux et leurs dérivés qui ont été largement étudiés au domaine d'adsorption.

I .LA POLLUTION DE L'EAU :

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole de la société humaine. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection de la population exposée à une contamination par des espèces chimiques.

I.1. Définition :

La pollution de l'eau est toute modification défavorable des caractéristiques physicochimique et biologiques de l'eau, ayant un caractère gênant pour les usages humains, la faune ou la flore...(1)

I.2 Classements de la pollution des eaux : La pollution des eaux peut être classé selon :

I.2.1 L'origine de la pollution :

La pollution de l'eau a des origines diverses parmi lesquelles :

- ❖ **L'industrie** : dont les matières organiques azotées ou phosphorées constituent une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Cette eau contient essentiellement des produits toxiques tels les solvants et les métaux lourds. (1).
- ❖ **L'agriculture** : l'utilisation excessive des engrais finissent soit dans les nappes phréatiques ou dans les cours d'eau par ruissellement; ce qui cause essentiellement des pollutions diffuses (2).
- ❖ **Domestique** : elle provient principalement aux rejets domestiques. (3).
- ❖ **Les eaux usées** : peuvent être une source de pollution de l'eau si improprement traitées et elles se déversent dans les cours d'eau ...(2).

I.2.2 Selon le type de pollution :

Dans cette classe de pollution on distingue trois types de pollutions :

❖ **La pollution physique :**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la

pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments)...(4).

❖ **La pollution chimique :**

Cette pollution des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans l'eau, Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuse...(05).

❖ **La pollution biologique :**

Les eaux usées contiennent des microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. (06)

I.3. Caractéristiques des eaux usées :

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique. Ce potentiel de pollution quantifier et apprécié par une série d'analyses ; La mesure de ses paramètres se fait au niveau des rejets, à l'entrée et à la sortie des usines de traitements et dans les milieux naturels. On peut retenir les analyses suivantes :

I.3.1. La température :

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique. (07)

I.3.2. Le potentiel d'Hydrogène (pH) :

L'influence du pH se fait également ressentir par le rôle qu'il exerce sur les autres éléments comme les ions des métaux et de sels ou les micro-organismes dont il peut diminuer ou augmenter leur mobilité en solution disponible et donc leur toxicité. (08).

I.3.3. La turbidité :

La turbidité représente la mesure du niveau d'adsorption ou de dispersion de la lumière par la matière en suspension contenue dans une eau usée (09).

I.3.4. Matière en suspension :

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée (10).

I.3.5. La conductivité électrique (CE) :

La conductivité est la propriété que possède une eau à favoriser le passage d'un courant électrique. La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau (11).

I.3.6. Demande Biologique en Oxygène (DBO) :

C'est le test utilisé pour la détection de la pollution organique des eaux usées et des eaux potables. La DBO permet de mesurer l'oxygène dissous utilisé par les micro-organismes lors de la dégradation de la matière organique (12).

. La DBO peut être utilisée comme indicateur de l'efficacité des stations d'épuration (13).

I.3.7. La Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans les eaux. (15)

I.3.8. La biodégradabilité :

Les coefficients de biodégradabilités sont calculés par le rapport DCO/DBO, et dépend de la nature et l'origine des eaux usées ; le ratio DCO/ DBO pour les eaux usées domestiques est généralement compris entre 1,25 et 2,5 et peut être plus de 10 pour les eaux industrielles; La valeur du coefficient détermine le choix de la filière de traitement à adopter. (16)

I.4 Les critères de la pollution organique :

La plupart des matières organiques ne deviennent polluantes que lorsqu'elles se retrouvent en excès dans le milieu. On distingue :

- les matières organiques biodégradables qui se décomposent dans le milieu naturel.
- les matières organiques non biodégradables (hydrocarbures).

De nombreux micropolluants organiques affectent la qualité des cours d'eau. Ils traversent les stations d'épuration sans être altérés et se retrouvent à l'état de traces dans les rivières. (17)

I.5 Normes et réglementation :

Vu le grand danger que pose l'industrie textile, l'Algérie est comme tous les pays européennes a mis une réglementation stricte N°06-144 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique.

Tableau I.01 : valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles (18) :

paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
PH	6.5-8.5
DBO5 (mg /l)	150
DCO (mg/l)	250
Matière non dissoute (mg /l)	30
Oxydabilité (mg /l)	100

I.6. Conséquences de la pollution de l'eau :

I.6.1. Risque sur la santé humaine :

Les eaux usées peuvent contenir des pesticides, des micro-organismes pathogènes (virus, bactérie, parasites...) et des éléments toxiques. Ils sont dangereux pour la santé humaine. Quand les populations consomment une eau polluée, cela a des conséquences sur leur santé humaine.

I.6.2. Risque sur l'environnement :

Les risques probables de la pollution de l'eau sont

- ✓ Les matières organiques solubles abaissent la teneur en oxygène dans les eaux, ce qui conduit à la réduction et à la mort de la faune aquatique.
- ✓ Les matières en suspension, s'accumulent au fond des cours d'eau, lacs et étangs et causent l'augmentation de la turbidité.
- ✓ Les acides sont toxiques à la vie aquatique et détériorent les réseaux d'égaux..(19).

II. LES COLORANTS :

II.1 Historique :

Les êtres humains ont depuis toujours utilisé les colorants qui ont été appliqués dans pratiquement toutes les activités de la vie quotidienne telles que la peinture et la teinture papier, de la peau et des vêtements...ect Jusqu'au 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle ;ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo (20).L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1859 (21) ; Aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants (25). Ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification ; Un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of deys and coloristes » (UK) et par «American Association of textile chimistes and coloristes » noté (colleur Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant. (22)

II.2 Définition :

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs qui facilitent son utilisation. (21).

II.3 Propriétés des colorants :

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. (23)

L'absorption sélective d'énergie par les chromophores est responsable de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Ce sont principalement les doubles liaisons éthyléniques $-C=C$, les groupements carbonyles $-C=O$, et les groupements azoïques $-N=N-$, La molécule qui les contient devient chromogène. Ils peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupement auxochromes. (21)

II.4 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques ... etc. En fait on est amené à tenir compte simultanément des deux classifications chimiques, qui intéresse surtout le fabricant de matières colorantes par domaine d'application, utilisé par le teinturier (22).

II.4.1. Colorants naturels :

Seuls une douzaine de colorants naturels ont été utilisés : l'indigo (bleu), extrait de l'indigotier, de la famille des papilionacées ; la garance (alazarine, colorant rouge extrait de la racine de *Rubiatinctorum*) ; le campêche ; la gaude (jaune) ; la cochenille (carmin) ; les murex (coquillages dont on extrayait la pourpre) ; les boues et argiles ; l'oxyde de titane ; le carbonate de calcium ; la poudre de lapis-lazuli (bleu outremer) ; les noirs de carbone (24).

II.4.2. Colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité la composition de cette rejet rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles (25).

II.4.3. Classification chimique:

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π) qui donne la couleur de colorant ; il est donc continue dans tous les colorants ; auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.), qui permettent la fixation des colorants sur les substrats ; Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau **I.02**.

Tableau I.02 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante (21).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (NH ₂)
Nitroso (-NO ou -NOH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.4.3.1. Colorants azoïques :

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques (azoïque symétrique et dissymétrique) (26). Leurs structures reposant généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. La production de ce type de colorants est estimée à environ 350000 tonnes par an. Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse (26).

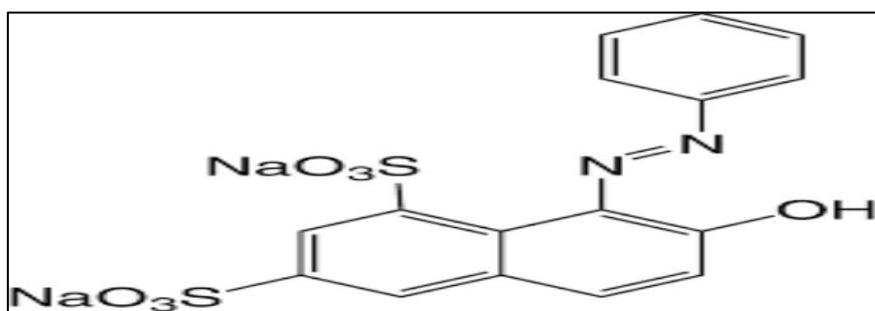


Figure I.1 : exemple Colorants azoïques (Orange G) (27).

II.4.3.2 Colorants anthraquinoniques :

Cette classe constitue les colorants présentant généralement les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de cette classe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau benzénique qui est le chromogène. (28).

Du point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. (29).

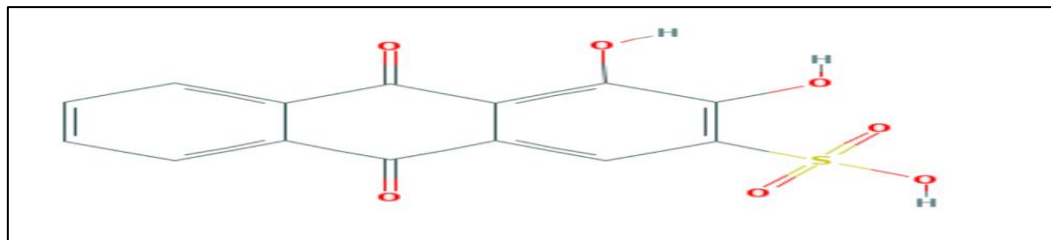


Figure I.02 : Exemple de colorant anthraquinonique (Alizarine, red S) (30).

II.4.3.3 Indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tiennent leur nom de l'indigo dont ils dérivent (un dérivé dibromo-6,6-indigo). Ce type de colorant se caractérise par une grande résistance au lavage ; ainsi les homologues soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise, les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux (31).

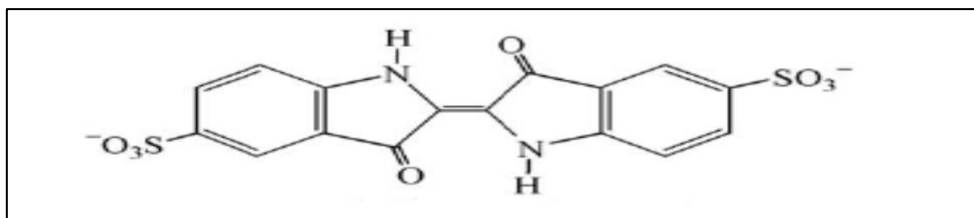


Figure I.03 : Exemple de colorant indigoïde (indigo carmine) (32).

II.4.3.4 Les colorants xanthènes :

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogène. Peu utilisés en tant que teinture ils sont dotés d'une intense fluorescence, qui leur confère la propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines des flux de rejets, etc. Ils peuvent être aussi utilisés comme colorants dans l'industrie alimentaire, cosmétique et textile (33).

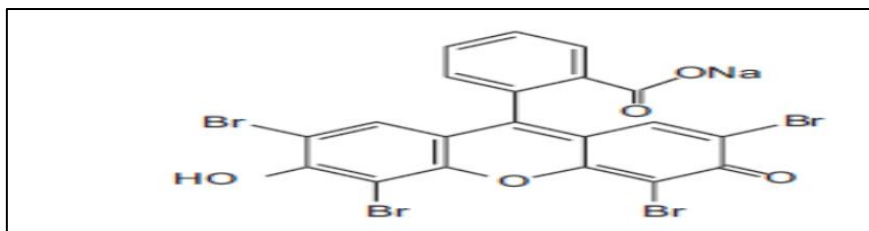


Figure I.04: Exemple de colorant xanthène (Eosin) (34).

II.4.3. 5 Colorants phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central métallique. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils ne sont employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles (35).

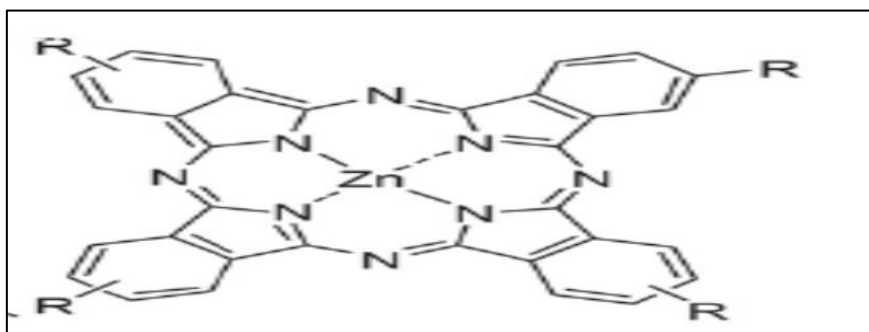


Figure I.05 : Exemple de colorants phtalocyanines (Phtalocyanines à base de Zinc) (36).

II.4.3.6. Nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (37).

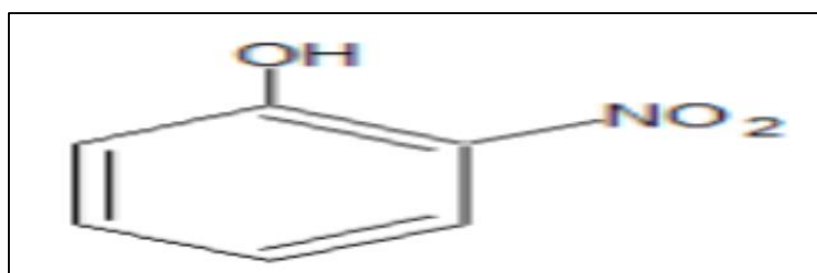


Figure I.06 : Exemple de colorant nitré et nitrosée.

II.4.3.7. Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes(38). Exemple : le vert de méthyl.

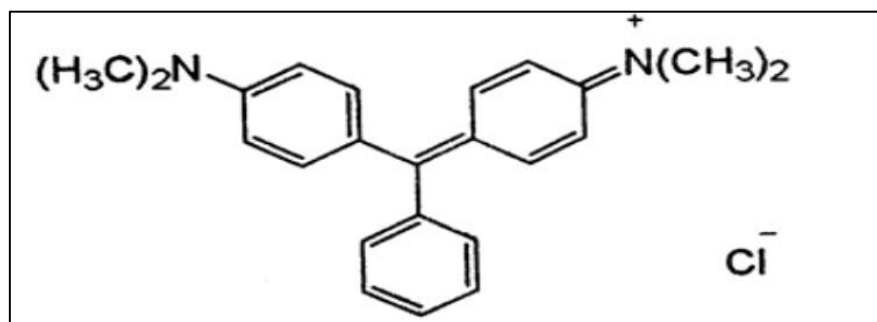


Figure I.07 : Exemple de colorant triphénylméthane.

II.4.4. Classification selon le domaine d'application :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Pour cela on distingue : (39).

II.4.4.1. Colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosique sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (40).

II.4.4.2 Colorants à mordant :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine, la soie, le coton, le papier, l'encre et le cuir (41).

II.4.4.3. Colorants acides ou anioniques :

Soluble dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (42).

II.4.4.4. Colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaitre dans la teinture de laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (42).

II.4.4.5. Colorants dispersés:

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer (42).

II.4.4.6. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont habituellement des colorants insoluble dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduits en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur (43).

II.4.4.7. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Soluble dans l'eau, ils sont utilisés dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (44).

II.5. Interaction entre colorants et supports :

Les liaisons entre les colorants et les différents supports sont généralement classées en trois types (45).

II.5.1. Colorants à liaisons physiques :

Ces colorants développent avec leur support des interactions faible de type Vander Waals ou liaison hydrogène. Ce sont des produits peu couteux mais qui présentent l'inconvénient d'être peu résistant au lavage en raison de leur faible liaison avec le support.

II.5.2. Colorants à liaisons ioniques :

Il s'agit ici d'un type de colorant beaucoup plus répandu dans le monde de la teinture. En effet, les liaisons ioniques sont beaucoup plus fortes et permettent donc une meilleure fixation sur le support.

II.5.3. Colorant à agrégats et précipités :

Ce sont des colorants de nature spéciale car ne développant pas de liaisons avec leur support. Très cher, ces colorants justifient leur coût par une totale imperméabilité au lavage en raison de leur fonctionnement.

II.6. Utilisation des colorants :

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'applications qui sont nombreux et variés (46):

- Teinture et impression sur les fibres et les tissus.
- Teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Colorants pour les vernis à alcool, les résines et les vernis nitro-cellulosiques.
- Préparation des rubans de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur et crayons de couleur.
- Préparation des papiers carbone.
- Colorants pour les emplois médicaux.
- Teinture du papier .on des denrées alimentaires.

II.7. Rôles des colorants :

Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, et de donner envie de consommer cet aliment. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire : redonner l'apparence originale à un aliment, assurer l'uniformité de la couleur et intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur (47).

II.8. Toxicité des colorants :

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules (48).

En effet les colorants jetés dans les effluents menace l'environnement et nécessite des recherches sérieuses dont l'objectif est de les éliminer de l'environnement.

II.9 Méthodes de traitement des effluents :

Selon la réglementation N° 06-141, les effluents textiles avant d'être rejetés dans le milieu hydrique, ils doivent être traités. Pour cela plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés (49), nous citons:

II.9.1. Traitement biologique :

Basé sur les micro-organismes en milieu aérobie ou anaérobie ; C'est une méthode nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète(50).

