



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Mlle MEDDAH Hadjira
Mlle SAIDI Khaldia

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie organique

Sujet :

**Elaboration des réseaux interpénétrés à base de polysaccharides
pour l'épuration des eaux**

Soutenu le :30/06/2017

Devant le jury:

Mr M. BADAOU	MCB	Président	UNIV .Tiaret
Mlle M.HENNI	MCB	Examineur	UNIV .Tiaret
Mlle H.SEHIL	MCB	Encadreur	UNIV .Tiaret
Mr Aek .CHOUGUI	MCA	CO Encadreur	UNIV .Tiaret

Dédicaces

Avant tout, c'est grâce à Allah que je suis arrivée la.

A mes parents :BERBIA et FATIHA

Pour vos mains qui ont tant travaillées,

Pour votre cœur qui m'a tant donné Pour votre sourire qui m'a tant réchauffé,

Pour vos yeux qui furent parfois mouillés,

Pour vous qui m'avez tant aimé.

A mes sœurs

mes frères

A toute ma famille MEDDAH

A mes collègues de travail KHALDIA

*A tous mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux
moments au cours de mon cursus à l'université,*

A tous qui me connaisse de près ou de loin.

HADJIRA



Dédicaces

Avant tout, c'est grâce à Allah que je suis arrivée la.

A mes parents : Abdelkader et Yamina,

Pour vos mains qui ont tant travaillées,

Pour votre cœur qui m'a tant donné Pour votre sourire qui m'a tant réchauffé,

Pour vos yeux qui furent parfois mouillés,

Pour vous qui m'avez tant aimé.

A mes sœurs

A mes frères

A toute ma famille SAIDI

A mes collègues de travail Hadjira

A tous mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux

moments au cours de mon cursus à l'université,

A tous qui me connaisse de près ou de loin.

KHALDIA

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions «Allah » tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience.

Nos remerciements les plus chaleureux et les plus vifs s'adressent à nos encadrateurs, Mlle H. SEHIL maître de conférence à la faculté des sciences de la matière et Mr. Chougui Aek maître de conférence à la faculté des sciences appliquées, Université Ibn Khaldoun de Tiaret d'avoir accepté de nous encadrer ainsi que Pour leurs encouragements et orientations ainsi que grandes aides, leurs remarques et conseils.

Qu'ils trouvent ici l'expression de notre gratitude et notre très sincère reconnaissance.

Nous profonds remerciement s'adressent aussi à

Mr. BADAOUI MCB, pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury.

Nous adressons aussi nos plus vifs remerciements à Mme. HENNI MCB d'avoir accepté d'examiner ce travail, nous sommes très honorés de sa présence dans ce jury.

Merci également à tout le personnel technique au niveau de laboratoire de chimie pour leur aide et leur soutien.

Enfin nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin pour la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Liste d'abréviation	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	01
Bibliographie	04

A : Partie Bibliographique

Chapitre I :Rappel bibliographique sur les colorants et le phénomène d'adsorption

1-Les colorants

1-1-Introduction.....	05
1-2-Généralités sur les colorants.....	05
1-3-Classification des colorants.....	07
1-3-1-Classification des colorants selon leurs natures.....	07
1-3-2- Classification chimique.....	08
1-3-3-Classification tinctoriale	09
1-4- Toxicité des colorants.....	11
1-4-1- Dangers évidents.....	11
1-4-2-Dangers à long terme	12
1-5- Bleu de Méthylène.....	13
1-5-1- Utilisation.....	13
1-5-2 - Toxicité du bleu de méthylène.....	14
1-6- Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux.....	14
1-7- Conclusion	14

2-L'ADSORPTION

2-1- Introduction	16
2-2- Définition et la nature de l'adsorption.....	16
2- 3- Types d'adsorption	17
2-4- Description du mécanisme d'adsorption.....	19

Sommaire

2-5- Application.....	20
2-6- Isothermes d'adsorption.....	21
2-7- Modélisation d'isothermes d'adsorption.....	23
2-7-1- Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	23
2-7-2- Isotherme de Freundlich.....	24
2-8- Modèles cinétiques d'adsorption.....	25
2-8-1- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	25
2-8-2- Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	26
2-9- Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption.....	27
2-10- Principaux adsorbants industriels.....	28
2-11- Conclusion.....	29
Références.....	30

Chapitre II : Rappel bibliographique sur les réseaux de polymères et le chitosane

1- LES RESEAUX DE POLYMERES

1-1-Introduction.....	35
1-2- Généralités.....	36
1-3- Notion d'un gel et d'hydrogel.....	37
1-4- Types de gels	38
1-5-Propriétés notables des hydrogels.....	42
1-5-1Dégradabilité.....	43
1-5-2Propriétés mécaniques	43
1-5-3-Porosité.....	44
1-5-4- hydrogels « intelligents »	45
1-6-Propriétés de gonflement des hydrogels	47
1-7-Applications d'hydrogels.....	48
1-7-1-Libération contrôlée de substances bioactives ou médicament	48
1-7-2- Immobilisation cellulaire.....	51
1-7-3-Ingénierie tissulaire.....	51
1-7-4-Cosmétique.....	54
1-8-conclusion.....	54

Sommaire

2- LE CHITOSANE

2-1-Introduction.....	56
2-2-Historique.....	56
2-3-Définition	57
2-4-Source et structure du chitosane.....	59
2-5-Chitine et chitosane.....	59
2-6-préparation de chitosane.....	60
2-7-Les gels de chitosane.....	62
2-7-1- Gel de chitosane seul (gel de référence).....	63
2-7-2- Réseau semi-interpénétré (chitosane/POE).....	64
2-8- Propriété du chitosane.....	66
2-9- Modification du chitosane.....	68
2-10-Applications du chitosane.....	69
2-10-1-Traitement des eaux.....	69
2-10-2- Cosmétique.....	70
2-10-3-Médecine.....	70
2-10-4-Agroalimentaire.....	70
2-10-5-Autres domaines d'application.....	71
2-11-Conclusion.....	71
Références.....	72

B : Partie expérimentale

Chapitre I : Synthèse et caractérisation d'hydrogel

I-1-Introduction	80
I-2-Présentation des produits utilisés.....	81
I-3-Synthèse du réseau polymérique.....	81
I-4-Méthodes de caractérisation.....	82
I-4-1-Diffraction des rayons X (DRX)	83
I-4-2- Spectroscopie Infrarouge (IRTF).....	85

Sommaire

I-4-3-Calorimétrie différentielle à balayage.....	87
<i>I-4-4-Microscopie électronique à balayage (MEB).....</i>	89
<i>I-4-5- Taux de gonflement</i>	90
I-4-5-1- Influence des différents paramètres sur le gel.....	91
I-5-Conclusion.....	93
Références.....	95
Chapitre II : Elimination de bleu méthylène	
II-1-Introduction.....	97
II-2- Adsorbant utilisé.....	98
II-3- Cinétique d'adsorption.....	98
II-3-1-Méthodes d'analyse	98
II-3-2- Etude de l'établissement de l'équilibre.....	100
II-3-3-Paramètres affectant l'adsorption	101
II-3-3-1-Effet de la concentration initiale de colorant.....	101
II-3-3-2- Effet de la masse de l'adsorbant.....	103
II-3-3-3-Influence du pH.....	104
II-3-3-4-Influence de la force ionique (effet de sel).....	108
II-3-3-5-Influence de la température.....	109
II-3-4-Modélisation des résultats de l'adsorption	111
II-3-4-1-Modèle cinétique.....	111
II-3-4-2-Isothermes d'adsorption.....	114
II-3-4-2-1-Détermination de type d'isotherme.....	114
II-3-4-2-2-Modélisation des isothermes.....	115
II-4-Régénération des supports.....	118
II-5-Conclusion.....	118
Références.....	120
Conclusion générale.....	123

Liste d'abréviation

AcA : acide acrylique

APS : ammonium persulfate

APTMACI : chlorure de 3-poly acrylamide- triméthylammonium

BM : bleu de méthylène

Ce : Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

CH :Chitosane

Co : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

Chit : chitine

DDA: le degré de déacétylation

EDMA :éthylène diméthacrylate

EGDMA :éthylène glycol diméthacrylate

G1 :le gel synthétisé

HEMA :2-hydroxyle méthacrylate

K1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

K2 : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

K_F : Constante de la relation de Freundlich

K_L : Constante de l'équilibre d'adsorption adsorbât-adsorbant selon Langmuir

m : Masse de l'adsorbant (g)

n: Coefficient de l'équation de Freundlich

PH_{pZC} :Potentiel de charge nulle

PVAC :Polyacétate de vinyle

POE : poly- oxyéthylène

Q :Taux de gonflement

qe : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

qt : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g⁻¹ d'adsorbant sec)

qm:Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

STMP :trimétaphosphate de sodium

Liste des tableaux

A :Partie bibliographique

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	07
Tableau I-2 : Les différences entre l'adsorption physique et chimique.....	19
Tableau II-1 : Méthodes couramment utilisées pour synthétiser des hydrogels.....	40
Tableau II-2 : Critères de fabrication pour des hydrogels utilisés en relargage contrôlé.....	48
Tableau II-3 : Propriétés importantes, avantages et inconvénients des hydrogels utilisés comme matrices pour l'ingénierie tissulaire.....	53

B :Partie expérimentale

Tableau I-1 : les valeurs de T_f et ΔH_f du chitosane pur et modifié	88
Tableau II- 1 : Principales propriétés du bleu de méthylène.....	98
Tableau II-2 : Résultats de modèle de pseudo- premier ordre de cinétiques d'adsorption du BM.....	113
Tableau II-3 : Résultats de modèle de pseudo-seconde-ordre de cinétiques d'adsorption du BM.....	113
Tableau II-4 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	117
Tableau II-5 : Régénération de l'adsorbant.....	118

Liste des figures

A : Partie bibliographique

Figure I-1 : Structure chimique du bleu de méthylène.....	13
Figure I-2: Le phénomène d'adsorption.....	17
Figure I-3 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse.....	20
Figure I-4 : Classification des isothermes d'adsorption.....	21
Figure II-1 : Classification des hydrogels.....	36
Figure II-2 : Chaines de polymère formant par des points de réticulation un gel.....	38
Figure II-3:(a) Schéma de formation de deux types d'hydrogels physiques ioniques : un d'hydrogel « ionotropique » (ex : alginate de calcium) et un hydrogel polyionique (ex : complexe d'alginate avec la polylysine). (b) : Schéma de formation d'un hydrogel chimique par différents types de polymérisation ou réticulation de polymères hydrosolubles.....	41
Figure I-4 : Synthèse d'un hydrogel polyélectrolyte cationique à base Chlorure de 3-propyl-acrylamide-triméthylammonium.....	42
Figure II-5 : Schéma d'un soluté dans un hydrogel :(a) La taille du soluté est petite par rapport à la maille du réseau, il peut diffuser librement. (b) Le soluté a une taille de l'ordre de la taille de maille du réseau, il est piégé par les polymères.....	45
Figure II-6 : classification des hydrogels « intelligents ».....	46
Figure II-7 : Transition sol-gel d'un hydrogel sensible au glucose pour La libération contrôlée d'insuline.....	50
Figure II-9: Molécules de la cellulose (a), de la chitine (b) et du chitosane (c).....	57
Figure II-10 : Déchets de crustacés de l'industrie alimentaire.....	59
Figure II-11 : Structures de chitine et de chitosane.....	60
Figure II-12 : Méthode de production de chitosane d'après Onsoyen et Skaugrud.....	62
Figure II-13 :Mécanisme de réticulation du chitosane par formation de liaisons chimiques avec un aldéhyde.....	64
Figure II-14 : Schéma d'un réseau semi-interpénétré de chitosane/POE.....	65
Figure II-15 : Différentes formes de chitosane.....	69

B :Partie expérimentale

Figure I-1 : mécanisme réactionnel de la formation d'un gel interpénétré à base de chitosane	82
Figure I-2 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.....	84
Figure I-3: Diffractogramme des rayons X de l'hydrogel.....	84
Figure I-4 : Spectre infrarouge du chitosane.....	85
Figure I-5: Spectre infrarouge de l'hydrogel.....	86
Figure I-6: Schéma simplifié pour un dispositif de chauffage pour la DSC.....	87
Figure I-7 : courbe DSC du chitosane pur.....	89
Figure I-8 : courbe DSC de l'hydrogel.....	89
Figure I-9 :Le taux de gonflement du gel dans l'eau en fonction du temps.....	91
Figure I-10 : Effet de pH sur le taux de gonflement du gel.....	92
Figure I-11 : Effet du sel sur le taux de gonflement du gel.....	93
Figure II-1 : la courbe d'étalonnage du Bleu Méthylène.....	99
Figure II-2 : Effet de la variation du temps de contact sur % l'adsorption.....	100
Figure II-3 : Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption.....	102
Figure II-4 : Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur le pourcentage d'adsorption.....	102
Figure II-5 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour différentes masses de gel.....	103
Figure II-6: Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes masses du gel.....	104
Figure II-7 : Variation de la capacité d'adsorption du BM en fonction du temps aux différentes pH.....	105
Figure II-8 : Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps pour chaque pH.....	106
Figure II-9 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction.....	106
Figure II-10 : Le point charge zéro (pH_{PZC}) du gel.....	107