II.9.2. Traitement physique :

❖ Adsorption:

Ce procédé de séparation constitue aujourd'hui une technologie importante largement utilisé pour la dépollution dans des domaines très variés ; L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide viennent se fixer sur la surface d'un solide (51).

❖ Filtration sur membrane:

L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat à purifier et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques (52).

II.9.3. Traitement physico-chimique :**❖ Coagulation, floculation:**

Le but de ces procédés est de débarrasser des matières en suspension ; Ils impliquent la dispersion des produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mènent à la formation de micro-flocs. (53).

II.9.4. Traitement chimique :**❖ Procédés d'oxydation classique:**

Ils ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone. (54)

❖ Procédés d'oxydation avancée :

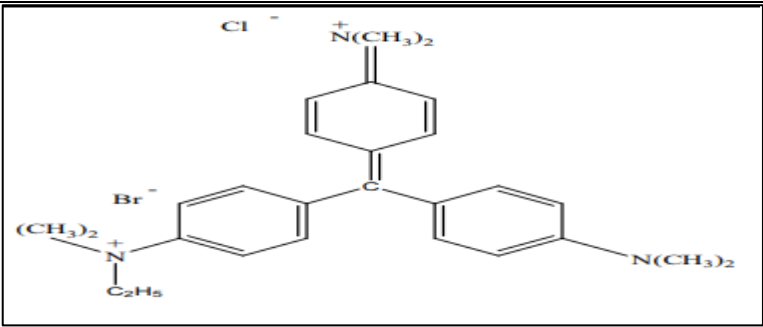
Sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Ils visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO₂, H₂O et éléments inorganiques. (55).

II.10. Le colorant étudié :**II.10.1 Définition :**

Vert de méthyle (VM), vert solide, ou Methyl green est un triphénylméthane du groupe des rosanilines il dérive de l'hexaméthylpararosanilin, sa formule moléculaire brute est C₂₆H₃₃BrClN₃ (56).

I.3.2 Caractéristiques physico-chimique :

Tableau I.03 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyl. (57.58) :

Nom	Vert de méthyle
état physique	Solide
Forme	Poudre cristalline
Couleur	Vert foncé
Point de fusion	>300°C
Inflammabilité	Cette matière est combustible, mais elle n'enflamme pas facilement
Solubilité dans l'eau	60(g /l) à 20°C
Structure	 <p>Figure I.08 : structure chimique de VM</p>
Nom selon l'UPAC	Dichlorure de 4-([4-(Diméthylamino) phényl] {4-[diméthyliminio] cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène})(méthyl)-N,N,N-triméthylanilinium
Poids moléculaire	653.24g/mol

I.3.3. Toxicité des colorants étudiés :

Le vert de méthyl est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. Il provoque aussi des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux et des voies respiratoires (58.59).

III. ADSORPTION :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

III. 1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Le terme surface correspond à la surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules (60). L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption (61).

III. 2. Principe :

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides de fixer sur leur surface certains fluides ; le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique, la cinétique d'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. (62)

III. 3. Types d'adsorption :

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat on distingue deux types : adsorption chimique ou physique.

❖ Adsorption physique :

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat.

❖ **Adsorption chimique :**

L'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique ; Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. (64).

Tableau I.04 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (65).

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature de liaison	Liaison chimique (covalente)	Physique (Wan derWaals)
Quantité adsorbée	Détermination par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Chaleur d'adsorption	De 100 à 1000 kJ/mol	Environ 50 KJ/mol
Cinétique	Lents irréversible	Très rapide, réversible

III. 4. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.09) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules d'adsorbat.

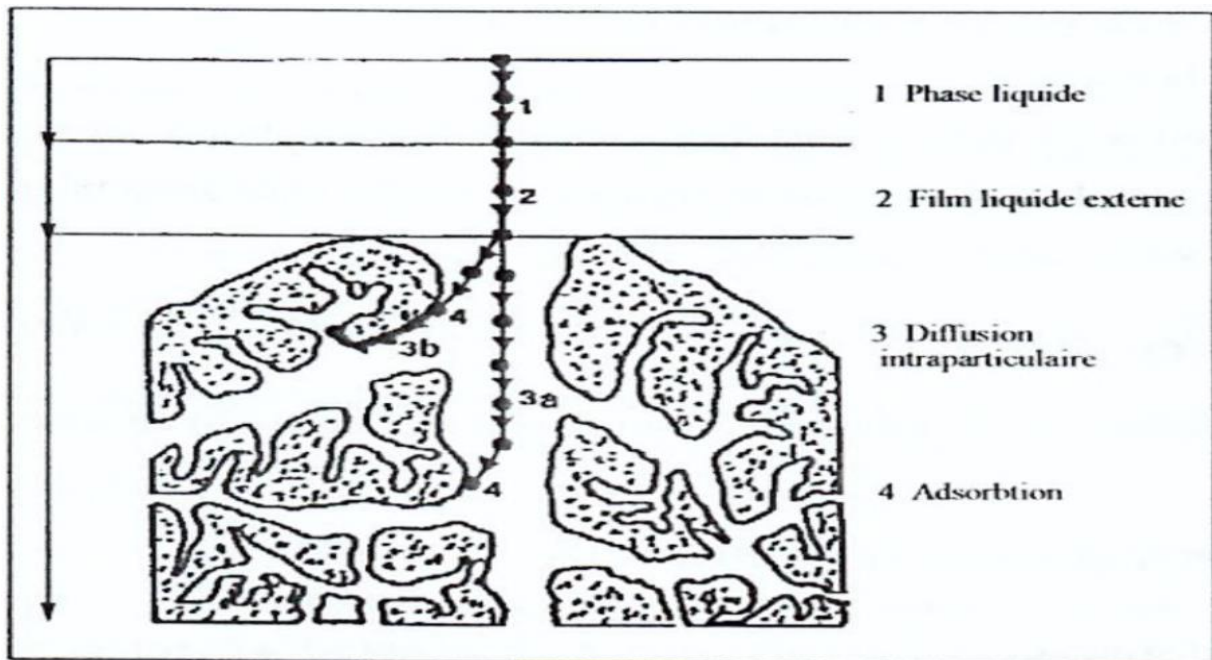


Figure I.09: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (66).

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (66).

III. 5. Facteurs influençant sur l'adsorption :

L'adsorption peut être influencée par différentes paramètres :

III. 5. 1 Concentration en adsorbant et en adsorbat :

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich (67).

III.5.2 Température de la solution :

Pour la physisorption, ce phénomène est exothermique, et les résultats sont nettement meilleurs lorsque le milieu se trouve à basse température. Par contre la chimisorption est endothermique (68).

III.5.3 Présence d'espèces compétitives :

Pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges), Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. (69).

III.5.4 pH du milieu :

L'adsorption est maximale au point isoélectrique. En ce point les liaisons de l'adsorbât avec l'eau sont faibles (70).

III.5.5 Vitesse d'agitation :

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vrai semblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides (71).

III.6. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante(72) :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m = X/m. \quad [\text{EQ I.01}]$$

Sachant que :

- Q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/L).
- C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L).
- C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).
- V : Volume de la solution (L).

- **m** : Masse de l'adsorbant.
- **X** : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e) \cdot V$.

III.6.1 Classification des isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée (Figure I .10). L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes (73) :

- ❖ **isothermes de type S (dite sigmoïde)**: Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- ❖ **isothermes de type L (dite Langmuir)**: sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- ❖ **isothermes de type H (haute affinité)** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- ❖ **isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

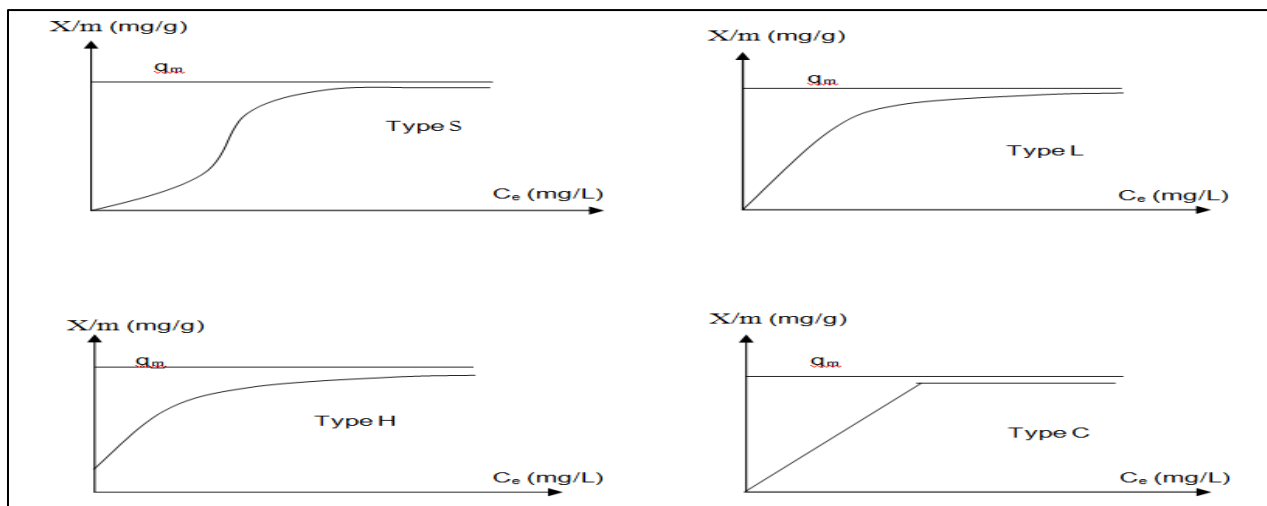


Figure I.10: Les isothermes d'adsorption en phase liquide (69).

III.6.2. Modèles d'adsorption :

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

❖ Modèle de Langmuir :

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes (74) :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule (couche mono-moléculaire).
- Absence d'interaction entre les sites adjacents.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Da ce fait, l'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$Q_e = X/m = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L C_e). \quad [\text{EQ I.02}]$$

Où :

- **X/m**: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) ;
- **Q_m**: Quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono-moléculaire (mg/g) ;
- **K_L**: Constante de Langmuir, elle indique l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir K_L. Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$C_e/Q_e = (C_e/Q_m) + (1/Q_m K_L). \quad [\text{EQ I.03}]$$

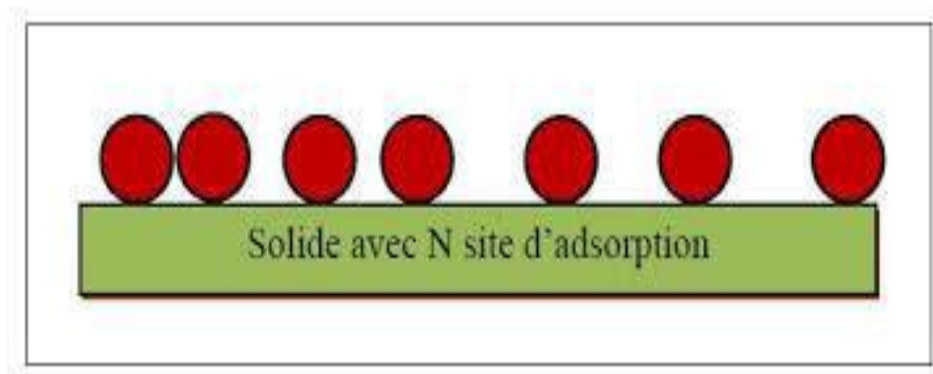


Figure I .11 : modèle d'adsorption en monocouche. (75).

❖ **Modèle de Freundlich :**

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$X/m = K_f C_e^{1/n} \quad [\text{EQ I.04}]$$

K_f et $1/n$: constante de Freundlich, leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e. \quad [\text{EQ I.05}]$$

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouche (76).

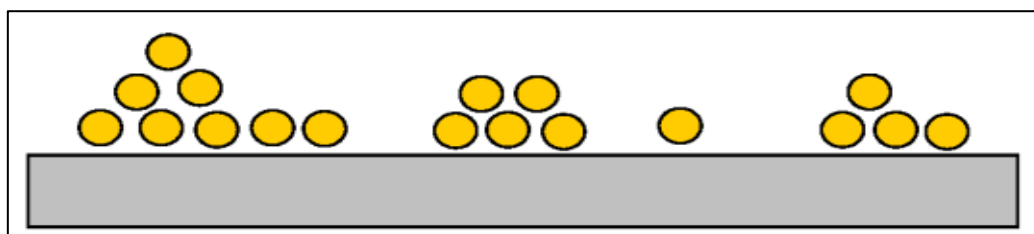


Figure I. 12 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich (75).

III.7. Structure poreuse des adsorbants :

Selon la classification I.U.P.A.C ; les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (77) : les micropores ; les mésopores et les macropores.

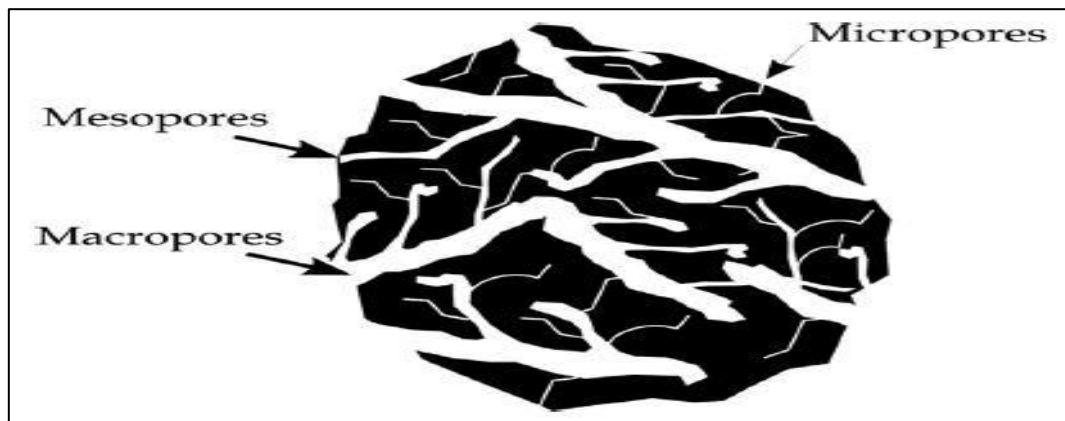


Figure I. 13 : Représentation schématique de la structure des pores de l'adsorbant (77).

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne de l'adsorbant. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

Tableau I .05: Exemple de répartition des pores d'un adsorbant (78).

Désignation	Rayon des pores (nm)	Volumes poreux (cm^3/g)	Surface spécifique (m^2/g)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	400 - 900	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

IV. CHITOSANE :

IV.1 Découverte

La chitine a été découverte en 1811 par Henri Braconnot, qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons. Il appela cette substance « Fungine ». En 1823, Odier a extrait un composé similaire, à partir de la cuticule de l'exosquelette d'un insecte. En traitant une cuticule de coléoptère par de la potasse à chaud, il a obtenu un produit insoluble qu'il nomma chitine (mot grec qui signifie tunique). En 1859, Rouget remarqua que la chitine modifiée, préparée à partir de chitine traité par de la potasse à chaud, était soluble dans des solutions aqueuses acides. Cette propriété a alors été utilisée pour distinguer cette nouvelle substance de la chitine, Le nom chitosane a été introduit pour la première fois en 1894 par Hoppe-Seyler mais la découverte du chitosane est néanmoins attribuée à Rouget (79).

IV.2 Structure chimique :

La chitine et son chitosane dérivé sont des polysaccharides naturels composés de 2 monosaccharides, N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, reliés par des liaisons glycosides B-1,4. Selon la fréquence de ces derniers monosaccharides, la molécule est définie comme chitine ou chitosane. La chitine contient principalement de la N-acétyl-D-glucosamine et peut être transformée en chitosane par désacétylation partielle du monomère N-acétyl-D-glucosamine en D-glucosamine. Le chitosane (CS) est une famille de polysaccharides linéaires composée de glucosamine et de N- acétylglucosamine, reliés entre eux par des liens glycosidiques β (1 \rightarrow 4). La CS est obtenu par désacétylation partielle du polysaccharide naturel, la chitine, qui est essentiellement de la poly (N-acétylglucosamine) (80).

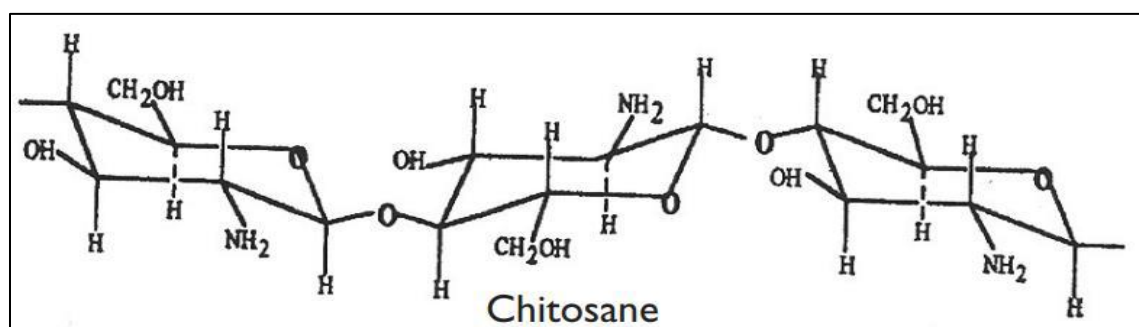


Figure I .14: Structure chimique de la chitosane (81).

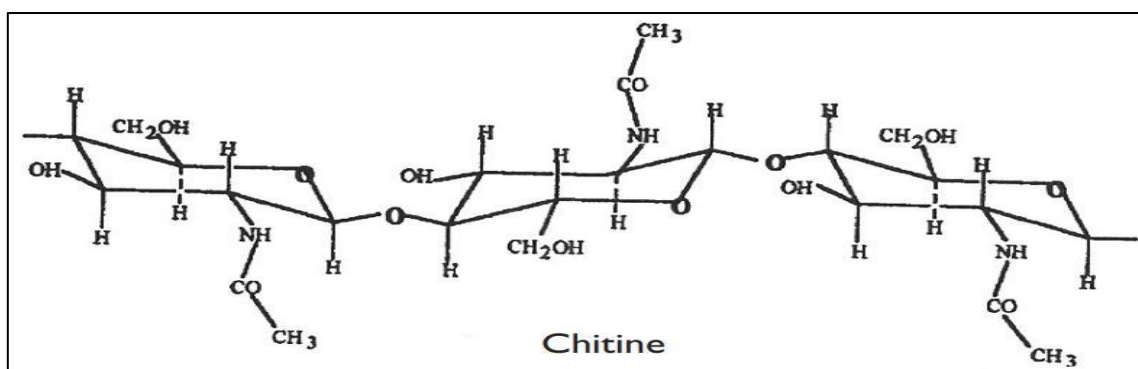


Figure I .15: Structure chimique de la chitine (81).

IV.3 Disponibilité de la chitine :

La chitine est l'un des polymères naturels les plus abondants sur le globe avec la cellulose (82). Ces deux polysaccharides sont similaires du point de vue de leur structure et leurs fonctionnalités.

Les teneurs en chitine varient d'une espèce à l'autre. Le tableau I. montre les écarts qui existent selon les ressources disponibles pour produire la chitine.

Tableau. I .06 : teneur en chitine par espèces(83)

Source	Teneur en chitine (en % mat sec)	Source	Teneur en chitine (en % mat sec)
Arthropodes	2 à 72	Crabes Chinoecetes opilio	26.6
Mollusques	6 à 40	Crevettes Pandallus borealis	17.0
Ponophores	33	Crevettes Cangron cangron	33
Cnidaires (capsules oeufs)	3 à 30	Crevettes Penaeus monodon	3 à 30
Annélides	0.2 à 38	Ecrevisses	0.2 à 38

La production naturelle de chitine est estimée jusqu'à 2,3 milliard de tonnes par an (84). 1328 Mt proviennent de ressources marines (85), dont 29,9 Mt des crustacés, 1,4 Mt des

mollusques et 0,7 Mt des calmars (86). La production de chitine se situe en majorité en Asie-Pacifique (87).

IV.4 Procédé d'obtention du chitosane :

La production commerciale de chitosane utilise la chitine provenant des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes (88).

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de complexe chitine-protéines-minéraux (principalement du carbonate de calcium).

Elle est extraite en trois étapes :

- déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux
- déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines
- décoloration (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires (89).

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane.

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères (90).

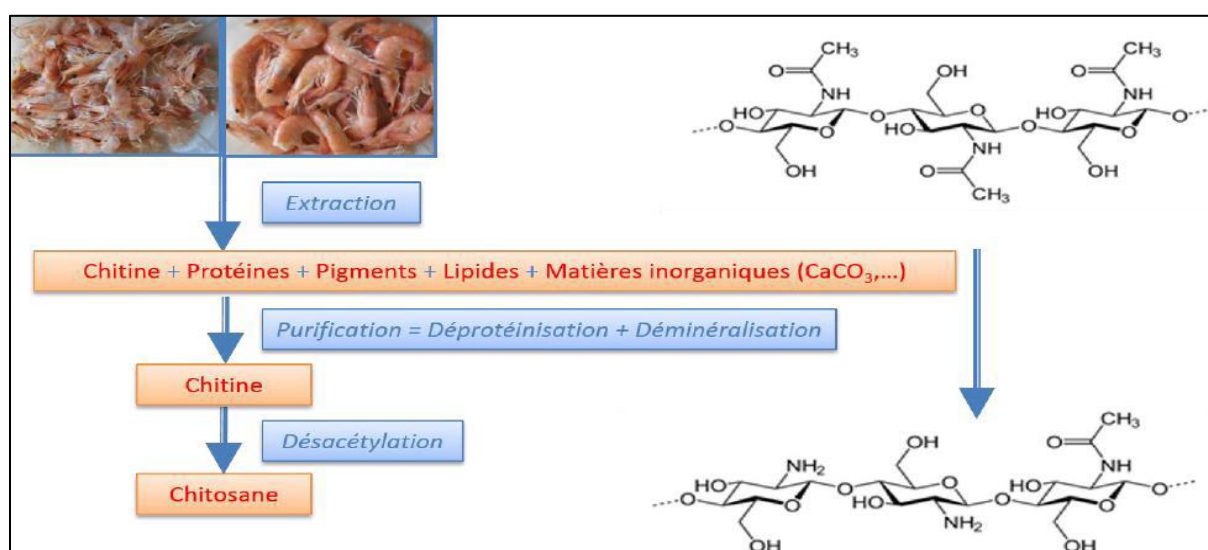


Figure I. 16: Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacés (91).

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- ❖ **voie chimique** : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou $[\text{NH}_2 - \text{NH}_2]$) (120).
- ❖ **voie enzymatique**: avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine (92).

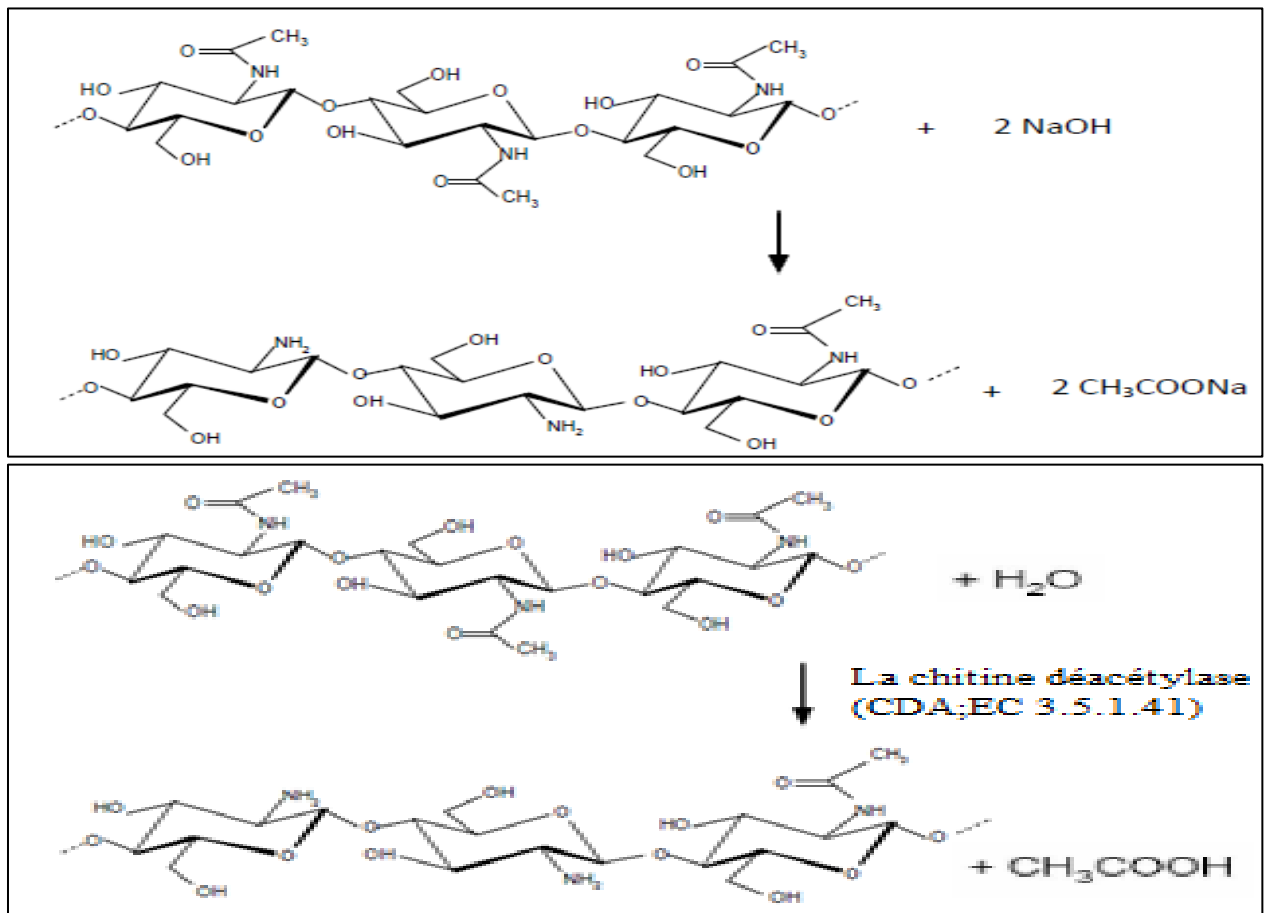


Figure I. 17: La désacétylation enzymatique et chimique de la chitine(93).

IV.5 Propriétés du chitosane :

Les chaînes macromoléculaires du chitosane sont caractérisées par leur masse moléculaire, leur degré d'acétylation et la cristallinité du polymère (le chitosane est une substance semi-cristalline); ce polymère est à la fois une macromolécule polyaminée et polyhydroxylée qui devient un polyélectrolyte lorsque le groupement aminé est protoné, ses caractéristiques confèrent au chitosane des propriétés chimiques et physico-chimiques qui en font un polymère possédant un ensemble de propriétés remarquables (tableau I .07). (94)

Tableau I .07: Propriétés du chitosane (95).

Propriétés	Description
Physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • polyamine linéaire, hydrophile • structure semi-rigide, réactive • matériau brut non poreux
Polyélectrolytes en milieu acide	<ul style="list-style-type: none"> • polymère cationique à forte densité de charges
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • matériau non toxique • substance biocompatible, • biorésorbable et biodégradable • activité antibactérienne et antifongique • agent hypocholestérolémiant • activité hémostatique • stimule la croissance cellulaire
Filmogènes : interactions avec d'autressubstances	<ul style="list-style-type: none"> • complexation/chélation • propriétés de coagulation/floculation et d'adsorption • propriétés de rétention d'eau • propriétés d'adhésion

IV.7 Principales applications du chitosane :

Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane en font un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels on peut les résumer dans le tableau ci-dessous

Tableau I. 08: principales applications du chitosane (96):

Domaine d'application	Exemples d'applications
<ul style="list-style-type: none"> • pharmacie • dermatologie • chirurgie reconstructrice 	<p>Excipients, encapsulation et relargage.</p> <p>Produits dermatologiques (traitement de l'acné).</p> <p>Pansements, bandages, fils de sutures chirurgicaux.</p> <p>Accélération de la cicatrisation et de la guérison des</p>

<ul style="list-style-type: none"> • ingénierie tissulaire • ingénierie biomédicale • biologie cellulaire • cancérologie • neutraceutique • dentisterie/chirurgie • ophtalmologie 	<p>blessures.</p> <p>Régénération osseuse et tissulaire, peau synthétique.</p> <p>Membrane de dialyse.</p> <p>Encapsulation/immobilisation d'enzymes.</p> <p>Introduction d'ADN exogène dans des cellules.</p> <p>Produits diététiques, amaigrissants .</p> <p>Gel dentaire, implants dentaires.</p> <p>Lentilles de contacts, liquides ophtalmiques.</p>
<p>Agroalimentaire</p> <ul style="list-style-type: none"> • alimentaire • emballages 	<p>Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation).</p> <p>Stabilisation de la couleur et des arômes.</p> <p>Préservation des aliments.</p> <p>Emballages biodégradables (comestibles).</p>
<p>Agriculture</p>	<p>Enrobage de semences (encapsulation)</p> <p>Fongicide (« bio-pesticide »)</p> <p>Films biodégradables (protection des récoltes)</p>
<p>Cosmétique</p>	<p>Ingrédient dans les formulations.</p> <p>Crèmes de soins, hydratantes, cicatrisantes</p> <p>Soins revitalisants, régénérant, anti-âge</p> <p>shampoings, produits de rinçage,</p> <p>Produits déodorants, filtres solaires vernis à ongles</p>
<p>Autres domaines</p> <ul style="list-style-type: none"> • chimie • biotechnologie • papeterie • textile • chromatographie • photographie • oenologie • acoustique 	<p>Catalyse</p> <p>Capteurs chimiques</p> <p>Super-absorbants</p> <p>Cristaux liquides</p> <p>Immobilisation des cellules et des enzymes</p> <p>Membranes.</p> <p>Additifs pour pâtes à papiers</p> <p>Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile</p> <p>Films photographiques, extraction de l'argent.</p> <p>Membrane des haut-parleurs</p>

IV.8 Modification du chitosane :

Le phénomène de gélification d'un polymère est la conséquence de l'association intermoléculaire de ces chaînes. L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires (97).

Le chitosane a la capacité de former des hydrogels, il est très réactif grâce à ses nombreux groupements amine et hydroxyle.

La réaction de réticulation consistant à relier les chaînes de chitosane entre elles afin de créer un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Par exemple le tripolyphosphate (TPP) qui agit sur les charges positives du chitosane permet d'obtenir un gel physique.

Les réticulants chimiques les plus courants sont le glutaraldéhyde ($C_5H_8O_2$), des époxy comme l'épichlorohydrine (C_3H_5ClO), l'éthylène glycol éther diglycidyle ($C_8H_{14}O_4$) ou encore la génipine ($C_{11}O_{14}O_5$). Le glutaraldéhyde et l'épichlorohydrine restent les plus employés pour la réticulation des chitosanes. (98).

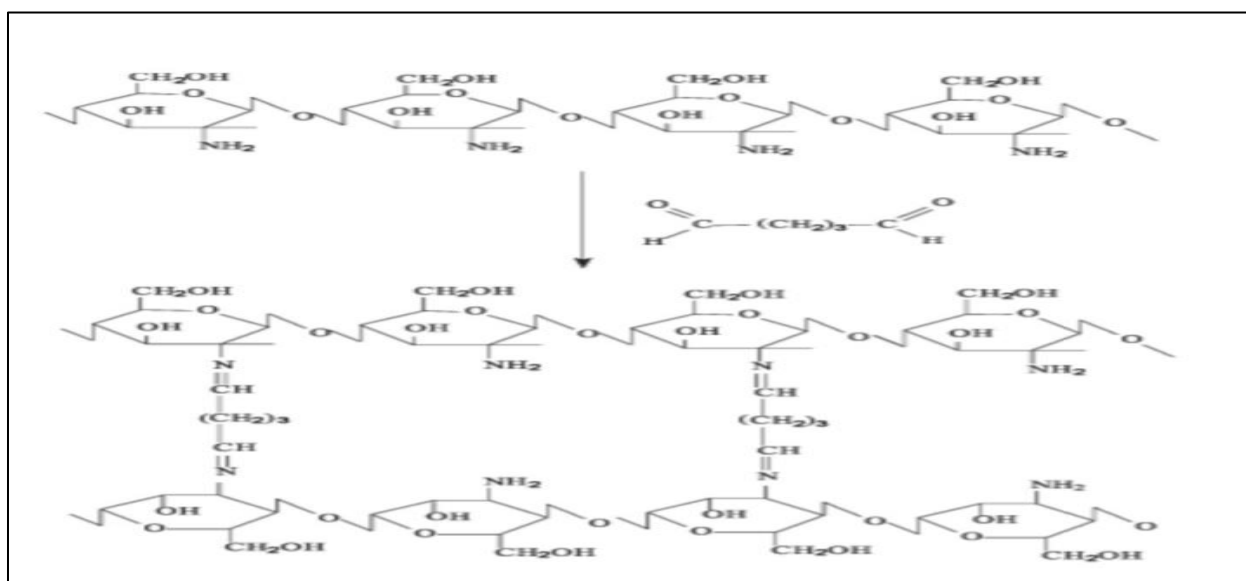


Figure I.18 : Schéma de réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde (99).

L'épichlorohydrine agit sur les groupes hydroxyle du chitosane liant ainsi les chaînes de polymère entre elles en laissant les groupes amine libre (figure I.19) (99).