Figure II-11 : Effet de la force ionique sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène.....	108
Figure II-12 : Effet de la force ionique sur le pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène.....	109
Figure II-13 : Effet de la variation de la température sur la capacité d'adsorption.....	110
Figure II-14 : Effet de la variation de la température sur le pourcentage d'adsorption.....	110
Figure II-15: Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo-premier-ordre.....	112
Figure II-16: Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo-second-ordre.....	112
Figure II.17: Isotherme d'adsorption de BM sur le gel à des concentrations variables en BM.....	114
Figure II-18: modèle de Langmuir à différentes concentrations de BM.....	116
Figure II-19: modèle de Freundlich aux différents taux de BM.....	117

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes de pollution de l'environnement ont suscité une inquiétude croissante de l'homme à la suite de l'augmentation du développement industriel et urbain. Parmi les nombreux produits industriels susceptibles de jouer le rôle de d'agent polluants, les colorants industriels constituent un problème majeur de pollution. De notre jour, plus de cent mille sorte de colorants commerciaux sont utilisés et plus de 9 millions de tonnes de colorants sont produites chaque année [1]. En conséquence, une quantité considérable des eaux usées contient ces colorants. Les colorants sont devenus les premiers contaminants dans les eaux usées [2]. La présence de très petites quantités de colorants dans l'eau (moins de 1ppm pour certains colorants) est intolérable. Ainsi, parmi les éco-systèmes subissant ce type de pollution on peut citer, en particulier, les cours d'eau à travers le monde industrialisé qui sont pollués par des colorants organiques émanant des effluents d'eaux usées provenant d'activités industrielles diverses telles que l'industrie du textile, du cuir, du papier, de l'impression, du colorant, du plastique ainsi que les industries du pharmaceutiques [3,4].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilise dans la teinture de coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brulure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [5].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de technique physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents charges en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont couteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérives [6].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilise en raison de sa grande capacité d'adsorption des

matériaux organiques [7]. Toutefois, cet adsorbant à un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins cher s'avère donc intéressante.

Dans cette optique, l'utilisation d'hydrogel en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur hydrogel à base de chitosane.

Ce travail est structuré en deux parties, chaque partie est organisée en deux chapitres :

Partie A : Synthèse bibliographique.

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique soulignant les notions fondamentales sur la contamination du milieu hydrique par les colorants avec un intérêt particulier et justifié pour le bleu de méthylène (BM). Les méthodes de traitements des effluents chargés en colorants sont aussi mentionnées. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description du processus d'adsorption et les travaux réalisés dans ce domaine. On expose aussi quelques modèles d'isothermes d'adsorption.
- Le deuxième chapitre présente une synthèse bibliographique concernant les hydrogels et le chitosane: leurs origines et leurs différentes utilisations avec un intérêt particulier pour la valorisation du chitosane modifié pour tester leur pouvoir de rétention des colorants.

Partie B : Etude Expérimentale

- Le chapitre I comprend la méthodologie adoptée pour la préparation et la caractérisation de matériau utilisé.
- Le deuxième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur le matériau préparé. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer le polluant. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du BM et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Enfin, nous avons effectué les études cinétiques afin de déterminer l'ordre de réaction d'adsorption.

Cette étude est complétée par une conclusion générale.

Références :

- [1] P.Jiang et al: An easily sedimentable and effective TiO₂ Photocatalyst for removal of dyes in Water, Separation and Purification Technology,122,128-132(2014)
- [2] V.V.Panic et S.J.Velickovic, Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites:Kinetics, equilibrium study and image analysis Separation Purification Technology,122,384-394(2014)
- [3] L.Ai.et L.Li.Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass –derived carbon montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process ,Chemical Engineering Journal,233,688-695(2013)
- [4] B.Kayranli: Adsorption of textile dyes onto ion based Water works sludge from aqueous solution;isotherm,kinetic and thermodynamic study, Chemical Engineering Journal,173,782-791(2011)
- [5] Juang R .S.F.C.Wu et R.L.Ts Eng. .The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ Technol; 18,525-531 (1997)
- [6] Robinson T.G.McMullan,R.Marchant et P.Nigam .Remediation of dyes in textile effluent:388Adsorption du bleu de methylene(2001)
- [7] Rouli M.et A.A.VassiliadisInteractions between C.I.Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents.J.Colloid Interf.Sci-291,37-44(2005).

A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENE D'ADSORPTION

1- LES COLORANTS

1-1 Introduction :

Depuis le début de l'humanité, les colorants appliqués dans pratiquement toutes les activités humaines (peinture, teinture du papier, de la peau et des vêtements) étaient d'origines naturelles et végétales. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à paraître sur le marché. [1].

Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Selon Mansour et al., la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an[2].

1-2- Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile[3].

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...)
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments)

- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- dans l'imprimerie (encres, papier)
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [4].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [5]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci[6].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [7]. sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes[6]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans tableau I.1. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

1-3- Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [10].

1-3-1- Classification des colorants selon leurs natures

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [11].

➤ Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

➤ Colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement

d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

1-3-2- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répandus.

✓ Colorant azoïque

Les liaisons azoïques sont un exemple de groupes chromophores; ils font intervenir la liaison azo ($N=N$). Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules: monoazoïques, bisazoïques et polyazoïques (3 et plus).

✓ Colorant anthraquinonique

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $> C = O$. En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [12].

✓ Colorant indigoïde

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [12].

✓ **Colorant phtalocyanine**

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc)[12].

1-3-3 Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métalifer, colorants au soufre, etc.).

▪ **Colorant à mordant**

Ce sont des colorants dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec des ions métalliques (Al, Fe, Co et plus souvent le chrome) qui sont fixés préalablement sur la fibre textile.

▪ **Colorant acide ou anionique**

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéinique, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

▪ **Colorant direct**

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres.

- **Colorants basiques ou cationiques**

Alors que les colorants acides, à mordant et directs sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que certains nylons et polyesters. Ils peuvent être utilisés sur le coton en présence d'un mordant. Les performances de solidité sur les fibres acryliques sont excellentes. Les colorants basiques sont des dérivés mono- ou diazoïques ainsi que des dérivés azino.

- **Colorant réactif**

Les colorants réactifs sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est le responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant-fibre. Il existe plusieurs types de groupes réactifs; les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone.

- **Colorants métallifères**

Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Parmi les colorants métallifères, les colorants à complexes métallifères conviennent également pour les fibres polyamides. Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères. La solidité à la lumière est excellente, tandis que la solidité au lavage n'est pas aussi bonne qu'avec les colorants au chrome.

- **Colorant de cuve**

Les colorants de cuve sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin. Ils sont ensuite oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine et restent ainsi fixés sur la fibre.

- **Pigments**

Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires (liants), comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. Les pigments sont utilisés dans les encres et les peintures. Les peintures contiennent 2 composants de base : le pigment et le liant.

Le liant est dissous dans un solvant ce qui rend la peinture plus liquide. Après application de la peinture, le solvant s'évapore et le liant s'oxyde et se polymérise en un film protecteur qui se fixe au support tout en englobant les pigments.

1-4-Toxicité des colorants.

1-4-1- Dangers évidents

- **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes[13].

- **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [14] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

○ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Willmott *et al.* [15] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1-4-2- Dangers à long terme

○ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [16]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles.

○ **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau[12].

○ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits

d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés[12].

○ Sous-produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

1-5- Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène (BM) ou chlorure de Tétraméthylthionine Figure (I-1), de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de point moléculaire $PM= 319,85$ g/mol a été pris comme polluant model pour notre étude.

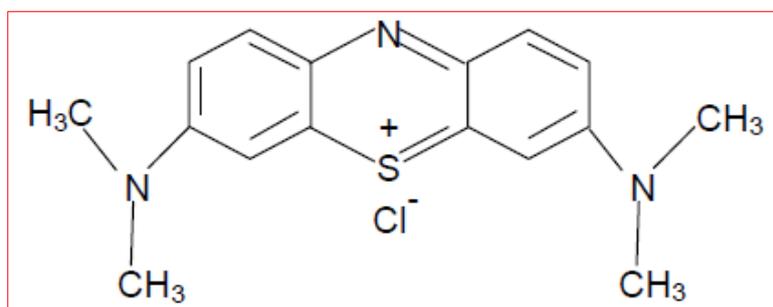


Figure I-1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

1-5-1- Utilisation

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique [17] un antirhumatismal[18]
- Coloration du coton, bois, soie et papier [19-20] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [21] Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes (22)
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [23]...etc.

1-5-2- Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament[24](néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [23]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [25]et les eaux[19].

1-6- Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles d'après Barclay *et al.*[18] se divisent en trois types :

✓ Physiques et physico-chimiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration.

✓ Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

✓ Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

1-7- Conclusion :

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la

purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [19].

2-L'ADSORPTION

2-1- Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [26]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [27]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [28]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [29]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [30].

2-2- Définition et la nature de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (figure I-2) [31]. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [31].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [32], elle peut être physique ou chimique.

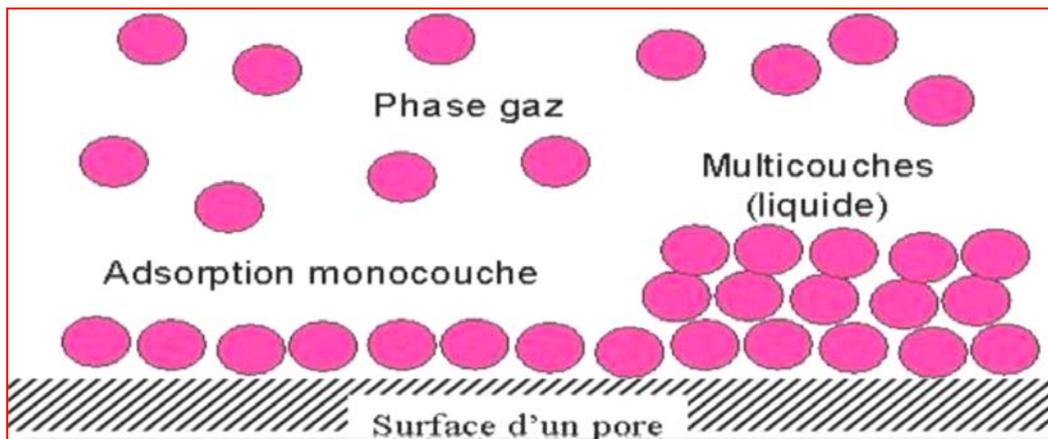


Figure I-2: Le phénomène d'adsorption

2- 3- Types d'adsorption :

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes ; il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes tout à fait différentes d'adsorption.

❖ Physisorption :

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins long, on admet que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autres phénomènes : dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide .On la désigne parfois sous le nom de sorption.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.

- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

- **Chemisorption :**

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il ya donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chemisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 KJ /mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique.
- La non réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

Tableau I-2 : Les différences entre l'adsorption physique et chimique [33].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

2-4- Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I-3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

- ❖ 1^{er} étape : (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- ❖ 2^{ème} étape : (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- ❖ 3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- ❖ 4^{ème} étape : l'adsorption dans un micropore [34]

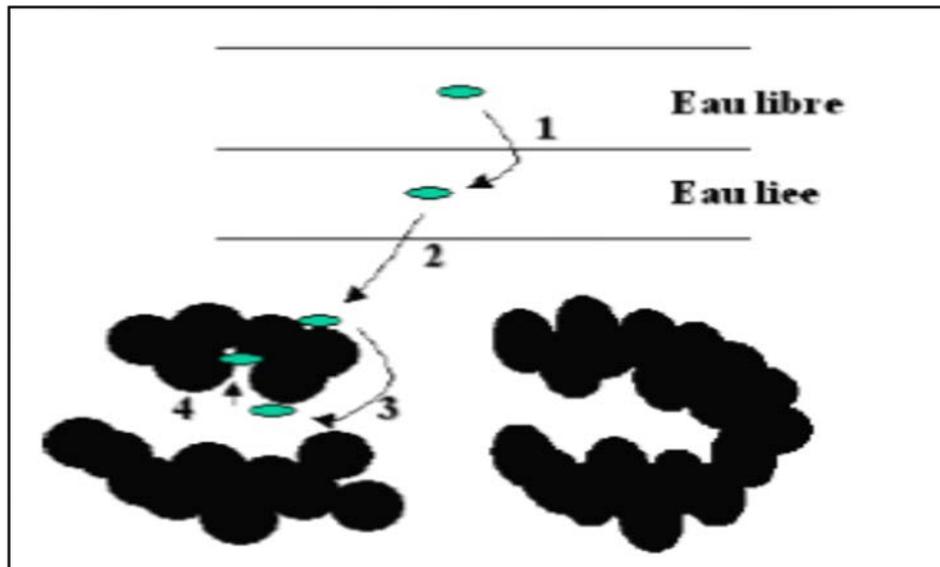


Figure I-3 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse.