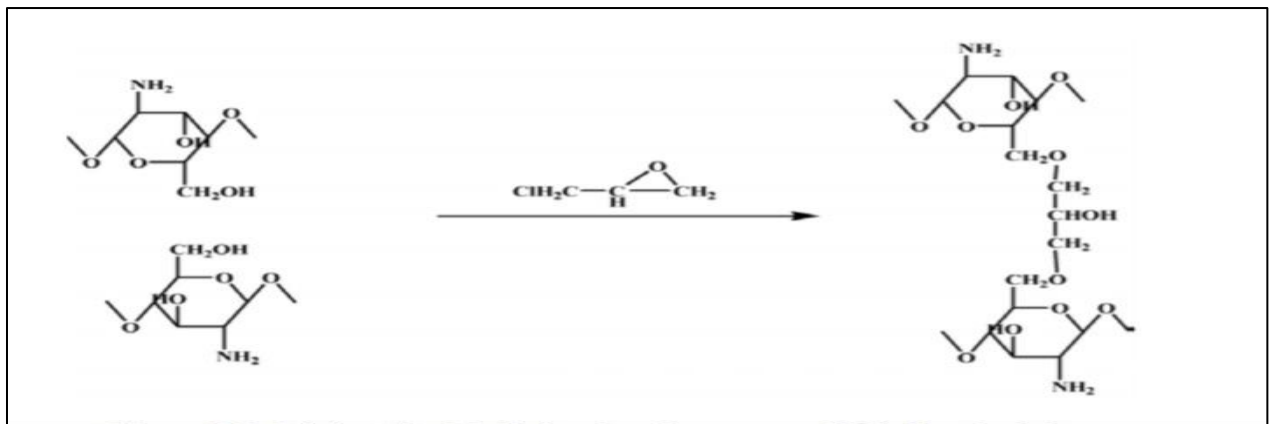


Figure I .19 : Schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.

Conclusion :

Au cours de ce premier chapitre pour notre étude, une synthèse bibliographique est proposée pour mettre en évidence la pollution des eaux avec ses caractéristiques et conséquences, et prendre les colorant comme un exemplaire de polluant organique avec une étude bref pour ses classifications est les propriétés avec les méthodes d'élimination en insistant à le phénomène d'adsorption et dernièrement l'étude théorique de notre adsorbant qui est le chitosane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- (01) Khalfaoui. A, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université Mentouri De Constantine Faculté Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle, (2012).
- (02) Didier Gaujous, 1999. La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire (2ème éd.) revue et augmentée Relié. Paris.
- (03) D. Memento, (1984). Technique de l'eau. 7e Edition Dunod, Paris (France).
- (04) Boudjelal Djoudi. H, pollution de l'oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Thèses ing, tatho des écosystèmes universitaires, Sétif.2008. 6-13p.
- (05) Olivier. A, Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- (06) Georgacakis, D. Dalis, D. « Controlled anaerobic digestion of settled olive oil wastewater », Bio resource technol, 46 (3), 1993, 221–226p.
- (07) Rodier, J., al 2005.L'analyse de l'eau : eau naturelles, Eau résiduaires, Eau de mer 8^e édition, ed. Dunod, Paris.
- (08) Hammada Malika, Evaluation de la qualité des rejets liquides de trois industries de la wilaya de Constantine, mémoire de magister en Pollution des écosystèmes et Écotoxicologie, Université des Frères Mentouri Constantine Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, (2017).
- (09) Oubagha, N. décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2011).
- (10) Peavy, H.S., Rowe, D.R. Tchobanoglous, G., 1985. Environmental engineering. McGraw-Hill Science/Engineering/ matg.
- (11) Fathallah, Z., Elkharrim, K., Fatj allah, R., Hbaiz, E.M., Hamid, C., Ayyach, A., Elkhadmaoui, A., Belghyti, D., 2014 ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX USEE DE

L'unité Industrielle Papetière (Cdm) A Sidi Yahia El Gharb (Maroc) Larhyss Journal Issn 1112-3680.

(12) Suschka. J., Ferreira, E., 1986 activated sludge respirometric measurements. Water Research 20, 137-144.

(13) Metcalf, et Eddy, C., 2003. Wastewater Engineering 4th. McGraw-Hill Inc, New York.

(15) www.toppr.com/guides/biology/natural-resources/water-and-water-pollution

(16) Georgacakis, D. Dalis, D. « Controlled anaerobic digestion of settled olive oil wastewater », Bio resource technol, 46 (3), 1993, 221–226p.

(17) Rajsek, F, 2002 Analyses des eaux : aspect réglementaire et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine.

(18) Journal Algerien Officiel, (2006). Décret exécutif N°06-141 du 19 Avril,

Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile.

(19) Georgacakis, D. Dalis, D. « Controlled anaerobic digestion of settled olive oil wastewater », Bio resource technol, 46 (3), 1993, 221–226p.

(20) Benaissa A, Kacem C. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Doc Génie des procédés Université Mentouri Constantine. 2011.

(21) M.R.Christie, (2007). Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective; RSC.

(22) L. Yao Tung; C.H. Weng and F.Y. CHEN, (2008). Effective removal of AB 24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, Separation and purification Technology, 64, p : 26- 30.

(23) N. SEKAR, (2011). 15-Acid dyes, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing, M.Clark, Editor. Woodhead Publishing, p: 486-514.

(24) L. YAO TUNG; C.H. WENG and F.Y. CHEN, (2008). Effective removal of AB 24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, Separation and purification Technology, 64, p : 26- 30

(25) K. Zhang, F .Jun Zhang, M.L .Chen, W.C.Oh, Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in presence of anatase TiO₂-CNT catalysts, Elsevier Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2011) 765–772.

- (26) X. Chen, G. Chen, Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 45-49.
- (27) U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water Research* 23 (1989) 267-273.
- (28) D.R.Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) Thèse de doctorat de L'Université Des Sciences Et Technologies De Lille Et L'Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem (2011).
- (29) H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science* 24 (2011) 209-238.
- (30) W .Ma, Y. Zhang, et all, Layer-by-Layer Assembly and Electrochemical Study of Alizarin Red S-Based Thin Films, *Polymers* 11 (2019) 165.
- (31) S.Wang, H.Li, Dye adsorption on unburned carbon - Kinetics and equilibrium, *Journal of Hazardous Materials B*, 126 (2005) 71-77.
- (32) T.Zukawa, Y.Sasaki, T.Kurosawa, N.Kamiko, Photolysis of Indigo Carmine Solution by Planar Vacuum-ultraviolet (147 nm) Light Source, *chemosphere*, 214 (2019) 123-126
- (33) U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water Research* 23 (1989) 267-273
- (34) L.Pereira, R.Pereira, C.S.Oliveira, L.Apostol, M.Gavrilescu , M.N.Pons , O.Zahraa M.M. Alves, UV/TiO₂ Photocatalytic Degradation of Xanthene ,*Dyes*, 89 (2013) 33-39.
- (35) D.R.Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) Thèse de doctorat de L'Université Des Sciences Et Technologies De Lille Et L'Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem (2011).
- (36) M.Silvaa, M.J.F.Calvetea, N.P.F.Gonc, H.D.Burrows , M.Sarakha , A.Fernandes, M.F. Ribeiro, M.E.Azenhaa, M.M.Pereira, Zinc(II) phthalocyanines immobilized in mesoporous silica Al-MCM-41 and their applications in photocatalytic degradation of pesticides, *Journal of Hazardous Materials* 233–234 (2012) 79–88.:

- (37) A.Huda, P.H.Suman, et al, Visible light-driven photoelectrocatalytic degradation of Acid Yellow 17 using Sn₃O₄ flower-like thin films supported on Ti substrate (Sn₃O₄/TiO₂/Ti), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376 (2019) 196-205.
- (38) Chebli D. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique 2018.
- (40) Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «Orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène. 2013.
- (41) Boukaous N. Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée: Université de Annaba-Badji Mokhtar; 2014.
- (42) Khou J. l'accrochage des colorants sur les supports textiles (2009).
- (43) Marzec A., The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites (2014).
- (44) Zollinger H. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd revised edition (2004):.
- (45) DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes (2000).
- (46) Marzec A., The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites (2014).
- (47) ARC (International Agency for research on cancer). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human (1982) 29 Lyon, France.
- (48) Bendou S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes-, 12/2009.
- (49) Mollah A.H., Robinson C.W., *Water Res*, 30 (1996) 2901-2906.
- (50) A. Ala, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.

- (51) S. Aliouch, (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine.
- (52) G. Crini ; P-M. Badot ; N. Morin-Crini Et G.Torri, (2007). Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, Presse Universitaire de Franche- Comté, France.
- (53) N. SEDIRA, (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Chérif Msaadia Souk- Ahras
- (54)M. BOUVET, (2004). Transfert dans des sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.:
- (55) J. P. CHEN and M. LIN, (2001). Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon, 39, p : 1491-1504.
- (56) Bousnoubra Ibtissem. Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Doctorat. universite des freres mentouri-constantine1. (2017).
- (57) identification de la substance /du mélange de substances de la société SORDALAB, .fiche de données de sécurité n° 5159 date de révision 24.02.2022.
- (58) identification de la substance /du mélange de substances de la société ROTH, .fiche de données de sécurité n°453/2010 date de révision 31.10.2017
- (60) Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- (61) Lata H, Garg V.K, Gupta R.K, Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219, (2008), 250–261.
- (62) Mouton-Chazel V. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation: Montpellier 2; 1994.
- (63) Amourache M. Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, Claviceps

purpurea hébergé par Elytrigia repens L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études 2019.

(64) Des U, Et S, Technologie D. Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. tech. rep, 2011.

(65) Ayadi H, Djazi F. Préparation et étude de polymères a empreintes moléculaires pour l'extraction de protéines: 2017université frères mentouri constantine.

(66) Louragini D. Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois: École de technologie supérieure; 2016.

(67) Des U, Et S, Technologie D. Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. tech. rep, 2011.

(68) MERZOUG NN. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques: University of Souk Ahras; 2014.

(69) Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes: University of Souk Ahras; 2013.

(70) Kankou MOSAO. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie: Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides: Limoges; 2004.

(71) L. ZHOU; J HUANG, B. HE; F. ZHANG and H. LI, (2014). Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution, Carbohydrate Polymers, 101, p : 574– 581.

(72) K. DAE JUNG; K. NAMGOO; S. WANG and K. SEOUNG, (2008). Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths, Chemical Eng. Journal, 137, p : 244–250.

(73) BOUGHAITA MI. Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. 2018.

(74) Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes: University of Souk Ahras; 2013.

(75) Reffas A. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. 2010.

(76) Boukhalfa N. Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites 2019.

(77) S.LU-E and T. ZHEN-XING, (2009). Adsorption of nuclease p1 on chitosan nanoparticles, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26(2), p : 435-443. :

(78) C. E. CHITOUR, (2004). Physico-chimie des surfaces (l'adsorption gaz-solide et liquide-solide), 2ème Edition, Tome 2, p : 344.

(79) F. GIMBERT; N.M. CRINI; F. RENAUT; P.M. BADOT and G. CRINI, (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, Journal of Hazardous Materials.

(80) Mouaziz soumia, Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).

(81) Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012):.

(82) M. Belmouden, These de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).

(83) Ramade F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, 110, (2000).

(84) C. SCACCHI ; M. BOUCHY ; J. F. FOUCAUT, O. ZAHRAA et R. FOURNET, (2011). Cinétique et catalyse, 2ème Edition, Lavoisier, p : 373

(85) A. YAACOUBI ; M. MAZET et O. DUSART, (1991). Compétition d'adsorption de deux solutés sur le charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 25 (8), p : 929-937.:

(86) Benamraoui F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture 2018.

(87) Younes MM, El-Sharkawy II, Kabeel A, Saha BB. A review on adsorbent-adsorbate pairs for cooling applications. Applied Thermal Engineering. 2017;114:394-414.

- (88) Krou NJ. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques 2010.
- (89) Marsteau S. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs). Département Ingénierie des procédés. 2005.
- (90) Crini G, Badot P-M, Roberts GA, Guibal E. Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application: Presses Univ. Franche-Comté; 2009.
- (91) Rinaudo M, Goycoolea FM. Advances in chitin/chitosan characterization and applications: MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute; 2019.
- (92) Annouar S, Soufiane A, Mountadar M. Étude de la dénitratisation par des adsorbats naturels (chitine et chitosane). Déchets sciences & techniques. 2005(37):34-42.
- (93) Khanafari A, Marandi R, Sanatei S: Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods. Iran J Environ Health Sci Eng, (2008), 19-24.
- (94) Bengrine Asma, dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane bentonite, Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, 31, (2011).
- (95) Cauchie H-M: chitin production by arthropods in the hydrosphere. Hydrobiologia, 470(1), (2002), 63-95.
- (96) Monfort-Windels F: la chitine, matériau de demain. CRIF-WTMC:2, (2004). :
- (97) Shahidi F et Abuzaytoun R, Chitin, chitosan, and co-products : Chemistry, production, applications and health effects. Advances in Food and Nutrition Research, 49, (2005), 93-135.
- (98) FAO: SOFIA - The state of world fisheries and aquaculture. In. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, (2010).
- (99) Aranaz I, Mengibar M, Harris R, Panos I, Miralles B, Acosta N, Galed G. et Heras A. Functional characterization of chitin and chitosan. Current Chemical Biology, 3, (2009) 203-230.

Chapitre II : partie expérimentale

Introduction :

Les hydrogels sont généralement caractérisés par leurs propriétés de gonflement dans l'eau ou dans d'autres solvants (01), grâce à ces propriétés de gonflements, les hydrogels peuvent donner lieu à de nombreuses applications dans des domaines divers, parmi lesquels, le domaine agricole, le domaine biomédical ainsi que celui de la protection de l'environnement (02).

Le chitosane est un biopolymère présente abondamment sur terre. Sa structure de type polysaccharide riche en hétéroatomes et son potentiel de fonctionnalisation du a la fonction amine en fait un polymère d'intérêt pour des applications en adsorption (03). Il existe plusieurs types de modifications chimiques du chitosane à fin d'améliorer ses propriétés que ce soit pour l'adsorption ou pour d'autres manipulations.

L'objectif de notre étude porte sur l'élaboration d'un hydrogel à base de chitosane afin de le tester dans des applications potentielles, notamment dans le domaine de protection de l'environnement, précisément l'élimination d'une matière organique.

Ce chapitre est composé de deux parties, la première partie est consacré à la mise en jeu des méthodologies expérimentales suivies au cours de notre synthèse et la deuxième partie a entamé les résultats et leurs discussions.

II Méthodologies expérimentales :

II.1 Synthèse et caractérisation du gel :

II 1.1.Représentation de produit utilisé :

- Chitosane : ALDRICH Chemistry.
- Acide acétique (5%) : Prolabo.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : SIGMA-ALDRICH.
- Epichlorhydrine: SIGMA-ALDRICH.
- Méthanol : SIGMA-ALDRICH
- Vert de méthyle : SIGMA-ALDRICH.

II. 1.2.Préparation de l'hydrogel :

Une quantité de 0.5g de chitosane a été solubilisée sous agitation magnétique dans 15 ml d'une solution d'acide acétique (5%) dans un bécher de 50 ml. Après la dissolution complète de chitosane, 20 ml de NaOH 1M a été ajouté avec une agitation pendant une heure puis en ajoute l'agent réticulant 0.235ml d'Epichlorhydrine. Le mélange a été maintenue sous agitation magnétique (300tr /min) durant 4 heures après la précipitation et la filtration, le matériau obtenu a été lavé avec une solution de 100 ml l'éthanol deux fois pour éliminer les résidus réactifs et les traces d'eau. Enfin, l'hydrogel filtré est séché à l'étuve à 60°C.

II.1.3.Techniques de caractérisations :

Avant d'entreprendre l'étude de l'adsorption de vert de méthyle sur notre adsorbant, nous avons d'abord déterminé quelques caractéristiques de cet adsorbant qui nécessite l'emploi de quelques méthodes analytiques le plus remarquables comme :

II.1.3.1.La spectrométrie infrarouge :

Qui est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat (04). Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 et 400 cm^{-1} .

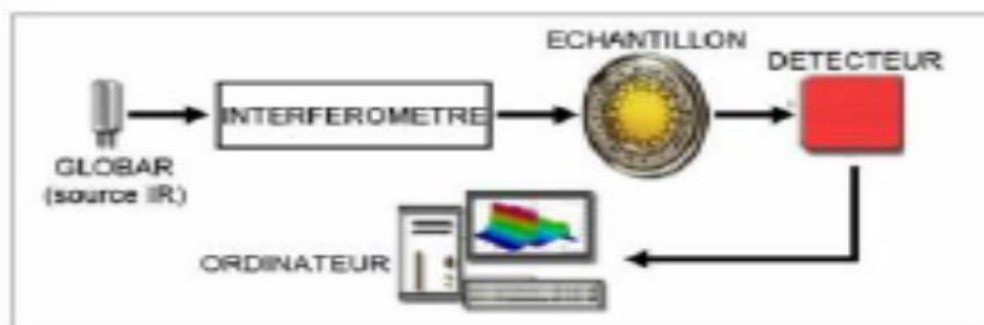


Figure II.01 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR (05).

Le spectromètre utilisé est de type SHIMADZU FTIR-8400 :



Figure II.02: Spectromètre infrarouge utilisé.

II 1.3.2. La diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. Cette technique est non destructive et nécessite la mise en jeu d'une faible masse d'échantillon (environ 30 mg). Elle est systématiquement utilisée pour identifier les phases présentes dans le solide et déterminer les caractéristiques structurales de celle-ci. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre utilisant $K\alpha$ de cuivre.



Figure II.03 : Diffractomètre RX utilisé.

II 1.3.3. Taux de gonflement :

Le taux de gonflement est défini par l'accroissement en pourcentage du volume d'une masse connue de matériau lors de son contact avec un solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique d'adsorbant le pH et la force ionique du milieu (06).