2-5- Applications :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- la rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- le raffinage des produits pétroliers ;
- la catalyse de contact ;
- la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- la décoloration des liquides ;

- la chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [35].

2-6- Isothermes d'adsorption

Comme leurs noms l'indiquent, les isothermes n'ont de sens qu'à une température constante. Elles ne sont pas des modèles dynamiques car elles ne dépendent pas du temps. Les isothermes communément employées sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné; elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement.

Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e).

Les isothermes d'adsorption ont été classées par GILES en quatre principales classes: C, S, L et H, pour différents solutés à solubilité limitée (Figure I-4) [36] :

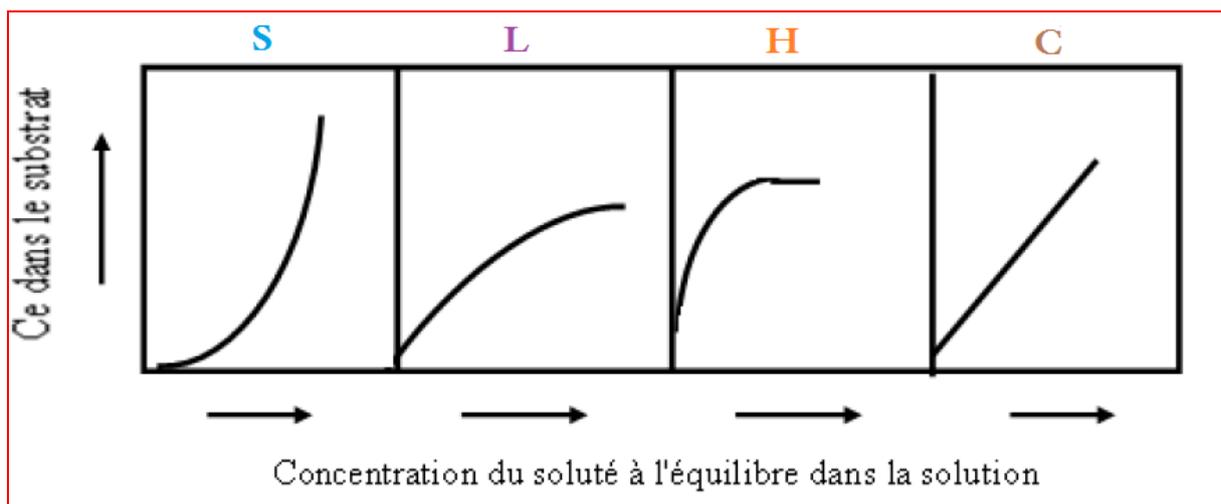


Figure I-4 : Classification des isothermes d'adsorption [36].

S : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [37]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique :

- l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

✓ **Type C**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [38].

✓ **Type S**

Lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée verticalement.

✓ **Type L**

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

✓ **Type H (haute affinité)**

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.

2-7- Modélisation d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [39,40]. En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [40] :

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Eq: I-1}$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L),

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L),

V : volume de la solution (L),

m : masse d'adsorbant (g).

2-7-1- Isotherme d'adsorption de Langmuir :

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [41]. Elle est applicable à l'adsorption moléculaire et s'exprime par :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq :I-2}$$

Ou :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à

1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad \text{Eq : I-3}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que q tend vers q_m . La linéarisation de l'équation (I-2) donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad \text{Eq : I-4}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot q_m)$, ce qui nous permet de déduire la constante de Langmuir K_L et la capacité d'adsorption q_m .

2- 7- 2- Isotherme de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante [42,43] qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Il repose sur l'équation empirique suivante

$$q = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq : I-5}$$

K et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\log q_e = \frac{\log K_F}{\frac{1}{n} \log C_e} \quad \text{Eq: I-6}$$

Graphiquement la relation $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ nous permet de déduire les constantes de Freundlich K et n [44].

2-8- Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques ou inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques.

2-8-1- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

En 1898 Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps [45].

La première équation de vitesse mis au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide à adsorber le polluant [46]. Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée [47], où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant [48].

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Eq : I-7}$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g^{-1} d'adsorbant sec),

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1} d'adsorbant sec),

t : temps de contact (min).

L'équation I-7 peut être écrite sous forme linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Eq : I-8}$$

En traçant $\text{Log} (q_e - q_t)$ en fonction du temps t , on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

2-8-2- Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé [49,50]. L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [49]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

En faisant l'hypothèse que l'énergie d'adsorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, (Ho et coll.) posent l'équation suivante [51] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq : I-9}$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g),

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation I.9 donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq: I-10}$$

2-9- Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi les plus importants nous citons [52,53]:

▪ *La température*

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

▪ **Nature de l'adsorbât**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- De sa concentration.
- De sa solubilité : selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

▪ **La polarité**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent

préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

▪ **pH du milieu à traiter**

L'élimination des colorants par adsorption dépend du pH du milieu à traiter vu que ce dernier influence la charge de surface des supports et contrôle le phénomène de sorption. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu à traiter influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [54-55].

La technique de traitement dépendra de ce paramètre. Il est donc indispensable de l'optimiser.

▪ **Nature de l'adsorbant**

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit:

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m²/g, caractéristique d'une très forte micro porosité ;
- La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc.) conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat;
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant;
- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

2-10- Principaux adsorbants industriels

Certains adsorbants sont assez courants même à l'échelle industrielle et à titre d'illustration on peut citer:

- Les charbons actifs à base de carbone : préparés à haute température, utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO₂ et des gaz industriels[56].
- L'alumine (Al₂O₃, nH₂O): l'alumine est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) [57].
- Le gel de silice (SiO₂, nH₂O): on obtient un gel de silice en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Le produit final se présente sous forme de grains translucides.
- Le tamis moléculaire: préparé par traitement thermique des alumino- silicates de sodium ou de calcium, qui possèdent une structure cristalline et se caractérisent par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores [58].

2-11- Conclusion

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, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

Références :

- [1] Jaussaud, P., Histoire des colorants naturels. Page: 3. (1993).
- [2] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit Vol. 24, n° 3. Page: 238. R., (2010).
- [3] H. Nozet, « Textiles chimiques - Fibres modernes ». Edition Eyrollès, Paris, 1976.
- [4] M. Flandrin-Bletty, « Technologie et Chimie des Textiles ». Edition Cépaduès, 1976.
- [5] Colour Index, « The Society of Dyers and Colourists ». Revised third edition, UK, 1975.
- [6] M. Capon, V. Courilleu., C. Valette, « Chimie des couleurs et des odeurs » Nantes, Culture et technique, 1999.
- [7] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [8] L. Yao-tung, C. H. Weng, F. Y. Chen, « Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron », Separation and Purification Technology, 64, 26-30, 2008.
- [9] V. Vipasiri, L. Shaomin, B. D. Bojina, K. Chrisw Chow, « Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials ». Chemical Engineering Journal, 148, 354–364, 2009.
- [10] N. Djebbari, A. Benkerrou. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire de Master. Université de Bejaia (2016).
- [11] N. BOUKAOUS. «Extraction du colorant noir bleu naphtol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée». Université d'ANNABA. (2014)

- [12] Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La-Vallée, 24 septembre 2004.
- [13] Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B., Importance of H₂O₂/ Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazardous Materials*, 136, 763-769, 2006.
- [14] Manahan S.E., Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.
- [15] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 114, 38-41, 1998.
- [16] Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 4, 479-491, 1986.
- [17] Barclay S., Buckley C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Vol.1, January 2000.
- [18] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54, 67-78, 2002.
- [19] Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J 2730.
- [20] Meljac L. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, décembre 2004.
- [21] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469–2479, 1999.
- [22] Arnaud P. Chimie organique. 16e édition, Bordas, Paris, p. 529, 1997.
- [23] Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments*, 60, pp. 69-84, 2004.

- [24] Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, K sven. Vetenskapsak.Handl.24, 1-39, 1898.
- [25] Blanchard G., Maunaye M., Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Res. 18, 1501-1507, 1984.
- [26] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J. Photochem, Photobiol. A: Chem. 141 47-56, 1995.
- [27] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, « Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils » J. Environ. Qual., (23), 141- 1150, 1994.
- [28] R.W. Puls, D. A. Clark, C.J. Paul, J.Vardy, « Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water ». Journal of Soil Contamination, (3), 2, 203-224, 1994
- [29] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, « Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides » Chem. Rev., 96, 3327-3349, 1996.
- [30] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement
- [31] W.J. Weber, B.M. vanvielt, Ann. Arbor. Sci. Publ, Ann.Arbor, 1,15,1980.
- [32] S. Arris, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat, l'université de Constantine- Algérie, 2008.
- [33] LOURGHI Lamia, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Azew par charbon actif en poudre , Mémoire de Master, 2014.
- [34] MOUMEN Sarah, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chene en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid_TLMCEN , 2011.
- [35] Emilian Koller_Génie Chimique_4 édition_Dunod, _ISBN 978-2-10- 070073-8_page(403). Paris, 2013
- [36] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, « Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion » Virch.Arch. Abt. Path. Anat , 353, 207-220, 1997.

- [37] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730,2003.
- [38] Limousin G., gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. "Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement", Applied Geochemistry, 22, 294-275, 2007.
- [39] G. Rorrer, F. Huang et M. A. Hussein. Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from waste water. Vol. 32, p. 2170- 2178. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993
- [40] A. O'zer. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. Vol. 141, p. 753–761. *Journal of Hazardous Materials*, 2007
- [41] W. J. Weber, P. M. Mc Ginley et L. E. Katz. Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Vol. 25, p.499- 528. *Water Research*, 1991
- [42] E.L. Slejko et M. Dekker. Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application. Edited M. Dekker. New York. (1985)
- [43] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth et M. Dorris. The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper. Vol. 80, p. 33-42. *J. of Hazardous Material*, 2000
- [44] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vol. 24, p.1–39. 1898
- [45] L. Lian, L. Guo et A. Wang. Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions Vol. 249, p. 797–801. . *Desalination*, 2009
- [46] R.R. Sheha. Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites. Vol. 310, p. 18–26. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007
- [47] Z. Bouberka, A. Khenifi, H. Ait. Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar et Z. Derriche. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. Vol. 162(1), p. 378-85. *J. Hazard. Mater.*, 2009

- [48] Y.S. Ho et G. McKay. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents .Vol. 76 (4), p.332-340. . *Process Safety and Environmental Protection*.1998
- [49] Y.S. Ho et G. McKay. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Vol. 34 (3), p. 735-742. . *Water Research*, 2000
- [50] Y.S. Ho et G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. Vol. 34 (5), p. 451-465. *Process Biochemistry*, 1999
- [51] M. Mekaoui, thèse de Doctorat d'Etat. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat (2001)
- [52] F. Bouchemal et S. Achour., Essais d'Adsorption de la Tyrosine sur Charbon Actif en Grains et en Poudre, Vol.6, p. 81-89. *Larhyss Journal*, 2007
- [53] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir et M. Karatas. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics Vol. 141, p. 77–85.*Journal of Hazardous Materials*, 2007
- [54] D. Hamane , Z. Bendjama . Adsorption de Pb(II) par la sciure de bois d'Eucalyptus. Numéro 92, *Ed. SFGP, Paris, France Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2005
- [55] S. Paul, D. Bera, P. Chattopadhyay et L. Ray. Biosorption of Pb(II) BY *Bacillus Cereus* M116 Immobilized In Calcium Alginate Gel.Vol. 5. *Journal for Hazardous Substance Research*, 2006
- [56] M. Pellerano, P. Pré, M. Kacem et A. Delebarre.CO2 capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. *Energy Procedia*, Vol. 1, p. 647-653 2009
- [57] M. M. Abd El-Latif, A. M. Ibrahim, M. S. Showman et R. R. Abdel Hamide. Alumina/Iron Oxide Nano Composite for Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions. Vol. 2, 47-62 *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2013
- [58]V. E. Skazyvaev, S. S. Khvoshchev et S. P. Zhdanov. Molecular-sieve properties of synthetic chabazites .Vol. 25, Issue 1, p. 12–16. *Physical Chemistry*.,1976

CHAPITRE II :
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
RESEAUX DE POLYMERES ET LE
CHITOSANE

B : PARTIE EXPERIMENTAL

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION D'HYDROGEL

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'HYDROGEL**I-1-Introduction**

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels qui peuvent être obtenus par copolymérisation de monomères ayant des groupes fonctionnels ou par modification chimique de polymères précurseurs [1, 2]. Ces hydrogels sont généralement des matériaux réticulés hydrophiles porteurs de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, amines, hydroxyles, etc.) qui sont donc capables d'absorber de grandes quantités d'eau [2,3].

Les hydrogels qui sont insolubles en milieu aqueux et organique [4] peuvent être classés selon le type de réticulation mis en jeu : ceux qui sont chimiquement réticulés se composent de chaînes macromoléculaires reliées par des liaisons covalentes et ceux qui sont physiquement réticulés comportent des chaînes macromoléculaires reliées à l'aide de forces électrostatiques, de liaisons hydrogène ou de forces de Van der Waals [5]. Les hydrogels formés à la suite d'une réticulation physique subissent souvent une dégradation résultant du stress de gonflement dans un solvant alors que les hydrogels formés chimiquement restent intacts avec, néanmoins, des liaisons covalentes qui peuvent être coupées sous l'action de certains traitements [6,7].

L'existence d'une structure poreuse au sein d'un hydrogel permet, d'une certaine façon, d'améliorer le taux de sorption en favorisant la diffusion de l'eau dans la matrice vitreuse de l'hydrogel séché [8]. Par conséquent, les hydrogels poreux qui sont des polymères hydrophiles structurellement réticulés sont capables d'absorber des quantités considérables d'eau au cours de périodes de temps relativement courtes [9]. De plus, ces matériaux sont susceptibles de subir un gonflement sélectif en réponse à différents stimuli tels que le pH, la température ou la force ionique [10,11]. En milieu acide, par exemple, les groupes amino protonés de certains hydrogels se repoussent, ce qui favorise le gonflement de ces derniers [12]. Pour mieux comprendre la dynamique de gonflement et de sorption des colorants par ces matériaux, beaucoup d'auteurs se

sont intéressés à l'étude de la thermodynamique et de cinétique de sorption [13-16], ainsi que des isothermes de sorption [17].

I-2-Présentation des produits utilisés :

- Chitosane : ALDRICH Chemistry
- Acide acétique: Panreac
- Sodium chloride (Na Cl) : BIOCHEM Chemopharma
- Sodiumhydroxyde (NaOH) : Sigma-Aldrich
- Acide acrylique (C₃H₁O₂) : BIOCHEM chemopharma
- Bleu de méthylène : SIGMA ALORICH
- STMP : Sigma-Aldrich
- APS : Merck

I-3-Synthèse du réseau polymérique :

La synthèse de l'hydrogel (G1) a été réalisée en utilisant de l'ammonium persulfate (APS) en tant qu'initiateur et du trimétaphosphate de sodium (STMP) comme agent de réticulation dans un milieu aqueux.

La procédure de la réticulation suivie par copolymérisation pour greffer l'acide acrylique (AcA) sur le chitosane, a été réalisée comme suit :

Le chitosane (25g/L) a été ajouté à un réacteur à trois cols équipé d'un agitateur mécanique (Heidolph RZR 2021, type à hélice à trois pales, 300 tr / min), comprenant 60 ml acide acétique 5% (V/V). Le réacteur a été immergé dans un bain-marie thermostaté préréglé à la température souhaitée (35 à 40 °C). Après la dissolution complète du chitosane, la solution d'initiateur (0,40 g d'APS dans 5 ml H₂O) a été ajoutée au mélange. Après agitation pendant 10 minutes, certaines quantités d'AcA neutralisé à 70% (8,0 g dans 5 ml de H₂O) et de STMP (0,20 g dans 5 ml de H₂O, ajuster le pH à 10) ont été ajoutées simultanément au mélange réactionnel. Au bout de 60 minutes, l'hydrogel produit a été versé dans un excès d'éthanol comme non solvant (200 ml) pendant 3 heures pour déshydrater. Ensuite, l'éthanol a été décanté et le produit a été cisailé en petits morceaux. De nouveau, l'hydrogel a été conservé dans 100 ml d'éthanol pendant 24 h. Enfin, l'hydrogel filtré est séché à l'étuve à 60 °C

pendant 10 h. Après broyage, le superabsorbant (G1) en poudre était stocké à l'abri de l'humidité.

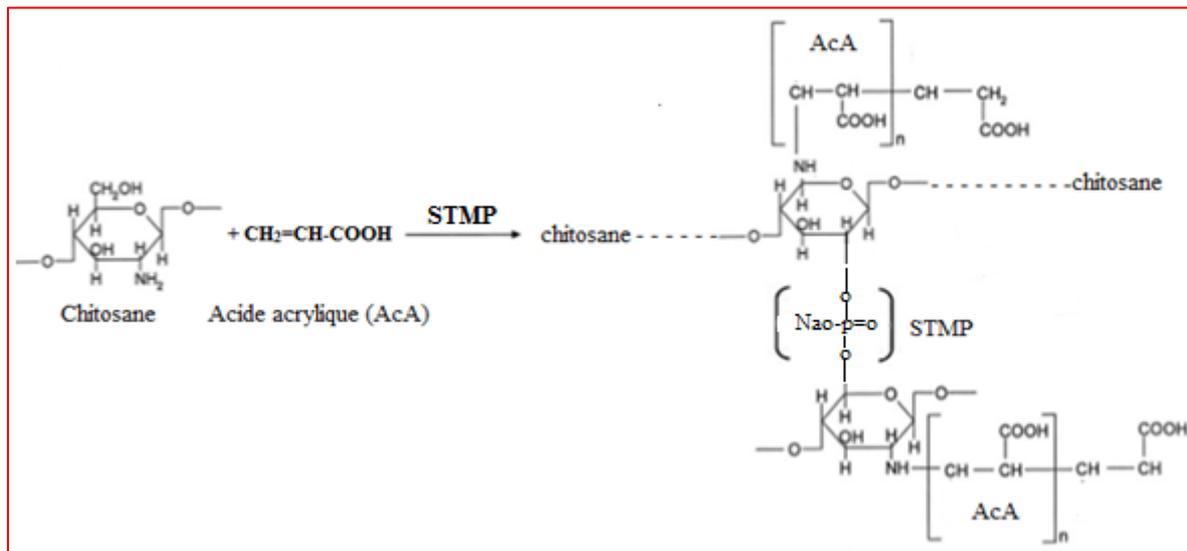


Figure I-1 : mécanisme réactionnel de la formation d'un gel interpénétré à base de chitosane

I-4-Méthodes de caractérisation

A l'issue de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique se révèle indispensable. L'utilisation d'un produit pour une application quelconque nécessite des propriétés adéquates et des performances bien spécifiques, d'où l'importance de vérifier la conformité ou non de ses caractéristiques trouvées vis-à-vis de la réaction envisagée.

Pour les structures cristallines, la technique de diffraction des rayons X est largement utilisée. Elle permet une caractérisation rapide et donne des informations importantes sur la périodicité du réseau. Cependant, cette technique ne révèle que peu d'informations sur les propriétés non périodiques du solide.

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend: du type d'atomes de la liaison et du type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier

le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges (400-4000 cm^{-1}) [18]. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [19].

La microscopie électronique à balayage est indispensable pour connaître la morphologie des cristaux et le degré de pureté de l'échantillon. Elle permet également de déterminer les distributions de tailles des cristaux.

En général, d'autres techniques complémentaires, tel que l'analyse thermique différentielle, est indispensables pour parvenir à avoir l'information complète sur les propriétés du matériau synthétisé [20].

I-4-1-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 celles-ci. La DRX permet d'autre part d'évaluer, au cours et en fin de synthèse, le pourcentage de cristallinité par rapport à un échantillon étalon (100% cristallin). Ce rapport se calcule en faisant le pourcentage de la somme des intensités de certains pics caractéristiques de l'échantillon synthétisé à celles des pics correspondant à l'échantillon standard analysé dans les mêmes conditions.

L'identification des phases formées se fait par référence aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) et la technique permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. Les diffractogrammes des figures I-2 et 3 sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

Les figures I-2 et 3 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X de divers échantillons de chitosane.

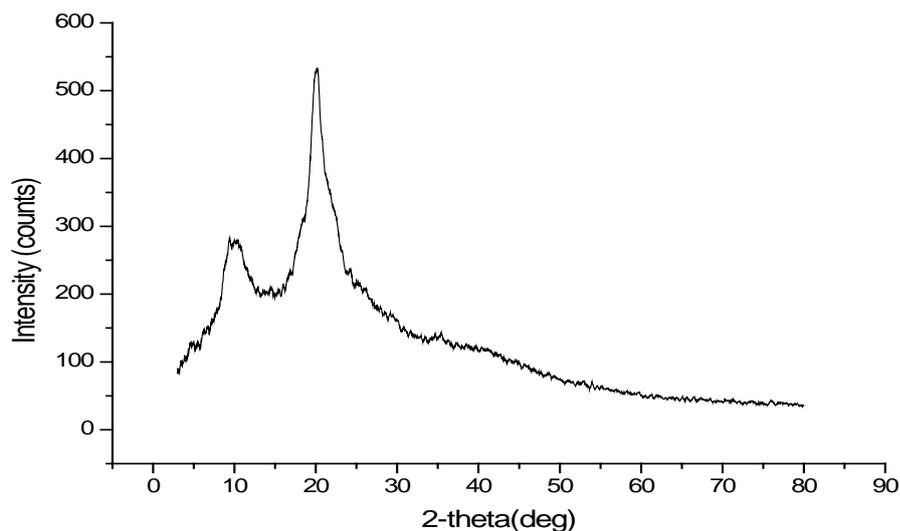


Figure I-2 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.

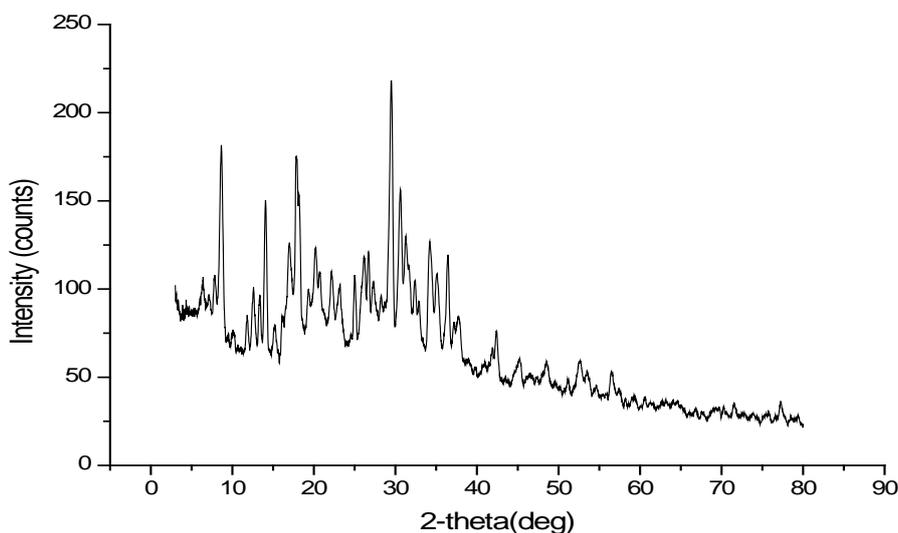


Figure I-3: Diffractogramme des rayons X de l'hydrogel.

La diffraction des rayons X sur poudre de chitosane montre la présence de régions cristallines avec deux pics principaux à 10° et 20° attribués aux plans (0 2 0) et (1 0 0) [21], respectivement. En effet, Le diagramme de diffraction du chitosane (fig I-1) à montré la structure semi-cristalline du chitosane avec un pic de faible intensité à $2\theta = 09.16^\circ$ et un large pic à 20° avec une forte intensité.

En comparant Les deux diffractogrammes de chitosane pur (figI-2) et de chitosane modifié (fig I-3), nous remarquons que le chitosane après modification, a changé sa morphologie de la structure semi-cristalline vers une structure totalement

cristalline, ce qui peut être expliqué par le fait que la reticulation et la substitution du chitosane par le STMP et AcA respectivement donne un polymère plus cristallin.