On peut calculer le taux de gonflement par la relation :

$$TG = [(m_f - m_i) / (m_i)] \times 100 \quad [EQ II.01]$$

Avec :

m_i : la masse initial de l'hydrogel.

m_f : la masse de l'hydrogel après le gonflement.

II.1.3.4. PH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le point de zéro charge (pH_{pzc}) ou le point isoélectrique est l'un des points d'information clés de la détermination de l'acidité de surface. Le pH_{pzc} nous donne des informations sur la nature des charges sur la surface du matériau. Les résultats de ces mesures faciliteront les interprétations de l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant sur la surface du matériau.

L'étude de point de charge zéro (PH_{pzc}) de notre gel a pour objectif de connaître la charge globale de la surface de l'adsorbant utilisé : si le pH de la solution est inférieur à la

valeur de pH_{pzc} la charge globale est positive ; par contre si le pH de la solution est supérieur à la valeur de pH_{pzc} la charge globale est négative(07).

II .2.Adsorbat :

Le colorant qui fait l'objet de la présente étude c'est le vert de méthyle qui est fourni gracieusement par l'Entreprise Sigma Aldrich. Le choix du vert de méthyle comme molécule adsorbat est motivé, d'une part par son caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par sa stabilité en solution aqueuse ainsi que la facilité de son dosage dans l'eau par spectroscopie UV-visible.

II .2.1.Protocole de réalisation des expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en faisant une quantité déterminée d'adsorbant est mise en contact avec 100 ml d'une solution aqueuse de VM a des concentrations connus, sous agitation à 300 tr/min en utilisant un agitateur magnétique.

Des prélèvements à des intervalles de temps bien définis sont effectués. Les échantillons récupérés sont alors, analysés par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde 626 nm correspond au maximum d'absorbance du VM. Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage (Figure II.11).

L'effet des paramètres opératoires tels que le pH, la quantité d'adsorbant la concentration initiale de VM, la température et la vitesse d'agitation ont été étudié. Afin d'optimiser chaque paramètre, on fait varier ce dernier en maintenant constants tous les autres.

II .2.2.Méthodologie d'Analyse :

La méthode d'analyse adoptée au cours de ce travail est la spectrophotométrie UV-visible qui est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm pour déterminer les concentrations des substances absorbantes (08).

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse la solution à étudier dans une cuve.

Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité I et de la longueur d'onde bien définie.

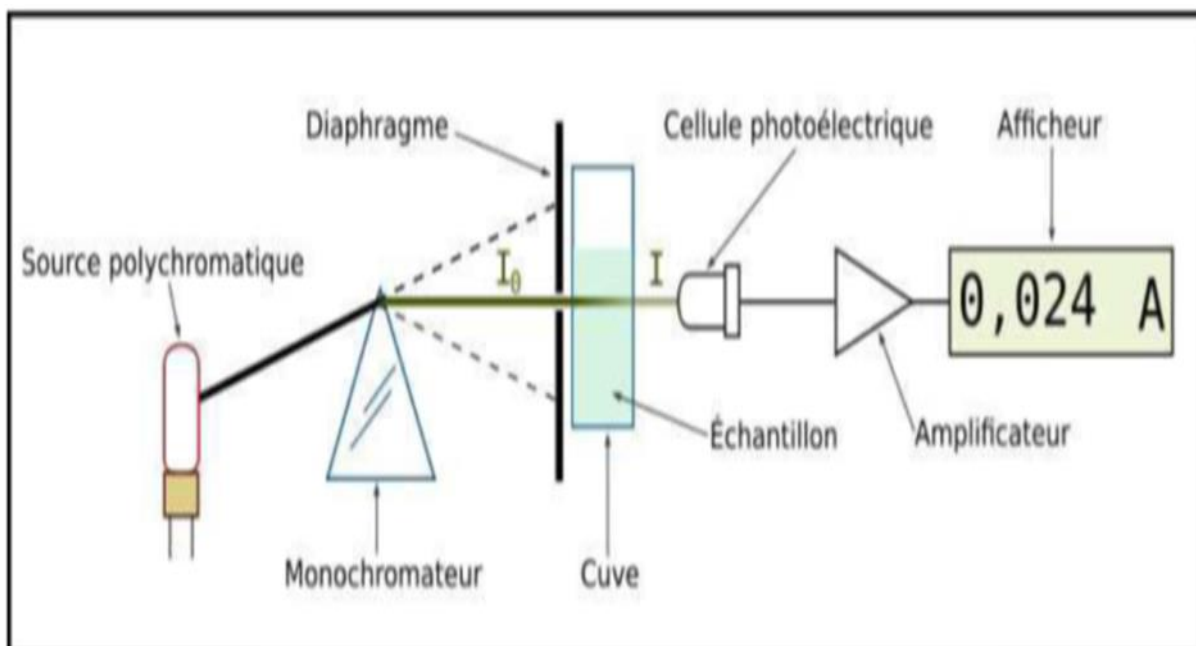


Figure II.04 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible (09).

L'intensité transmise I de la radiation émergente, qui est l'intensité du faisceau à la sortie, décroît par rapport à l'intensité du faisceau lumineux I_0 d'entrée ce qui nous explique l'effet de l'absorption régie par la loi de Beer-Lambert (10). Cette loi permet de définir deux grandeurs:

Transmittance T (exprimée en %) :

$$T = I/I_0. \quad [\text{EQ II.02}].$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot l \cdot C. \quad [\text{EQ II.03}]$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

Dans cette étude, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type thermo-scientifique pilote par un ordinateur. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. La détermination des concentrations résiduelles est déduite à l'aide de la courbe d'étalonnage.

II .3.Résultats et discussion :

II .3.1. Caractérisation :

II .3.1.1. La spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Pour collecter les spectres IR, un appareil SHIMADZU FTIR-8400 spectromètre équipé d'un D-LaTGS-détecteur (sulfate de triglycine dopée Lalanine) a été utilisé. Environ 0,002g d'échantillon a été mélangé avec 0,2g de KBr séché pour obtenir des granulés. Les pastilles ont été obtenues après avoir exercé une pression de 145000 psi pendant deux minutes. Les mesures ont été effectuées dans le domaine 4000-400 cm^{-1} en mode de transmission.

La figure II.05 représente le spectre IR du chitosane pur.

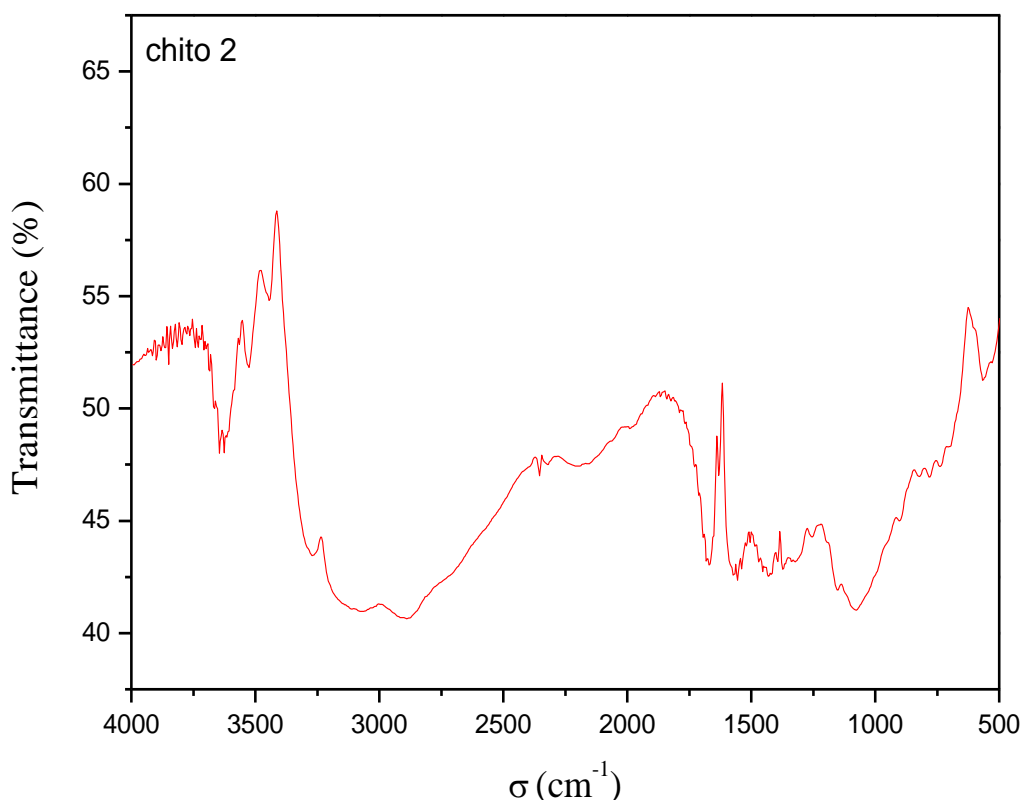


Figure II.05 : Spectre IR du chitosane pur.

Tableau II.01 : principales bandes d'absorption de chitosane.

Bandes d'absorption en IR (cm^{-1})	attribution
3304-3356	Vibration de déformation de la liaison O-H et N-H
2889 et 2927	Vibration d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH_2 ou CH_3
1633	Vibration de valence de C=O (amide 1)
1556	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide 2)
1420 et 1480	Vibration de déformation de la liaison CH dans le groupement CH_2
1374	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement C-H_3
1314	Vibration de valence de la liaison C-N
1074 et 1156	Vibration de valence de la liaison C-O-C
1028	Vibration de valence de liaison C-O-H

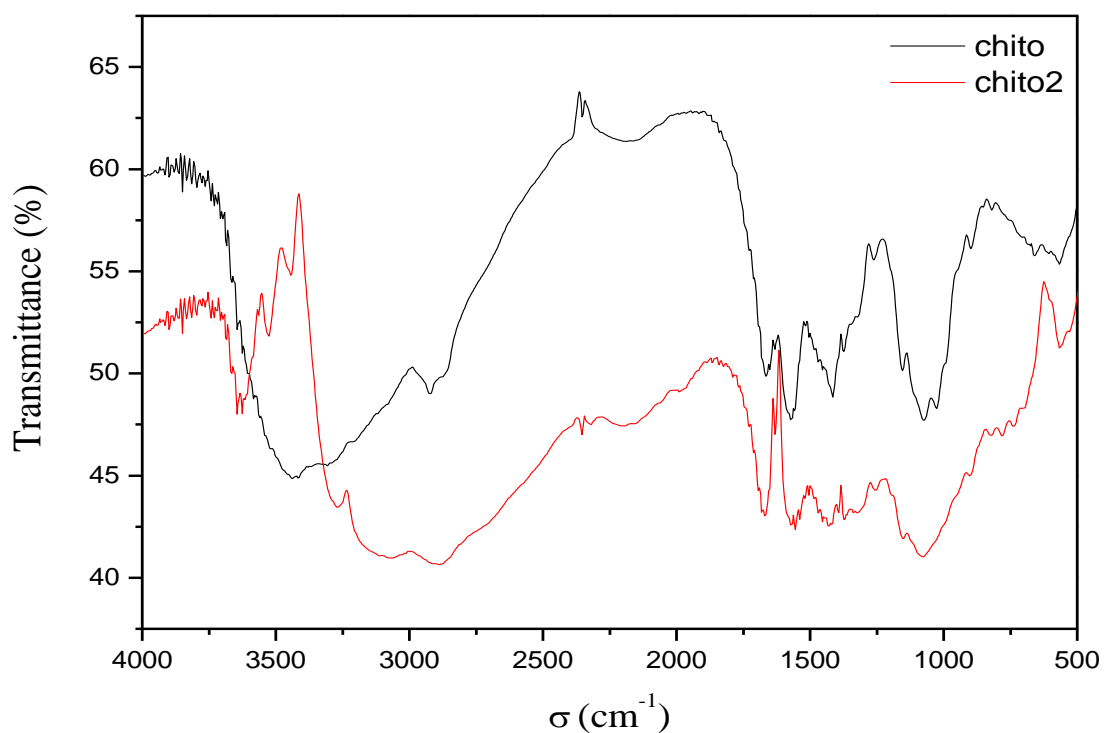


Figure II.06 : Spectre IR du chitosane pure avec l'hydrogel.

L'analyse infrarouge du Chitosane modifiée a été effectuée pour vérifier la mise en place de nouveaux groupes fonctionnels. En effet le spectre IR a montré une nouvelle bande centrée vers 730 cm^{-1} qui est attribuée à la liaison ($-\text{CH}_2-$); cette bande nous confirme la réticulation du chitosane par EPI.

II .3.1.2.diffraction des rayons X :

La caractérisation structurale par diffraction des RX est réalisée au niveau du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX: Rigaku MINIFLEX 600 (figure II.3). La radiation X utilisée est la raie du cuivre de longueur d'onde égale à $1,5406\text{ \AA}$ à une vitesse de balayage de $5^\circ/\text{min}$.

La figure II.7 présente le diffractogramme de chitosane pur.

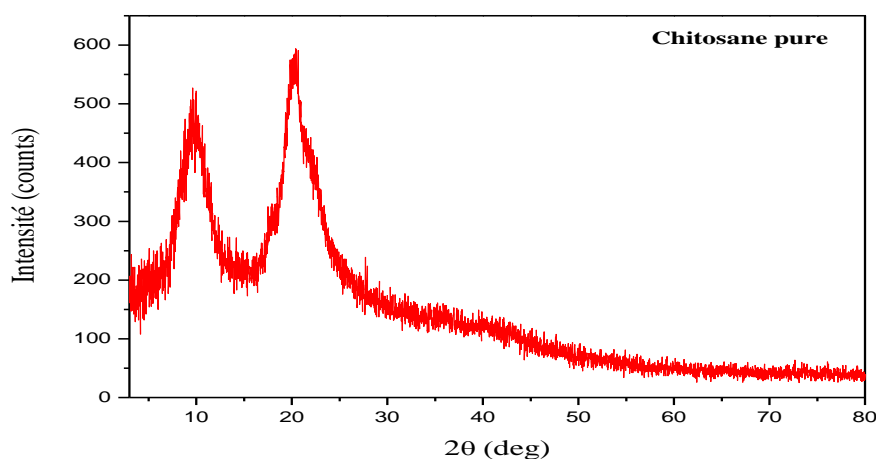


Figure II.07 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.

La diffraction des rayons X sur la poudre de chitosane montre la présence d'une région cristalline avec deux pics principaux à 10° et 20° attribuée aux plans (0 2 0) et (1 0 0) respectivement (11). En effet le diagramme de diffraction du chitosane (figure II.08) a montré la structure semi cristalline du chitosane avec un de faible intensité à $2\theta=9.16^\circ$ et un large pic à 20° avec une forte intensité.

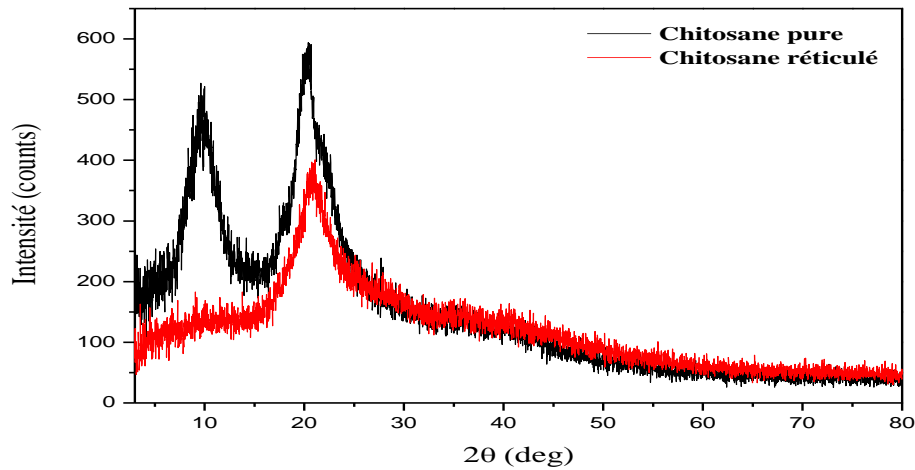


Figure II.08 : Diffraction des rayons X du chitosane pure et de l'hydrogel.

En comparant les deux diffractogrammes de chitosane pur et chitosane modifié, nous remarquons que le chitosane après la modification a changé sa morphologie. En effet le pic à $\theta = 10^\circ$ est disparue dans le spectre de l'hydrogel, Ceci peut être expliqué par la réticulation du chitosane avec EPI.

II .3.1.3. Point de charge zéro (pH_{pzc}):

Pour étudier le pH_{pzc} de notre hydrogel, 0.05g d'adsorbant sont ajoutés à 50 ml d'une solution de chlorure de sodium (NaCl : 0,01M) à des pH variant de 1 à 10. Après 24h d'agitation, le pH final est mesuré. La courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ est représentée ci-dessous.