I-4-2- Spectroscopie Infrarouge (IRTF):

Une analyses par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée pour examiner les groupes fonctionnels de la poudre du chitosane pur et modifié. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'indexation des bandes caractéristiques des différents échantillons est faite à l'aide des données bibliographiques. Les figures I-4 et 5 présentent les spectres infrarouge de chitosane et de l'hydrogel synthétisé respectivement.

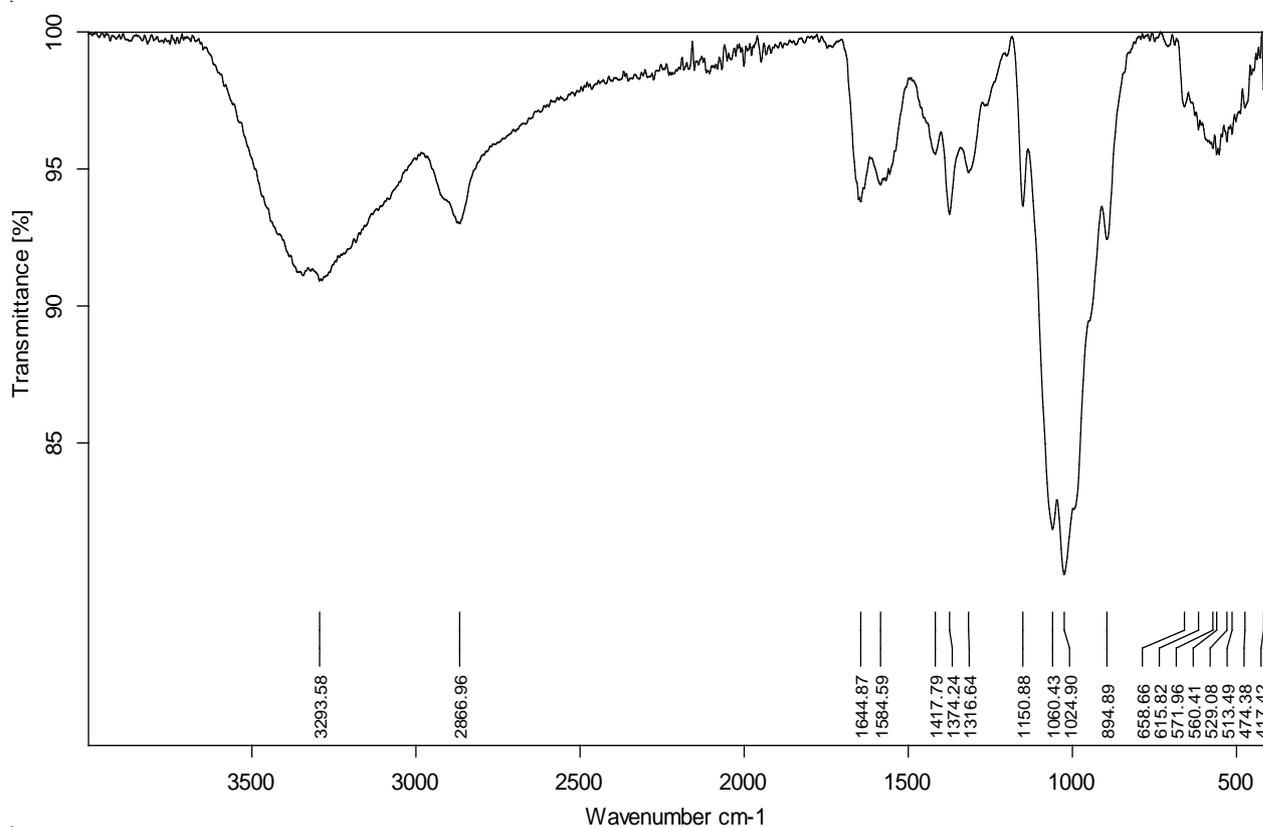


Figure I-4 : Spectre infrarouge du chitosane.

Pour le spectre du chitosane pur (figure I-4), les bandes caractéristiques sont [1]:

- $3293,58\text{ cm}^{-1}$: large bande caractéristique des groupements OH.
- $2866,96\text{ cm}^{-1}$: bande caractéristique d'élongation des groupements C-H.

- 1644,87 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 1584,59 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison N-H.
- 1024,90 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-C.
- 1374,24 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-H.
- 1060,43 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations C-N.
- 894,89 cm^{-1} : bande caractéristique d'un composé cyclique.

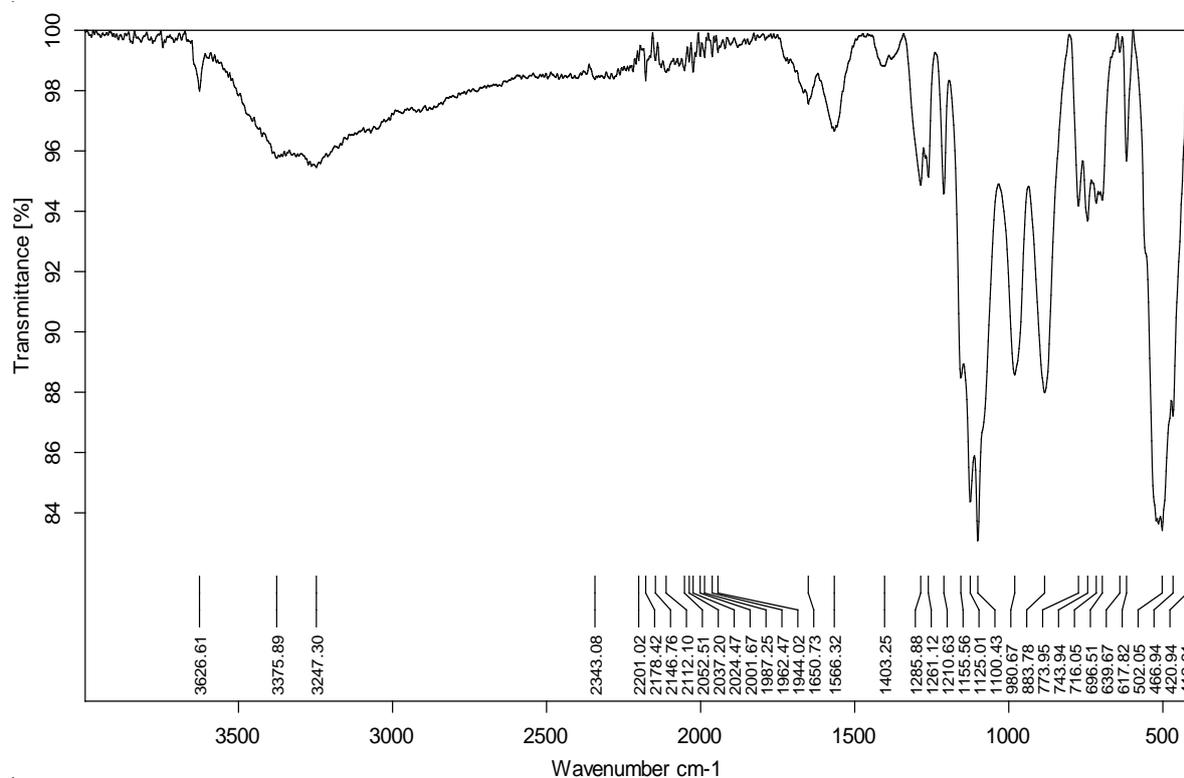


Figure I-5: Spectre infrarouge de l'hydrogel

L'analyse infrarouge du chitosane modifié a été effectuée pour vérifier la mise en place des nouveaux groupes fonctionnels (figure I-5). En effet le spectre IR a montré deux nouvelles bandes. Une bande a été centrée entre 1100 et 1200 cm^{-1} qui est attribuée à $\text{P}=\text{O}$, et la bande entre 900-1050 cm^{-1} est attribuée à $\text{P}-\text{O}$. Ces deux bandes nous confirment la réticulation du chitosane par STMP. Sur le même spectre, on remarque un nouveau pic à 1558 cm^{-1} , qui a été attribué à l'AcA qui a réagi avec les groupes amino de chitosane. Ce pic a confirmé la formation de structure amine

secondaire [22]. En fin, une bande vers $3375,89 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au groupe OH de l'acide.

I-4-3-Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique très utilisée pour la caractérisation thermique des matériaux polymères. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (point de fusion et de cristallisation, mais également la transition vitreuse) des matériaux macromoléculaires. De plus, il est possible de déterminer les énergies mises en jeu au cours de ces transitions. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être mesurées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique (C_p) au cours de la transition vitreuse. Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon (E) et une référence (R) inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermo gramme. Le matériau ou le polymère à analyser est chauffé dans un dispositif qui ressemble au dispositif suivant (Figure I-6).

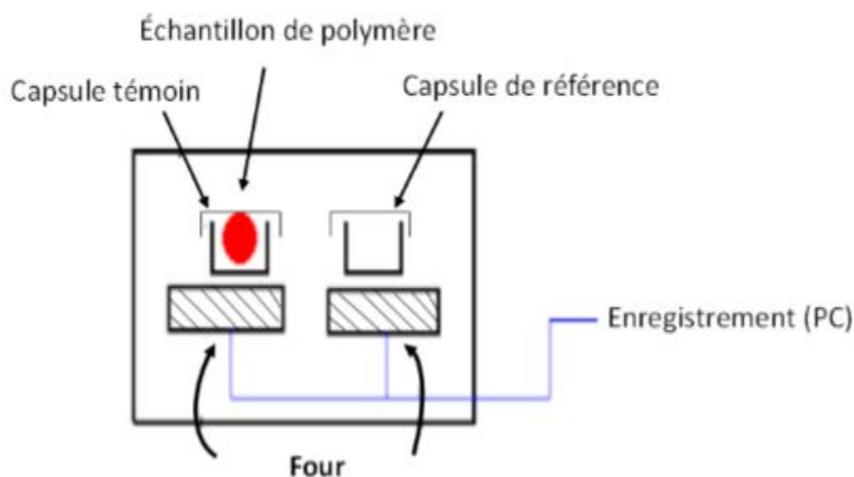


Figure I-6: Schéma simplifié pour un dispositif de chauffage pour la DSC.

Les deux capsules sont placées dans un four qui sert pour le chauffage l'une vide et utilisée comme référence et l'autre qui contient l'échantillon de polymère. La tempé

ature de chaque capsule est mesurée par un thermocouple relié à un système d'acquisition (ordinateur) qui calcule la différence de température entre l'échantillon et la référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'analyse enthalpique différentielle du chitosane pur et du chitosane modifié nous a permis de voir ses différentes transitions de phases caractéristique. La courbe DSC du chitosane pur figure I-7 montre un pic endothermique autour de 56,3 °C. Les transformations thermodynamiques de 1^{er} ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. En effet, l'enthalpie de fusion ΔH_f représente l'énergie nécessaire pour fondre l'ensemble des cristaux présents dans le matériau dans l'état considéré.

Le thermo gramme du chitosane modifié figure I-8, présente une variation enthalpique aux alentours de 113,2 °C correspondant au passage de la transition vitreuse et à la relaxation des chaînes moléculaires de la partie amorphe du chitosane vers une structure totalement cristalline conformément à la caractérisation par DRX . Ceci a démontré que l'incorporation des STMP et AcA pouvait augmenter la stabilité thermique de polymère. Le Tableau suivant récapitule les valeurs de T_f et ΔH_f du chitosane pur et modifié trouvées par DSC.

Tableau I-1 : les valeurs de T_f et ΔH_f du chitosane pur et modifié.

Enchantions	T_f (°C)	ΔH (j/g)
CH	56,3	-113
G1	113,2	-107,7

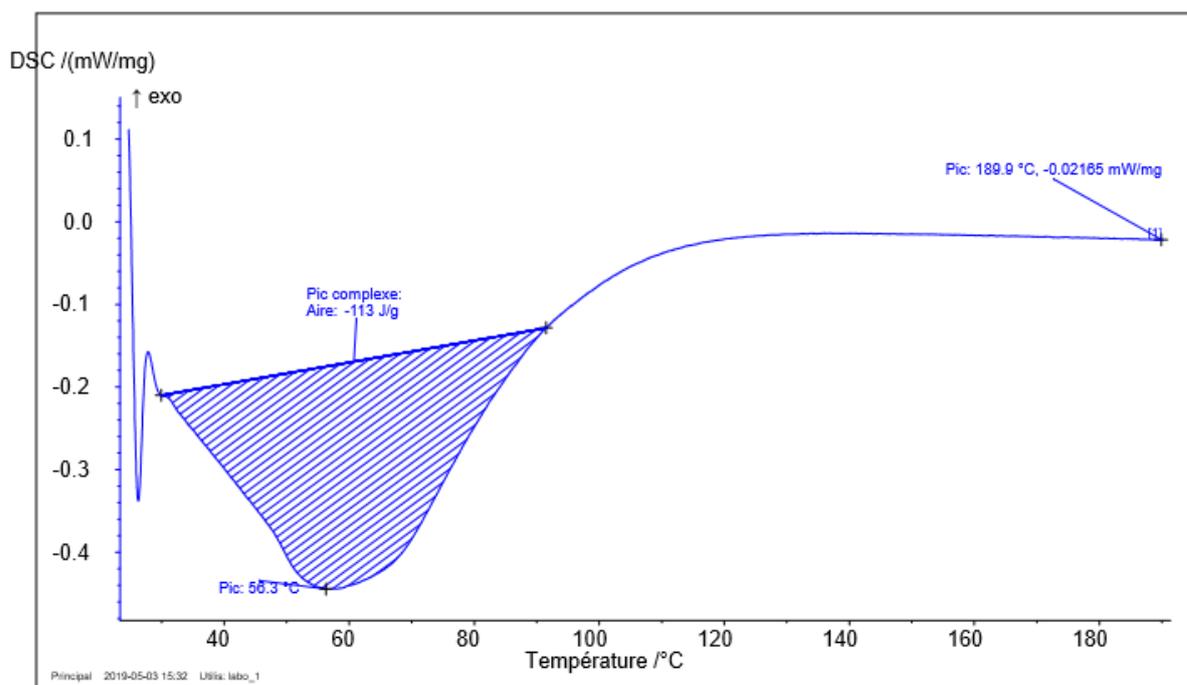


Figure I-7 : courbe DSC du chitosane pur

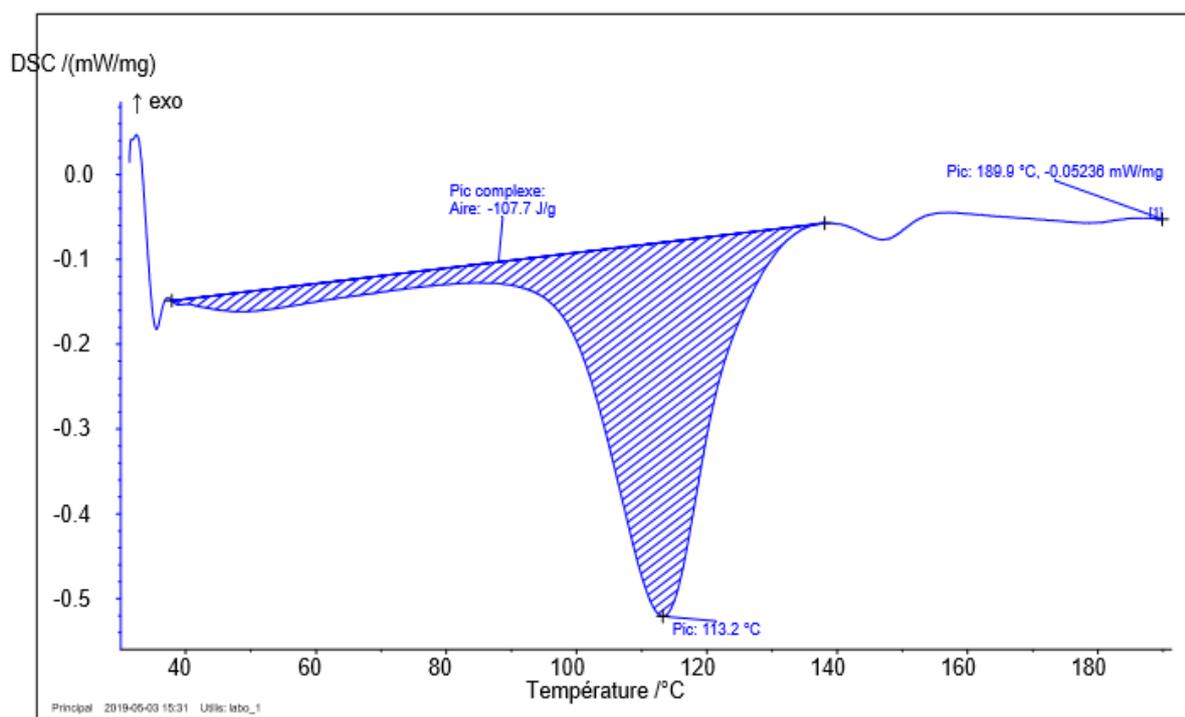


Figure I-8 : courbe DSC de l'hydrogel

I-4-4-Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons hautement énergétique pour examiner la surface d'un échantillon. Il est possible d'agrandir les images pour permettre de voir des caractéristiques à l'échelle

nanométrique. En outre, nous pouvons obtenir des informations morphologiques de zones de quelques millimètres carrés à moins d'un micromètre.

Les photographies des cristaux sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ, type Hitachi S-4500. Les échantillons sont fixés à l'aide de colles conductrices sur des plots métalliques, la métallisation (2 nm de Pt) est faite ensuite par pulvérisation de platine sous un vide de 0,05 mbar d'argon. Ce procédé permet d'augmenter l'intensité en électrons secondaires et d'éliminer des effets de charges qui viendraient concurrencer et altérer le contraste topographique.

I-4-5- Taux de gonflement:

Le gel synthétisé a été aussi caractérisé par le taux de gonflement. Nous avons étudié leur comportement vis-à-vis de stimuli extérieurs (variation de la salinité et du pH). Le taux de gonflement a été déterminé par gonflement dans de l'eau distillé (détermination de la masse du gel à l'état gonflé par gravimétrie) suivi d'une précipitation dans de l'acétone et d'un séchage dans une étuve à 45°C (détermination de la masse du gel à l'état sec).

En utilisant l'équation suivante, on peut calculer le taux de gonflement pour chaque instant jusqu'à l'équilibre.

$$Q = (m_t - m_0) / m_0. \quad \text{Eq I-1}$$

Une cinétique de gonflement a été réalisée afin de déterminer un temps minimum de séjour dans l'eau distillé (Figure I-9).

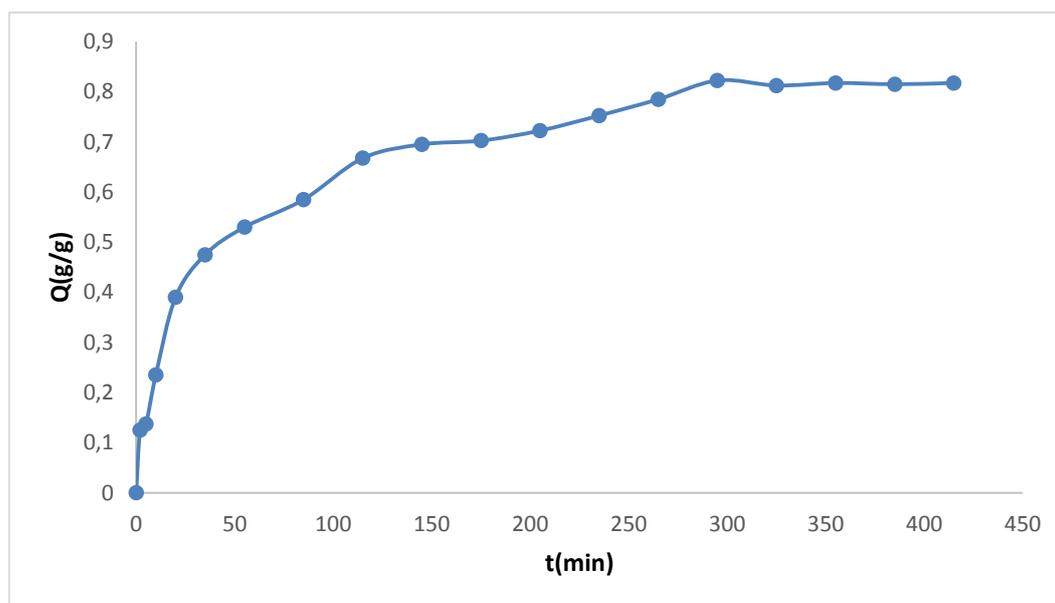


Figure I-9 : Le taux de gonflement du gel dans l'eau en fonction du temps.

Au bout de 300 minutes, le gel a atteint son taux de gonflement maximum 80%. Toutefois pour les mesures de gonflement suivantes, nous avons décidé de majorer le temps de gonflement à 24 heures. Toutes ces précautions sont prises afin de s'assurer que le gel soit bien dans un état d'équilibre.

I-4-5-1- Influence des différents paramètres sur le gel

➤ Effet du pH sur le gonflement :

Plusieurs solutions tampons de pH compris entre 2 et 10 ont été préparées. Une masse de 0,04g du gel a été immergé pendant 24 heures dans une solution de pH (250 ml) et pesé.

La Figure I-10 représente l'évolution du taux de gonflement du gel en fonction du pH.

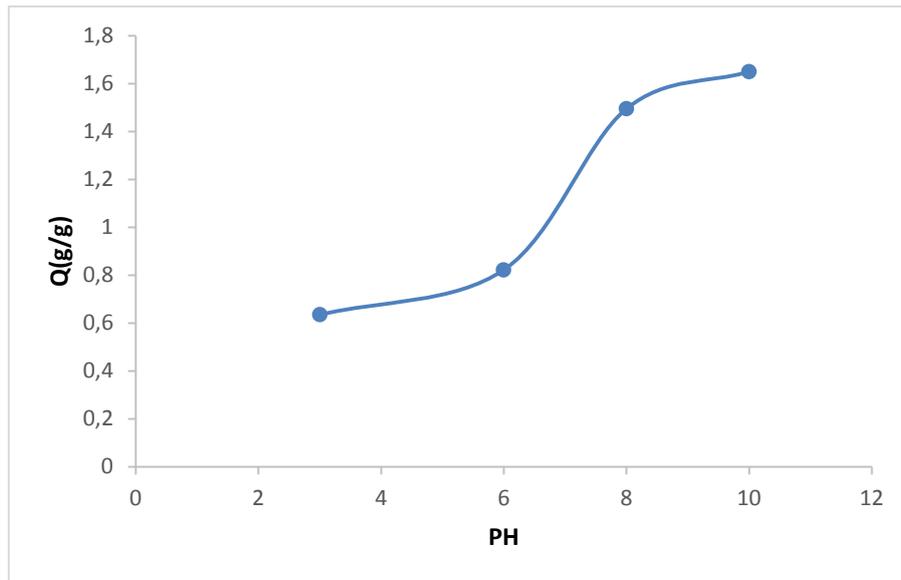


Figure I-10 : Effet de pH sur le taux de gonflement du gel

D'après la courbe présentée sur la figure I-10, nous remarquons que le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du pH. En effet, l'augmentation des valeurs du pH favorise l'ionisation des groupements acides et par conséquent les répulsions électrostatiques entre sites chargés. Ce qui facilite la pénétration de l'eau dans le gel et augmente son taux de gonflement.

➤ **Effet de sel (NaCl) sur le taux de gonflement du gel**

Cinq solutions de concentration en NaCl (de 10^{-3} mol.L⁻¹ à 10^{-1} mol.L⁻¹) ont été préparées. L'hydrogel (0,04g) est immergé pendant 24 heures dans chaque solution (200ml) puis pesé. La figure I-11 ci-après représente le taux de gonflement de gel en fonction de la concentration en sel de sodium, à pH = 6,07 et à température ambiante.

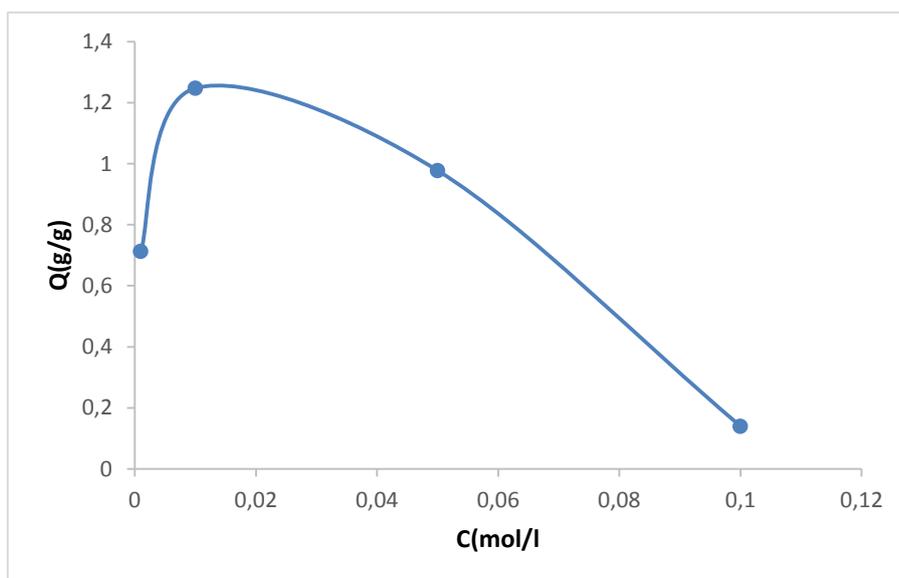


Figure I-11 : Effet du sel sur le taux de gonflement du gel.