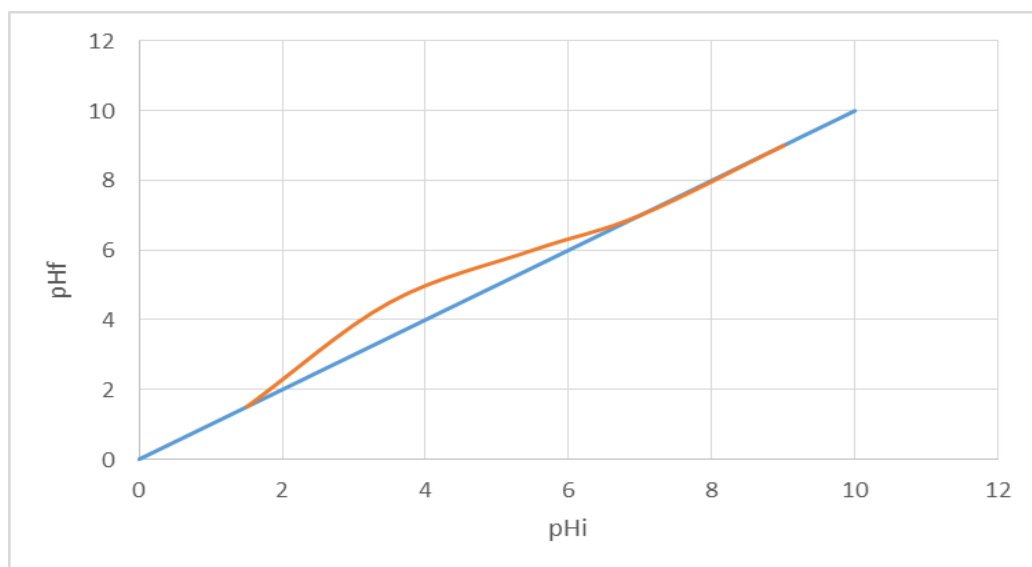


Figure II.09 : pH de point de charge nulle d'hydrogel.

D'après la courbe le $\text{PH}_{\text{pzc}} = 7$, Cette valeur indique que la surface de l'adsorbant est positive pour un pH inférieur à 7 et elle est négative pour un pH supérieur au pH_{PZC} .

II .3.1.4.Taux de gonflements :

La caractérisation de l'hydrogel par le taux de gonflement a été déterminée par le gonflement de l'hydrogel dans l'eau distillée à une température ambiante pendant 48h suivie d'une filtration.

En utilisant l'équation l'équation II.01, nous avons calculé le taux de gonflement :

$$\text{TG} = \frac{(m_f - m_i)}{(m_i)} \times 100 \quad [\text{EQ II.01}].$$

D'après les résultats trouvée $\text{TG} = 405.5\%$, cet hydrogel subit un taux de gonflement trop élevée qui dépasse 100%. Ceci est dû à la présence des charges à l'intérieur du gel comme les groupements NH_2 et OH .

Effet du pH sur le gonflement du gel :

Afin d'étudier l'effet du pH, une masse de 0.05 g du gel a été placée dans 200 ml de différentes pH pendant 48H. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

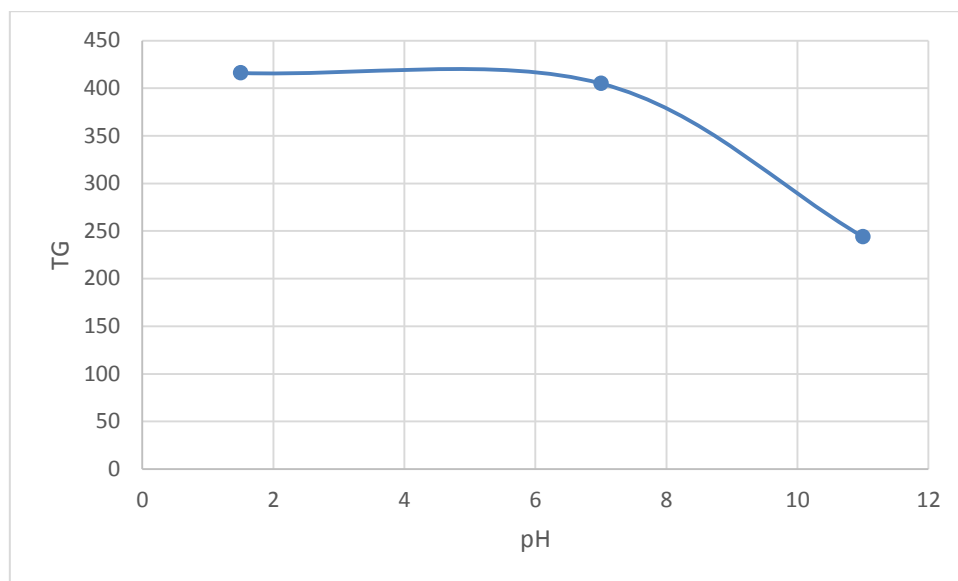


Figure II.10 : Influence du pH sur le gonflement du gel.

D'après les résultats obtenus, le taux de gonflement diminue avec l'augmentation du pH. Ceci est dû à la protonation des fonctions amines qui conduit à l'augmentation des répulsions électrostatiques qui favorise par la suite le gonflement du gel.

II .3.2.La courbe d'étalonnage :

La solution mère du vert de méthyle à 100 mg/l a été préparée par dissolution du colorant dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues

par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées pour réaliser la courbe d'étalonnage, l'absorbance en fonction de la concentration de colorant, afin de déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption de ce composé sur le gel. Nous mesurons ensuite l'absorbance de la solution du vert de méthyle par un spectrophotomètre UV-Visible.

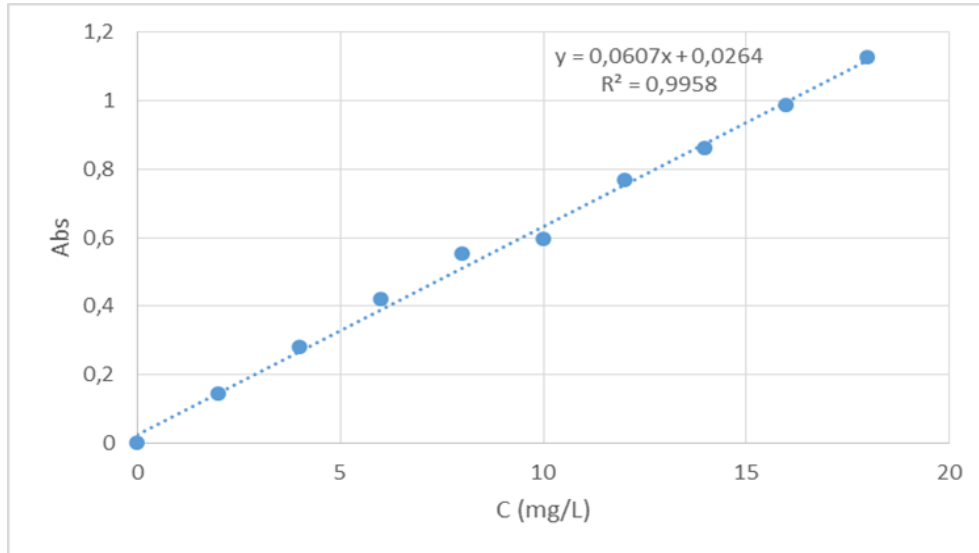


Figure II.11 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration de VM.

II .3.3.Etude de paramètres influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption est le paramètre principal relatif à un matériau adsorbant. Elle se définit comme la quantité d'adsorbat fixé sur la surface par unité de masse du matériau. Au cours d'une expérience d'adsorption cette quantité change au cours du temps et permet de représenter la cinétique d'adsorption, Donc la cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'étude cinétique du processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable. Elle donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert de solutés de la phase liquide (adsorbat) vers la phase solide (adsorbant). Dans ce travail, l'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du VM depuis son mise en contact avec l'adsorbant jusqu'à l'équilibre sous l'effet de l'agitation.

II .3.3.1.La concentration en adsorbat :

Les expériences de décoloration du colorant (VM) ont été réalisées à différentes concentrations initiales de composé.

Afin d'étudier l'effet du paramètre concentration, nous avons préparé des solutions avec des concentrations allant de (100 ; 300 ; 500 ; 700) mg/l en vert de méthyle.

Les Figures (II.12 et II.13) montrent l'évolution du processus de l'adsorption du colorant, pour différentes concentrations en fonction du temps.

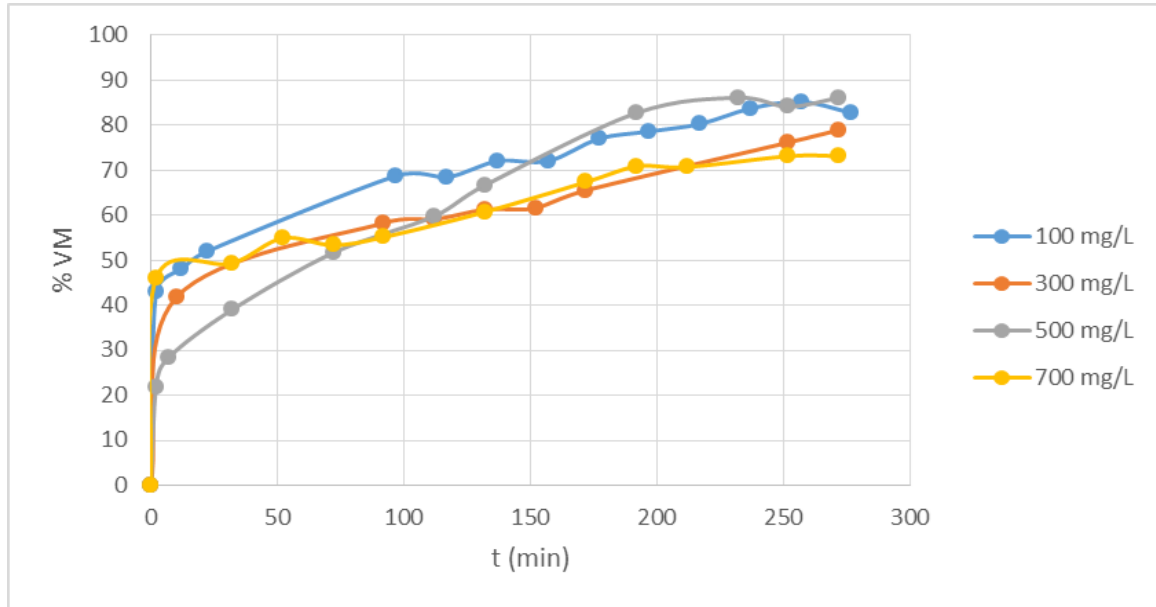


Figure II.12 : Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination de VM.

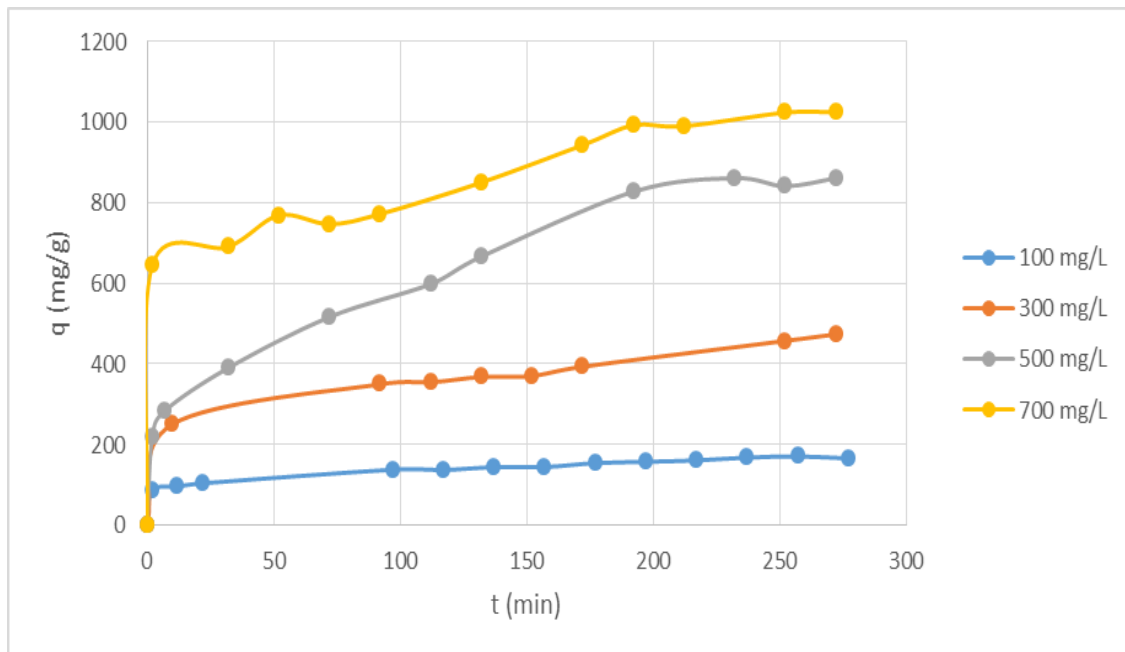


Figure II.13 : Influence de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption de VM.

Les résultats obtenus dans ces conditions, permettent de déduire que la capacité d'élimination augmente significativement avec l'augmentation de la concentration du VM, en

effet, la quantité adsorbée du VM passe de 200 mg/g à 1000 mg/g lorsque la concentration du VM passe de 100 mg/L à 700 mg/L avec un rendement de 90%. Ce qui peut être expliqué par la grande disponibilité des molécules de colorant qui vont diffuser vers les sites d'adsorbant, engendrant une fixation importante.

II .3.3.2. L'effet du PH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbant. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'élimination du vert de méthyle, nous avons mené une série d'expériences en utilisant une solution de 100 ml de vert de méthyle à une concentration constante (700 mg/L) pour un domaine de pH variant entre 1.5 et 11. L'ajout d'HCL et/ou NaOH permet d'ajuster le pH de la solution.

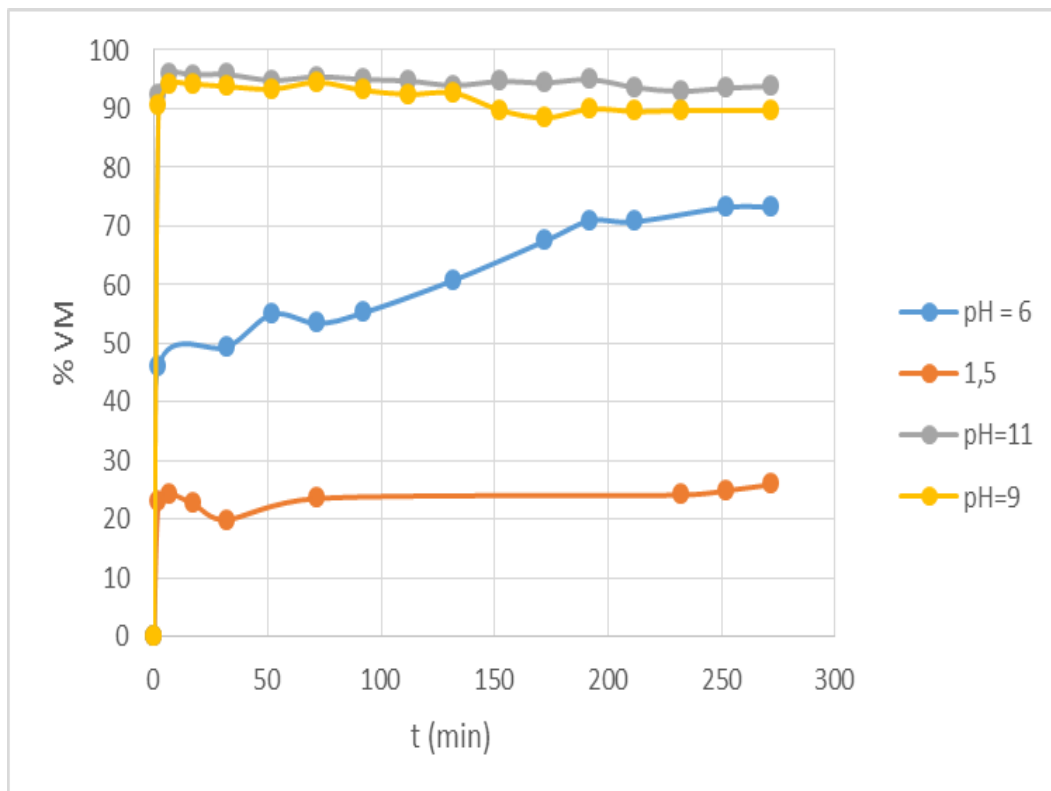


Figure II.14: Influence du pH sur le rendement d'élimination de VM.

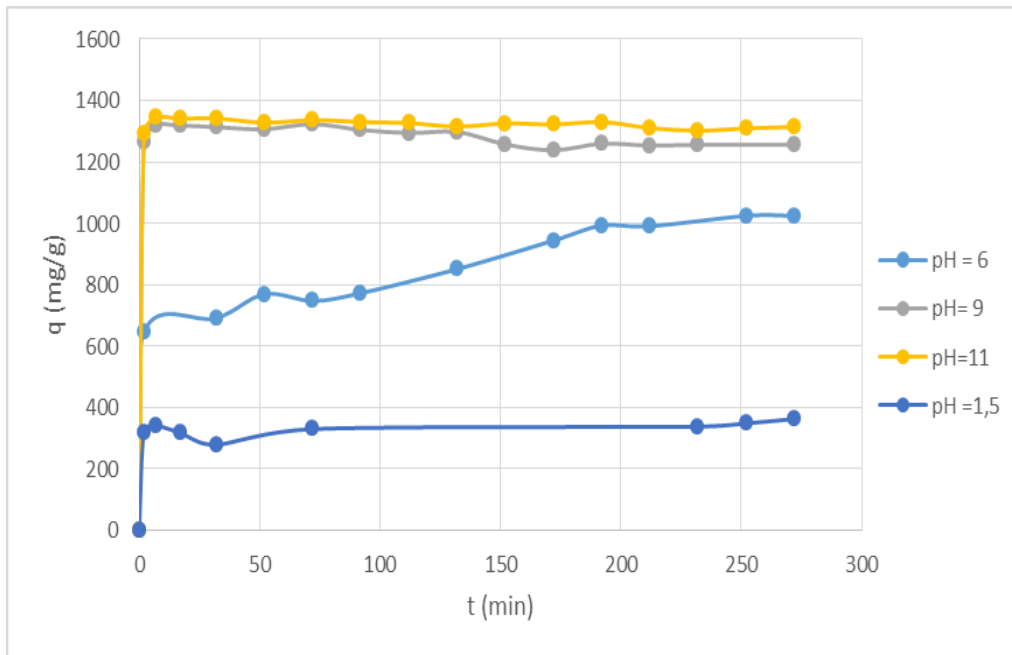


Figure II.15 : Influence du pH sur la quantité d'adsorption du VM.

D'après les résultats consignés dans la figure ci-dessus, nous constatons que le taux d'élimination du colorant sur notre gel est beaucoup plus important aux PH basique (PH=11) avec un rendement d'adsorption égale à 94% et une capacité de fixation égale à 1336 après 72 min de contact; la surface de l'adsorbant est chargée négativement et les molécules de colorants en solution sont chargées positivement (12); ce comportement similaire a été observé par différentes auteurs en utilisant différentes adsorbants (13).

Cela peut être expliqué du fait qu'à faibles valeurs du PH, la surface de l'adsorbant serait entourait par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du vert de méthyle (polluant cationique). Avec les sites d'adsorbants, par contre au PH élevé, la concentration en ions H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface (14). Nous déduisons donc que la capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant (15).

II .3.3.3.La masse en adsorbant :

Le but de cette étude est de déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum de vert de méthyle. Les essais d'adsorption ont été menés avec des solutions aqueuses de 100ml contenant du vert de méthyle à une concentration de 700 mg/L avec une température ambiante et un pH=11 en faisant varier la masse d'adsorbant de (0.01, 0.03, 0.05, 0.07 g).

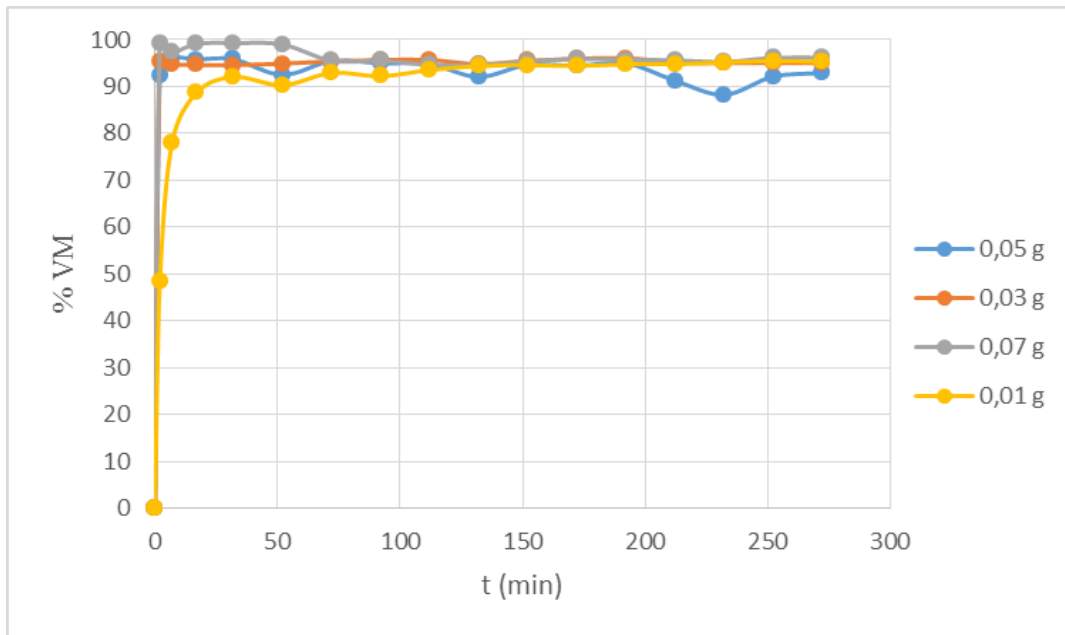


Figure II.16 : Influence de la masse du gel sur le rendement d'élimination de VM.

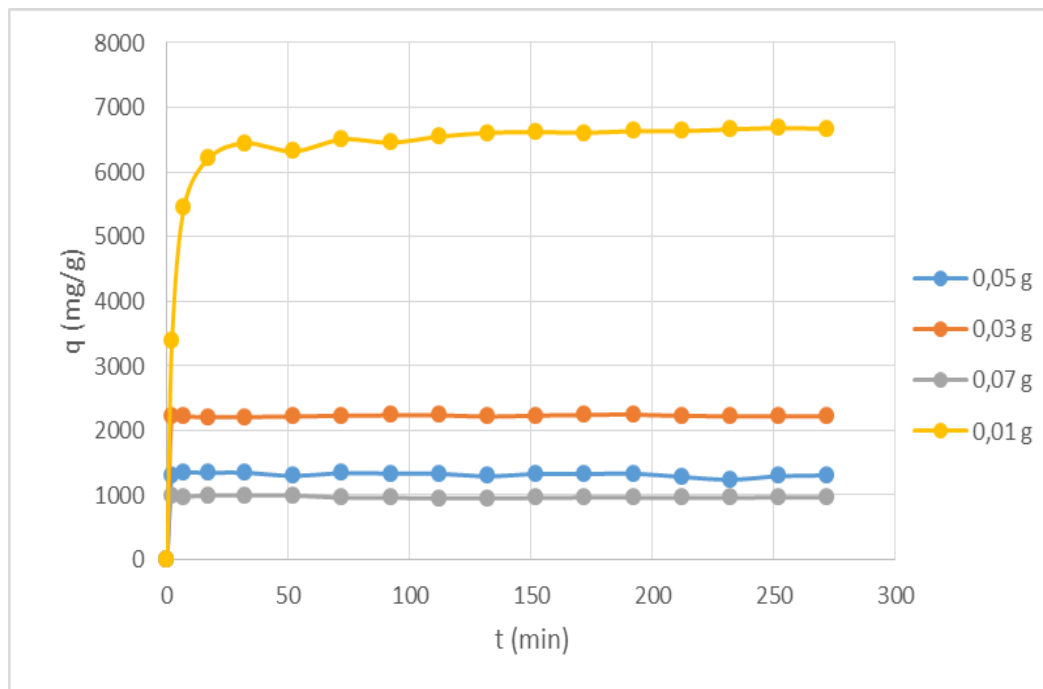


Figure II.17 : Influence de la masse du gel sur la quantité d'adsorption de VM.

Les résultats illustrés sur la figure montrent que la diminution de masse du gel entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. Cette dernière est atteinte 6900 mg/g pour une masse 0,01g d'adsorbant avec un pourcentage de 100%.

Alors on constate qu'une faible quantité de 0.01g suffit pour avoir un meilleur rendement d'élimination. En effet, l'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites

d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant (16).

II .3.3.4.L'effet de la température :

Afin d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption de colorant VM, une masse de 0,01 g a été mélangée avec des solutions de 100 ml VM de concentration $C = 700 \text{ mg/L}$. L'adsorption est réalisée à différentes températures 20, 50 ,70 et 80°C. L'adsorption est effectuée à $\text{pH}=11$.

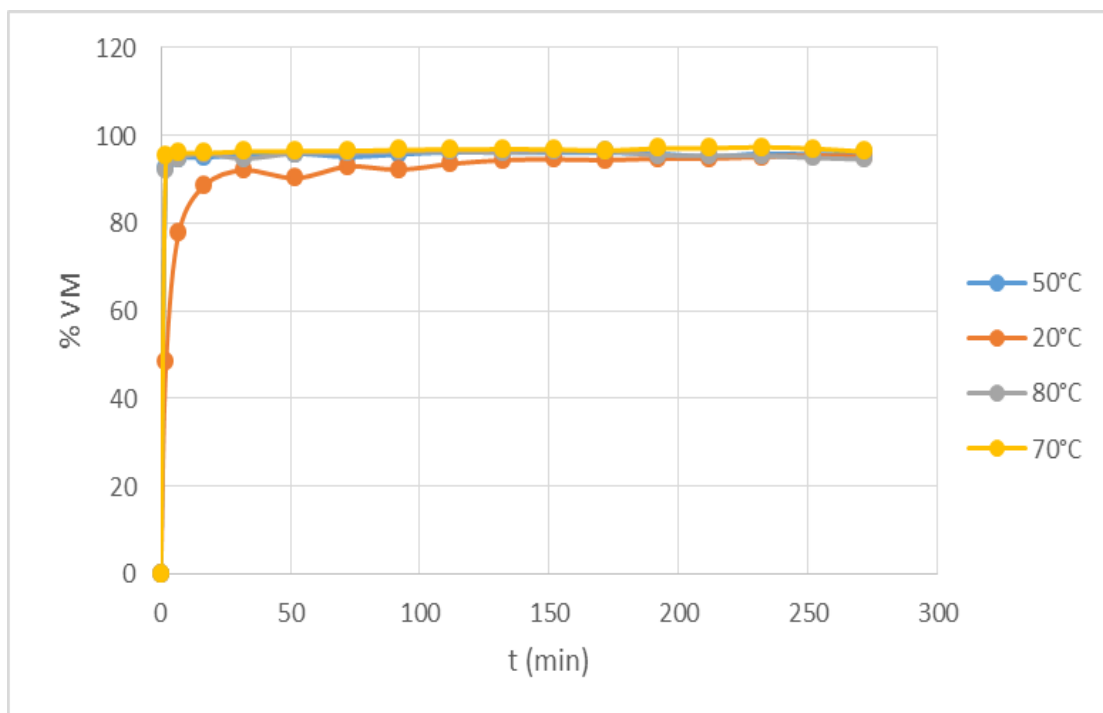


Figure II.18 : Influence de la température sur le rendement d'élimination de VM.

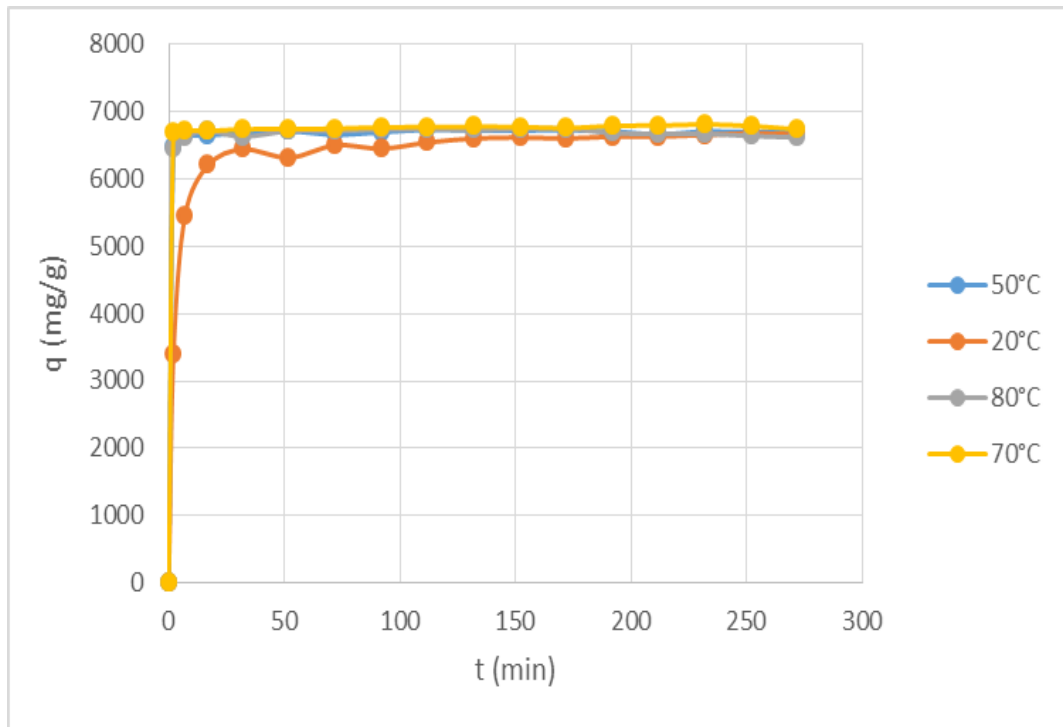


Figure II.19 : Influence de la température sur la quantité d'adsorption de VM.

Les résultats présentés sur les figures montrent une superposition dans les allures des courbes, qui nous permettent de constater que l'augmentation de la température est pratiquement insignifiante tant sur le pourcentage que sur la capacité maximale d'adsorption ; sauf que l'adsorption à 20°C est légèrement lente que les autre températures et n'atteint le maximum d'élimination de 97% qu'après 192 min par contre les autre valeur qui atteignent le maximum rapidement après 92 min par un pourcentage d'élimination de 97% et une capacité de fixation de 6780 mg/g.

II .3.3.5.L'effet de vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation peut aussi influencée les expériences d'agitations, pour examiner l'effet de ce paramètre sur l'adsorption de notre colorant nous avons travaillées avec les conditions optimales des paramètres précédents en variant la vitesse d'agitation (100, 300,700 tr/min). Nous rapportons les résultats de cette étude par les figures ci-dessous :

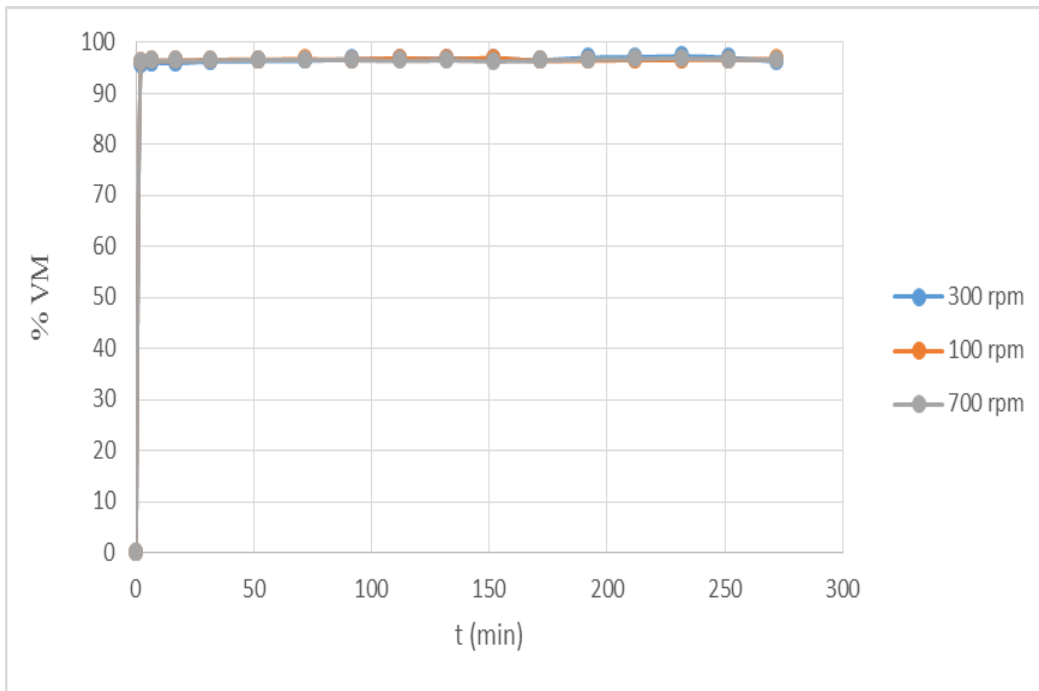


Figure II.20 : Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du VM.