Il apparaît d'après ce résultat que le taux de gonflement chute lorsque la force ionique augmente, mais ceci dans l'intervalle de 0,01 à 0,1 M de NaCl. Ce phénomène peut s'expliquer d'une part par l'insertion des ions Na^+ entre les chaînes polymériques provoquant de ce fait un effet d'écran sur les groupes carboxylates et les groupes phosphates ce qui réduit l'intensité des répulsions électrostatiques entre les charges négatives ($-\text{COO}^-$, POO^-) et d'autre part, par la différence de concentration entre le milieu interne du polymère et le milieu externe contenant l'eau chargée au sel qui empêche l'eau de pénétrer dans le réseau macromoléculaire : le polymère absorbe moins l'eau chargée de sels qu'il n'absorbe l'eau pure (effet d'osmose).

Contre toute attente, pour une concentration de NaCl inférieure à 0,01 M, le taux de gonflement augmente avec l'augmentation de la concentration de sel. On peut expliquer ce phénomène par la sensibilité de gel synthétisé. En effet ce gel possède deux types d'acide, des acides forts (acides phosphoriques) et des acides faibles (acides carboxyliques) et ce sont ces derniers qui assurent une sensibilité au sel.

I-5-Conclusion :

Les réseaux interpénétrés de polymères sont définis comme une combinaison de deux (ou plus) réseaux de polymères, dont au moins l'un des polymères est synthétisé ou réticulé en présence de l'autre. Le matériau résultant présente alors une bonne

stabilité dimensionnelle dans le temps. Le but de ce type d'association de polymères est d'obtenir des matériaux qui présentent de meilleures propriétés mécaniques, une résistance accrue à la dégradation et éventuellement une synergie des propriétés de chacun des deux polymères.

Dans le but d'élaborer des réseaux à partir de chitosane, nous avons, dans un premier temps, réticulé les chaînes de chitosane par STMP, puis greffé l'acide acrylique par polymérisation radicalaire. La caractérisation de réseau interpénétré a été préalablement étudiée et le comportement adaptatif de tels systèmes vis-à-vis de stimuli extérieurs tels que la force ionique, le pH semble particulièrement intéressant.

Références:

- [1] F. Maya et F. Sevec : Porous polymer monoliths with large surface area and functional groups prepared via copolymerization of protected functional monomers and hyper crosslinking. *Journal of Chromatography, A* 1317, 32-38 (2013).
- [2] B. Osman et al: Vinyl imidazole carrying metal-chelated beads for reversible use in yeast invertase adsorption, *Journal of molecular Catalysis. B. Enzymatic*, 37, 88-94 (2005)
- [3] E. Ramirez et al: Use of pH –sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 432-439 (2011)
- [4] M. W. Sabaa et al. Crosslinked poly (vinyl alcohol) /carboxymethyl chitosan hydrogels for removal of metal ions and dyestuff from aqueous solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 3459-3469 (2012)
- [5] M. Shibayama et T. Tanaka: volume phase transition and related phenomena of polymer gels *Advances in Polymer Science*, 109, 1-62 (1993)
- [6] W. E. Hennink et C. F. van Nostrum Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13-36 (2002)
- [7] Z. Rao et T. Taguchi Unusual in vitro degradation behavior of cross-linked liposome gel network, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1111-1117 (2011)
- [8] W. E. Hennink et C. F. van Nostrum Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13-36 (2002)
- [9] S. Sabre-Samandamri et al: Cellulose- graft polyacrylamide/hydroxyapatite composite hydrogel with possible application in removal of Cu(II) IONS, *Reactive Functional Polymers*, 73, 1523-1530 (2013)
- [10] G. R. Mahdavinia et al: Synthesis of porous poly(acrylamide) hydrogels using calcium carbonate and its application for slow release of potassium nitrate, *Express Polymer Letters*, 3, 279-288 (2009)
- [11] A. Khare et N. Peppas: Swelling /deswelling of anionic copolymer gels, *Biomaterials*, 16, 559-567 (1995)
- [12] Y. Samchenko et al: Multipurpose smart hydrogel systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 168, 247-262 (2011)

- [13] E.S.Gil,S.M.Hudson Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates, *Progress in Polymer Science*, 29,1173-1222(2004)
- [14] B.H. Hamed et al : Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials* ,158-499-506(2008)
- [15] B.Mandal et S.K.Ray b: Removal of safranine T and brilliant cresyl blue dyes from water by carboxyl cellulose incorporated acrylic hydrogels: Isotherms, kinetics and thermodynamic study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,000-1-15(2005)
- [16] R.Gong et al: Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique, *Bioresource Technology* ,994510-4514(2008)
- [17] G. Mckay et al : Optimum isotherms of dyes by activated carbon: Fractional theoretical capacity & error analysis, *Chemical Engineering Journal*, 251-236-247(2014)
- [18] S. Arris, thèse de Doctorat. Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Université de Constantine. (2008)
- [19] A.J. Dean. *Analytical chemistry handbook*. p 6-2- 6- 49. New York : McGraw-Hill, (1995)
- [20]F.Thibault-Starzyk, *Les matériaux micro et mésoporeux. Caractérisation*, Ed. EDP Siences .2004.
- [21]Low molecular weight chitosans—preparation by depolymerization with *Aspergillus niger* pectinase, and characterization. *Carbohydrate Research*, 338(12), 1283-1290. Kittur, F. S. Vishu Kumar, A B., & Tharanathan, R. N. (2003).
- [22] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc, New York 1966.

CHAPITRE II :
ELIMINATION DE BLEU METHYLENE

Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur le matériau synthétisé

II-1-Introduction

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques [1]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2,3].

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [4].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [5-6].

L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [7,8].

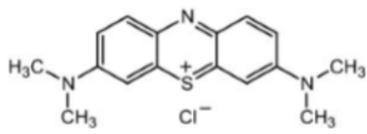
Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester la puissance de notre matériau synthétisé pour éliminer le Bleu de Méthylène. La mesure de la quantité de colorant adsorbé par le gel a permis de construire les isothermes d'adsorption. Ces isothermes donnent des informations sur les mécanismes d'adsorption impliqués et permettent de déterminer la capacité d'adsorption de notre gel. L'impact de la nature du milieu d'étude (son pH, sa salinité, son composition massiques) sur les quantités de colorant adsorbé sera également étudié.

II-2 Adsorbat utilisé

Le bleu de méthylène a été utilisé comme adsorbat pour déterminer l'efficacité du biosorbant préparé dans cette étude. Les principales propriétés du Bleu Méthylène sont présentées dans le tableau II-1. Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique appartenant à la famille des Xanthines [9]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

Une solution mère de Bleu Méthylène (1g/L) a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de Bleu Méthylène déshydraté (qualité analytique, Sigma-Aldrich). Les solutions expérimentales de concentrations initiales désirées ont été obtenues par dilution de la solution mère avec de l'eau distillée.

Tableau II-1 : Principales propriétés du bleu de méthylène.

Nomenclature commun	Bleu de méthylène
Nomenclature générique	Basic Bleu 9
Couleur index	52015
N° CAS	61-73-4
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	319,85 g/mol
Longueur d'onde (λ_{max})	664 nm
Structure chimique	

II-3 Cinétique d'adsorption

II-3-1- Méthodes d'analyse

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en régime statique à différentes conditions expérimentales. Les essais de cinétique ont été réalisés en introduisant une

quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 100 mL de solution pure du colorant bleu de méthylène a une concentration donnée selon le cas, sous une agitation constante de 500 rpm, à 25 °C.

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane à porosité de 0.45µm. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (JENWAY 7305). La longueur d'onde de maximum d'absorption du BM est 664 nm. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \times v}{m} \quad \text{Éq :II.1}$$

Avec, q : la capacité d'adsorption (mg/g),

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L),

C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L),

V : le volume de la solution (l)

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

La concentration en colorant résiduel dans le mélange de réaction a été calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage représenté dans la figure suivante.

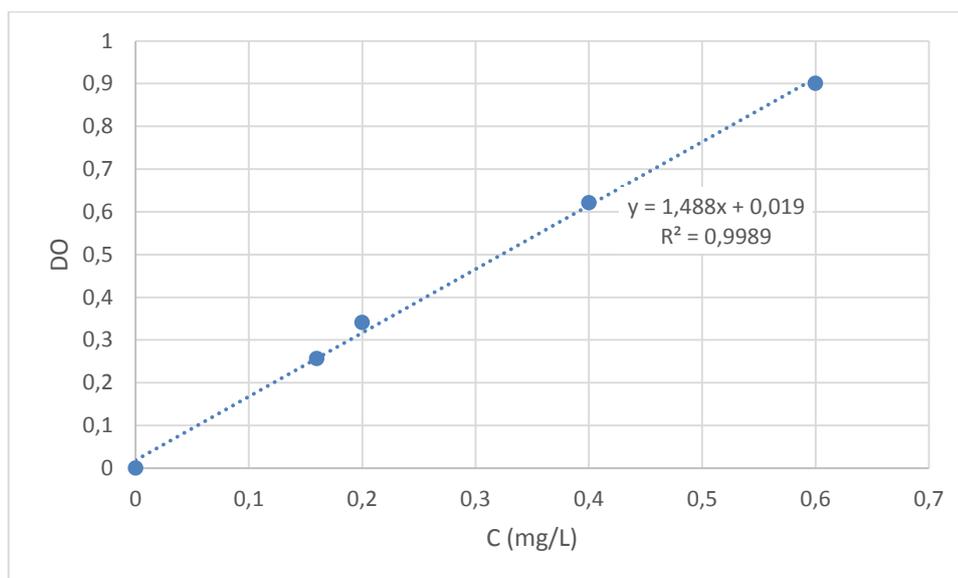


Figure II-1 : la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène

II-3-2- Etude de l'établissement de l'équilibre :

L'étude de l'adsorption du bleu de méthyle sur le gel, implique de toute évidence la détermination du temps contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

Ainsi la détermination du temps d'équilibre, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches.

Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du BM sur l'hydrogel, nous avons suivi, au cours du temps et à une température de 25°C, la variation du pourcentage d'élimination du BM. Une quantité de 0,04 g du gel a été mise en contact avec 100 mL d'une solution du BM à une concentration initiale de 600 mg/L. Le mélange est mis sous agitation dans un bain thermostaté. Le pourcentage du BM éliminé par adsorption est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\%BM_{\text{éliminé}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Éq : II-2}$$

avec C_0 et C_e sont les concentrations du BM avant et après équilibre, respectivement.

La courbe représentant la variation du pourcentage d'élimination du BM en fonction du temps est représentée dans la figure II-2.

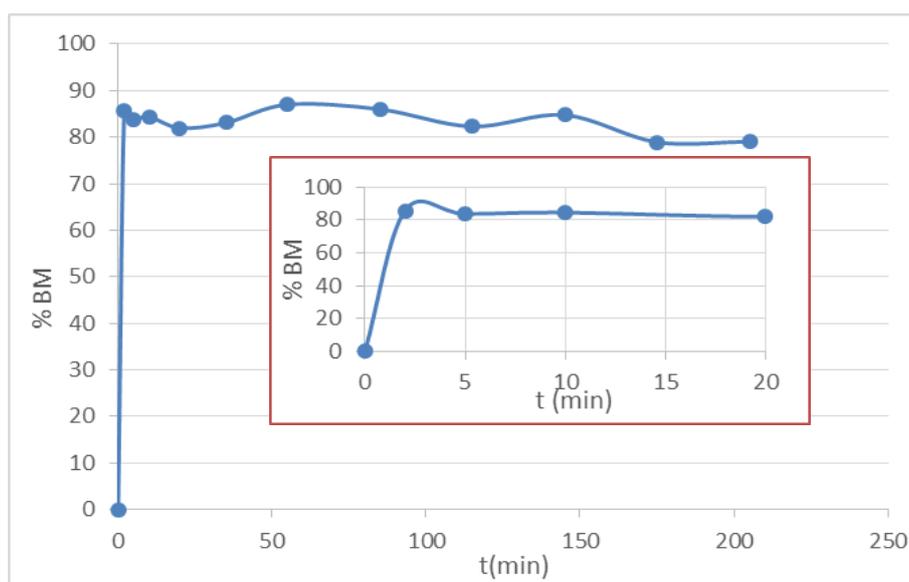


Figure II-2 : Effet de la variation du temps de contact sur % l'adsorption.