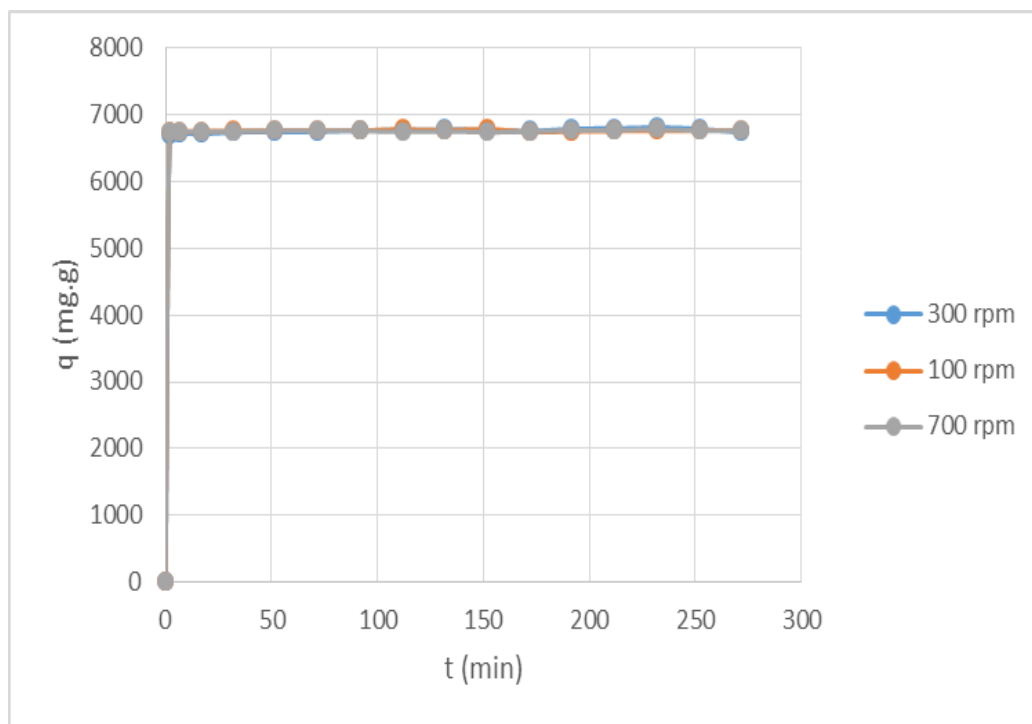


Figure II.21 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité d'adsorption de VM.

L'allure des courbes est similaire et chacune d'elles correspond à une augmentation rapide de la capacité d'adsorption dans les premières minutes suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du VM par

les trois vitesses d'agitation atteinte 6900mg/g et que la variation de vitesse d'agitation n'a pas influencé cette valeur.

II.4. Etude de l'isotherme d'adsorption :

L'étude de l'isotherme d'adsorption joue un rôle indispensable dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants.

L'isotherme d'adsorption du VM par notre gel a été construite à un pH neutre et une température ambiante à partir d'échantillons préparés en introduisant une masse fixée de gel dans des solutions de concentration variable. La figure indique l'évolution de la quantité du VM adsorbée en fonction de sa concentration initiale par le gel. A partir des résultats obtenus, nous constatons que toute augmentation de la concentration initiale du polluant organique le VM provoque une élévation la capacité d'adsorption.

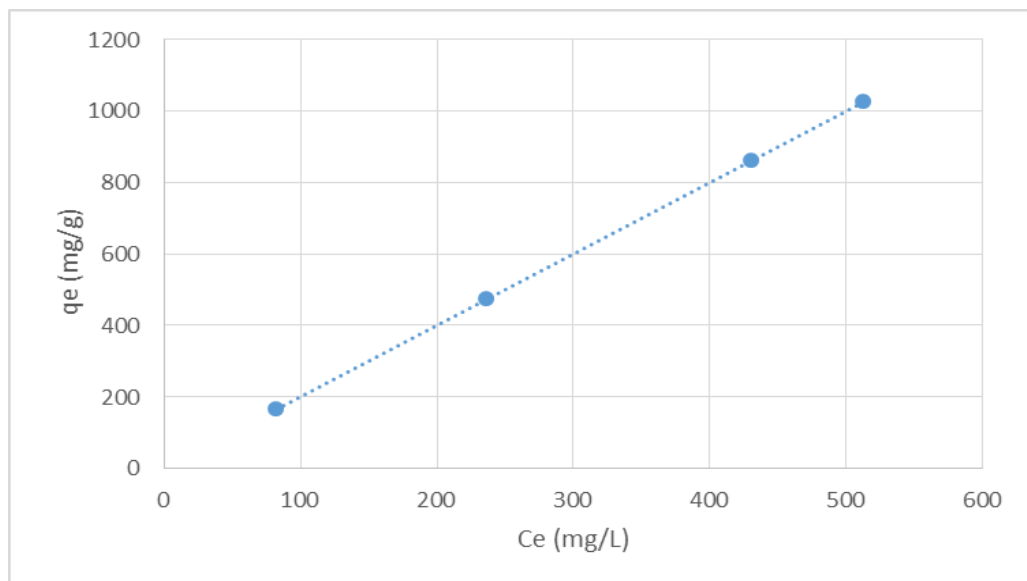


Figure II.22: Isothermes d'adsorption de VM.

L'observation de la Figure montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type C ; Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat ; La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (17).

II .4.Les isothermes d'adsorption :

Dans cette étude deux modèles d'isotherme d'adsorption sont testés pour les données expérimentales de l'élimination de VM par notre gel.

L'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbant au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant où toutes les molécules ont la même énergie d'activation. Tandis que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface est hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface et où une adsorption multicouche peut avoir lieu.

II .4.1.Modèle de Langmuir :

L'étude de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du VM par le gel synthétisé a été réalisée avec la forme linéarisée suivante : $C_e/q_e = f(C_e)$ [EQ II.04], et dont les résultats sont représentés sur la figure suivante :

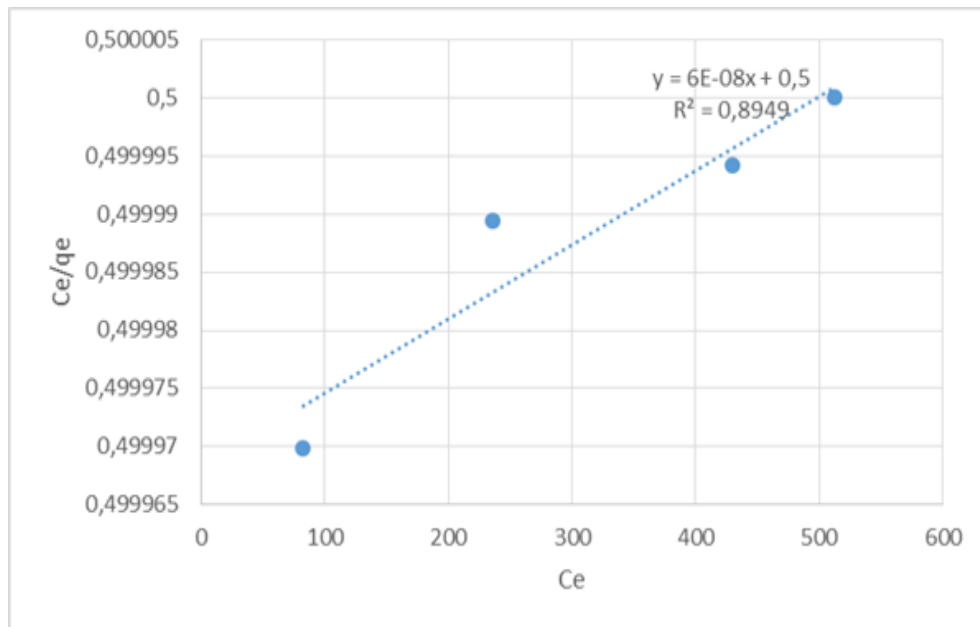


Figure II.23 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du VM.

D'après la figure II.23 on basant sur le coefficient de corrélation R^2 établis à partir de la courbe de modélisation le modèle de Langmuir n'est pas adéquat pour décrire l'isotherme d'adsorption du VM par le gel dans tout le domaine de concentrations étudiées.

II .4.2.Modèle de Freundlich :

Les résultats obtenus sont exprimés selon l'expression linéaire du modèle de Freundlich et sont présentés sur la figure II.24. Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de $1/n$ et K_f à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

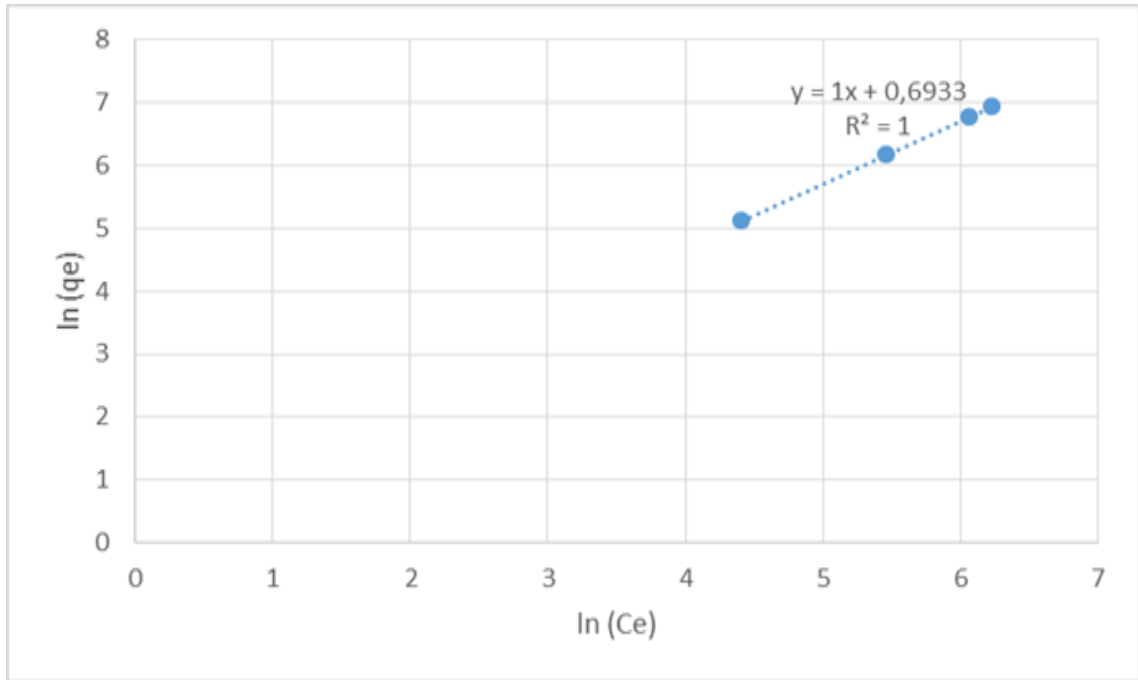


Figure II.24 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du VM.

Les constantes calculées à partir de ce modèle sont résumées dans le tableau.

n	Kf	R²
01	1.88	1

Tableau II.02: Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Comme le montrent les résultats présentés précédemment (figures II.23 et II.24) et en se basant sur le coefficient de corrélation (R^2) des droites obtenues par ces modèles, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption, est bien décrit par le modèle de Freundlich.

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. D'après nos résultats, $1/n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Conclusion :

Dans la première partie de ce travail, un matériau à base de chitosane a été synthétisé et caractérisé par différentes méthodes de caractérisation comme DRX, FTIR, le taux de gonflement et pH_{pzc} .

Dans la deuxième partie, nous avons testé la puissance de notre matériau préparé pour l'éliminer le VM. Pour cela, une étude détaillée de procédé de traitements ainsi que les méthodologies suivies au cours de l'étude cinétique a été entamé.

L'étude des propriétés sorptionnelles du notre hydrogel comme support adsorbant nous a permis de conclure que l'élimination de VM en milieu aqueux est très importante, ou la quantité maximale de VM est fixée par 0.01g de gel est de 6813 mg/g dans les conditions optimales, température ambiante, pH=11 et la concentration initiale du VM est égal à 700 mg/L.

L'étude de l'isotherme d'adsorption dans notre étude est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich dans tout le domaine de concentrations étudiées ; et de type C ce qui implique que l'adsorption est favorable par notre adsorbant.

Conclusion Générale

Conclusion générale.

CONCLUSION GENERALE :

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des sources de pollution de l'eau et les techniques de traitements des effluents issus des activités industriels et domestiques d'autre part ; les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile ; la chimie ; la papeterie ; le secteur textile etc...). Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre à la santé publique.

Le travail réalisé au cours de cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a eu pour l'objectif d'étudier la performance du procédé de l'adsorption ; Ce procédé a été appliqué à la dégradation, en milieux aqueux, d'un colorant textile de la famille des triphényl méthane, on l'appelle le vert de méthyle (VM).

Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ce procédé pour l'élimination de ce colorant par un adsorbant synthétisé au cours de cette étude et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant l'adsorption.

Au cours de ce travail nous avons élaboré un hydrogel à base de chitosane modifié chimiquement, en vue de son utilisation comme adsorbant.

Dans un premier temps, nous avons préparé l'hydrogel à partir de chitosane commercial ensuite nous avons étudié l'influence de divers paramètres sur l'opération d'adsorption d'un polluant organique qui est le VM tels que la concentration initiale en VM, le pH, la masse du gel, la température et la vitesse d'agitation.

L'étude a porté sur des solutions synthétiques de VM dans l'eau pure.

Les résultats de cette étude sont résumés selon les points suivants :

- ❖ L'analyse par la spectroscopie infra rouge a confirmé la réticulation des chaînes de chitosane par l'épichlorhydrine par une bande relative aux liaisons C-O-C formées lors de l'ajout de l'épichlorhydrine est aussi visible sur le spectre.
- ❖ L'étude de paramètres influençant l'adsorption du VM a abouti aux conditions opératoires optimales :

Conclusion générale.

- la masse de l'adsorbant est de 0.01g.
 - pH= 11.
 - la concentration initiale en VM est de 700mg/l.
 - La température et la vitesse d'agitation n'ont aucun effet sur le processus d'adsorption dans notre étude.
- ❖ Les résultats montrent aussi que :
- L'isotherme d'adsorption est de type C, qui signifie bien qu'il s'agit d'une physisorption.
 - Les linéarisations suivant les modèles de Freundlich et Langmuir ont été réalisées. Le modèle de Freundlich reste le plus adapté dans le cas de l'adsorption de ce colorant.

A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que l'adsorbant préparé en plus du chitosane est de très bon candidat à l'adsorption du colorant vert de méthyle en particulier et les colorants cationiques en général.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicable au traitement des eaux pollués, des effluents industriels et domestique qui porte sur la nécessité de :

- Tester l'effet de salinité sur le rendement de la capacité d'adsorption.
- L'étude de la possibilité de régénération de cet adsorbant pour une utilisation multiple.
- Tester d'autres polluants organiques et inorganiques(les métaux ou les sels minéraux par exemple).
- l'étude de décoloration simultanée de plusieurs colorants et aussi l'activation chimique par un agent activant (acide ou basique).
- Préparer un hydrogel composite.

Résumé

Résumé

Résumé :

Cette étude a eu pour le but d'évaluer l'efficacité du traitement d'un colorant cationique (le vert de méthyle) par une méthode de dépollution non destructive (l'adsorption) par un adsorbant synthétisé à partir de la réticulation chimique du chitosane commerciale.

Le traitement chimique du chitosane par l'agent réticulant qui est l'épichlorohydrine à provoquer un changement considérable dans la structure originale du polymère ce qui est confirmé par les analyses DRX et FTIR.

Les expériences menées ont permis de déterminer la capacité de notre gel à adsorber le VM. Cependant cette capacité peut varier avec les paramètres opératoires comme : la concentration initiale en adsorbant, la masse d'adsorbant, le PH, la température et la vitesse d'agitation qui ont permis de constater une amélioration sensible de la capacité et la vitesse d'adsorption de VM sur ce support.

Les isothermes d'adsorption son bien décrite par le modèle de Freundlich ce qui signifie qu'il s'agit bien d'une physisorption.

Mots clés : adsorption, chitosane, colorant, vert de méthyle.

Summary:

The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of the treatment of a cationic dye (methyl green) by a non-destructive depollution method (adsorption) by an adsorbent synthesized from the chemical cross-linking of chitosan commercial.

The chemical treatment of chitosan by the cross-linking agent which is epichlorohydrin caused a considerable change in the original structure of the polymer which is confirmed by XRD and FTIR analyses.

The experiments carried out made it possible to determine the capacity of our gel to adsorb VM. However, this capacity can vary with the operating parameters such as: the initial concentration of adsorbate, the mass of adsorbent, the pH, the temperature and the speed of agitation which made it possible to observe a significant improvement in the capacity and the speed of adsorption of VM on this support.

The adsorption isotherms are well described by the Freundlich model which means that it is indeed a physisorption.

Key words: adsorption, chitosan, dye, methyl green.

ملخص :

كان الغرض من هذه الدراسة هو تقييم فعالية معالجة الصبغة الكاتيونية (الميثيل الأخضر) بطريقة إزالة التلوث غير المدمرة (الامتزاز) بواسطة مادة ماصة تم تصنيعها من الارتباط الكيميائي للربط الكيميائي للكيروزان التجاري. تسببت المعالجة الكيميائية للكيروزان بواسطة عامل الربط المتشابه وهو epichlorohydrin في حدوث تغيير كبير في التركيب الأصلي للبوليمر والذي تم تأكيده بواسطة تحليلات XRD و FTIR. جعلت التجارب التي تم إجراؤها من الممكن تحديد قدرة الجل لدينا على امتصاص VM. ومع ذلك ، يمكن أن تختلف هذه السعة وفقاً لمعايير التشغيل مثل: التركيز الأولي للممتز ، وكتلة الممتزات ، ودرجة الحموضة ، ودرجة الحرارة وسرعة التحريض مما جعل من الممكن ملاحظة تحسن كبير في قدرة وسرعة امتزاز VM على هذا الدعم. تم وصف متساوي درجة حرارة الامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج Freundlich مما يعني أنه في الواقع عبارة عن مادة تحلل.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الشيتوزان ، الصبغة ، الميثيل الأخضر.