Nous ne constatons que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que le second est lent et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne), au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante.

La variation du pourcentage de l'élimination du BM en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur le gel est atteint au bout de cinq minute et que le taux d'élimination est presque de 90 %. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de 200 min.

II-3-3-Paramètres affectant l'adsorption

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme, le pH, la concentration initiale du BM, la force ionique, la température et la masse initiale de l'adsorbant.

II-3-3-1-Effet de la concentration initiale de colorant :

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel a été étudié en variant la concentration initiale de 20 à 600 mg/L en présence de 0,04 g de l'adsorbant dans 100 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant à une vitesse de 500 rpm et une température de 25 °C. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du BM par le gel est présentée sur les Figures II-3et II-4.

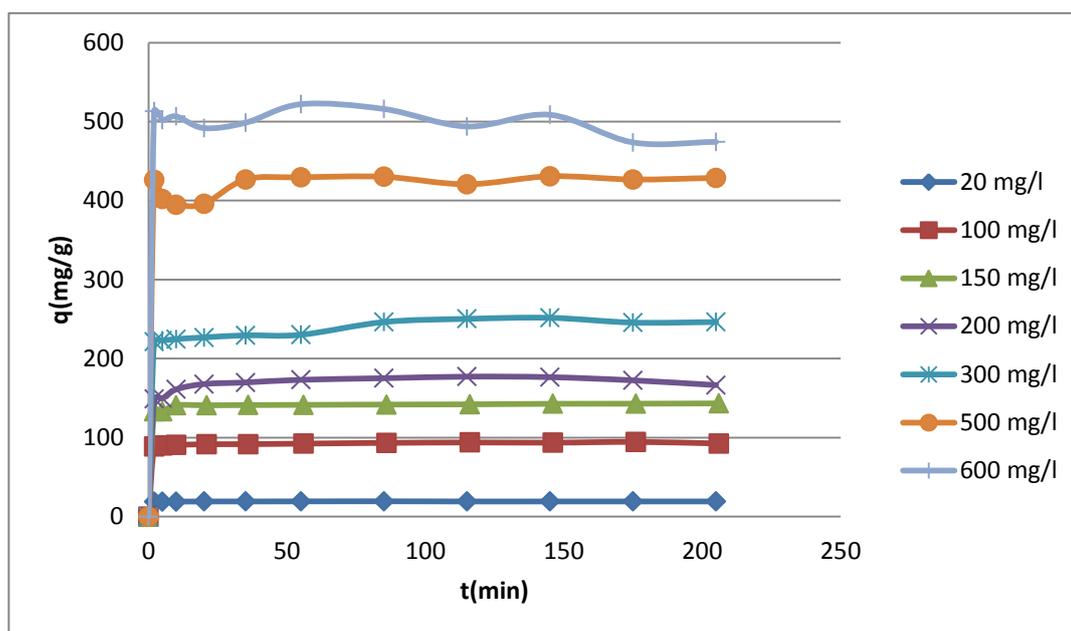


Figure II-3 : Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption.

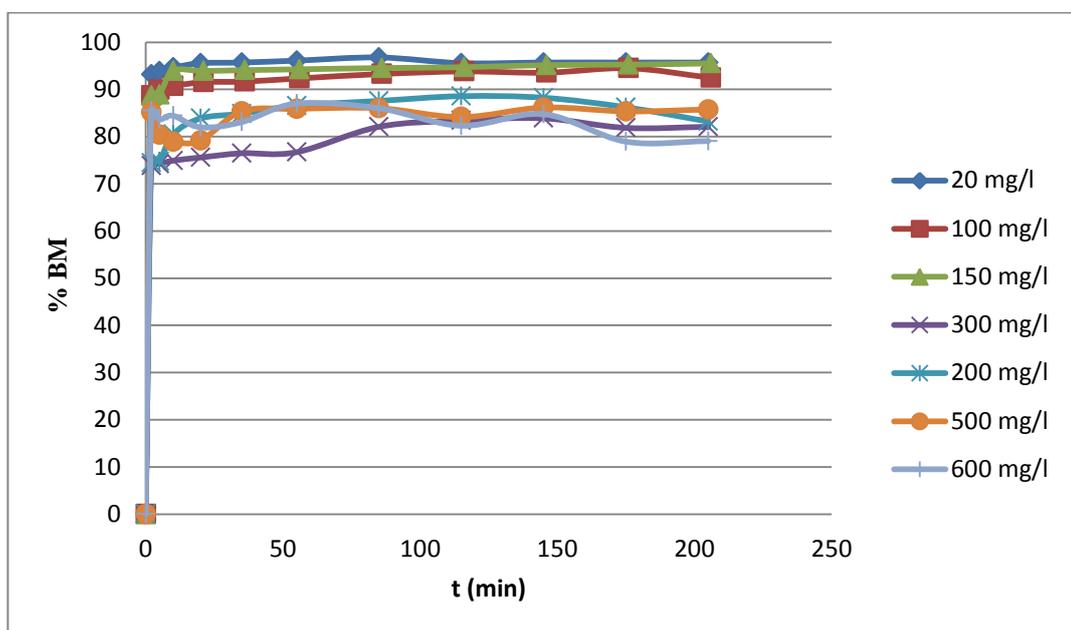


Figure II-4 : Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur le pourcentage d'adsorption.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'une augmentation de la concentration de 20 à 600 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 18 à 554 mg/g et une diminution du pourcentage d'élimination de 96 à 80 %

respectivement. En effet l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant utilisé. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, il s'adsorbe uniquement en surface pour former une monocouche et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules de l'adsorbant que par conséquent la rétention devient plus importante [10,11].

II-3-3-2- Effet de la masse de l'adsorbant :

L'effet de la masse du sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel a été étudié en variant la masse du sorbant de 0,04 à 0,1 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 100 mL et 600 mg/L respectivement. Les Figures II-5 et 6 montrent l'effet de la masse du sorbant sur la cinétique de sorption du colorant.

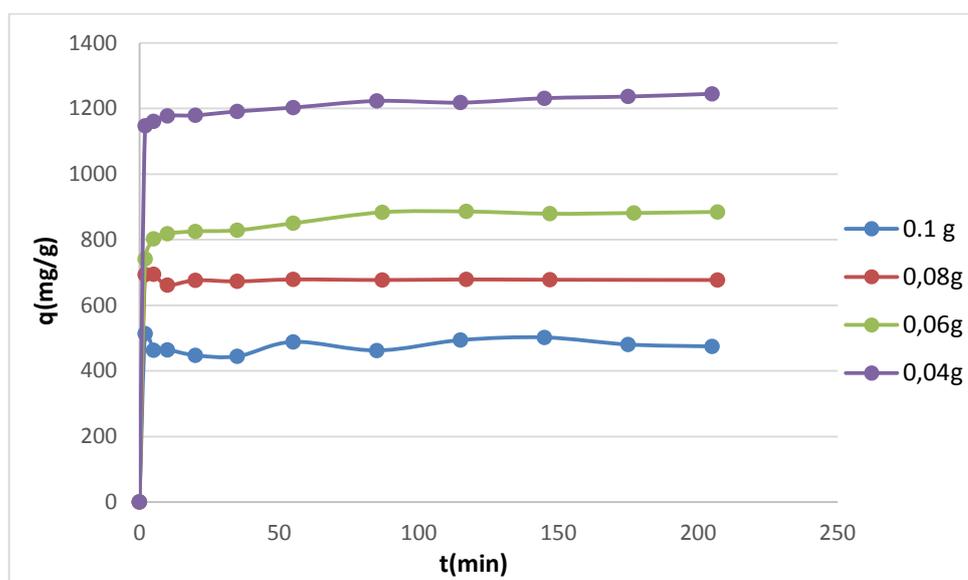


Figure II-5 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour différentes masses de gel.

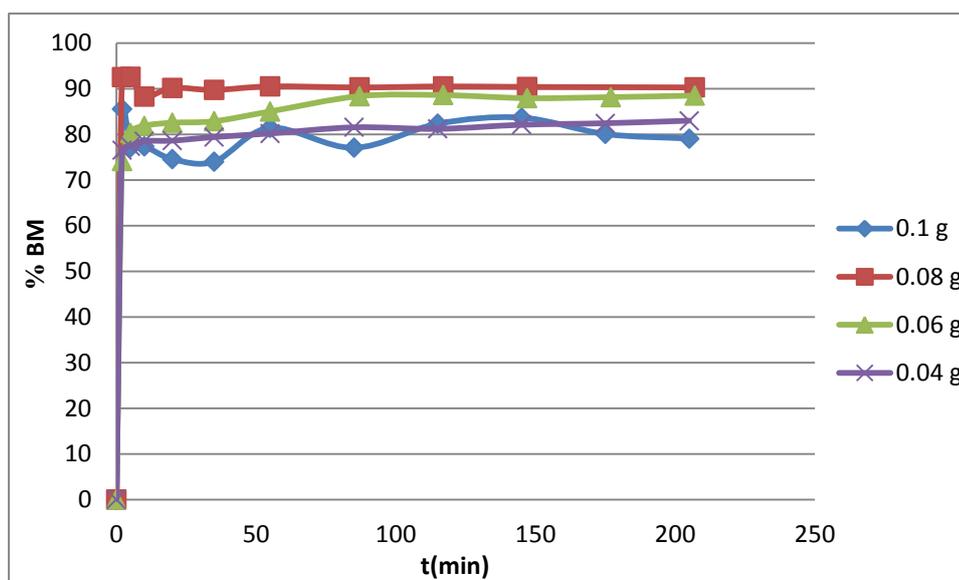


Figure II-6: Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes masses du gel.

Ces figures révèlent que : l'augmentation de la masse de gel entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,04 à 0,1 g, la capacité de sorption diminue de 1270 à 545 mg/g respectivement, mais le pourcentage d'élimination augmente légèrement entre 80 et 90 %. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé. Des résultats similaires ont été montrés qu'une élévation de la masse de l'adsorbant fait diminuer la capacité d'adsorption du colorant [12].

II-3-3-3-Influence du pH :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats organiques, Le potentiel de charges de surface de l'adsorbant, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation du bleu de méthylène) et le mécanisme d'interaction entre ce colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution [13-14].

Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du BM par notre gel.

Nous avons considéré une concentration initiale de BM 600 mg/L et une quantité d'adsorbant de 0,04 g pour une solution de 100 mL et ce pour un domaine de pH variant de 1–10 tout en maintenant la température constante est égal à 25 °C, sous agitation 500 rpm. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

Les courbes représentant la variation de la capacité et du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps pour chaque pH est donnée par les figure II-7 et 8.

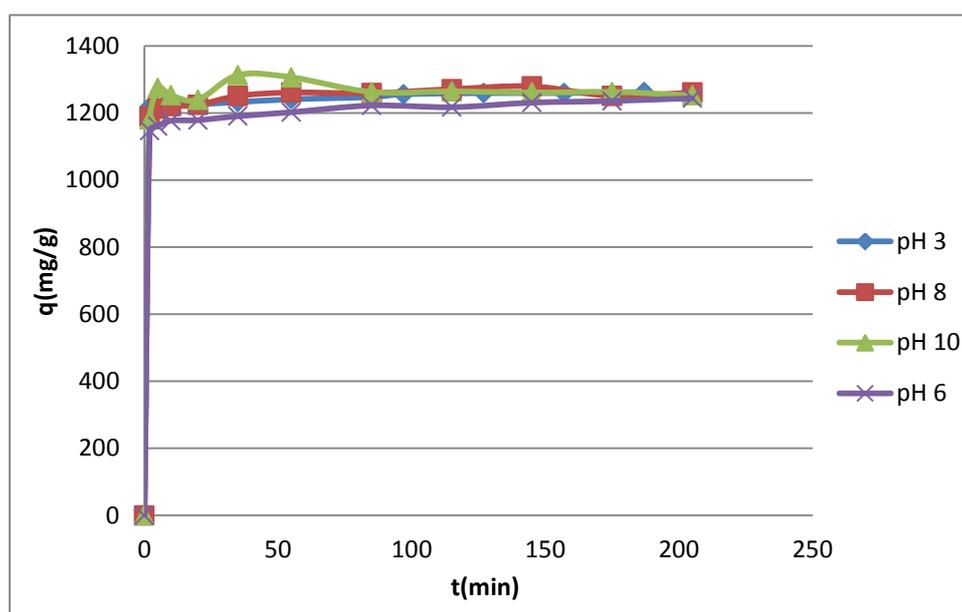


Figure II-7 : Variation de la capacité d'adsorption du BM en fonction du temps aux différentes pH.

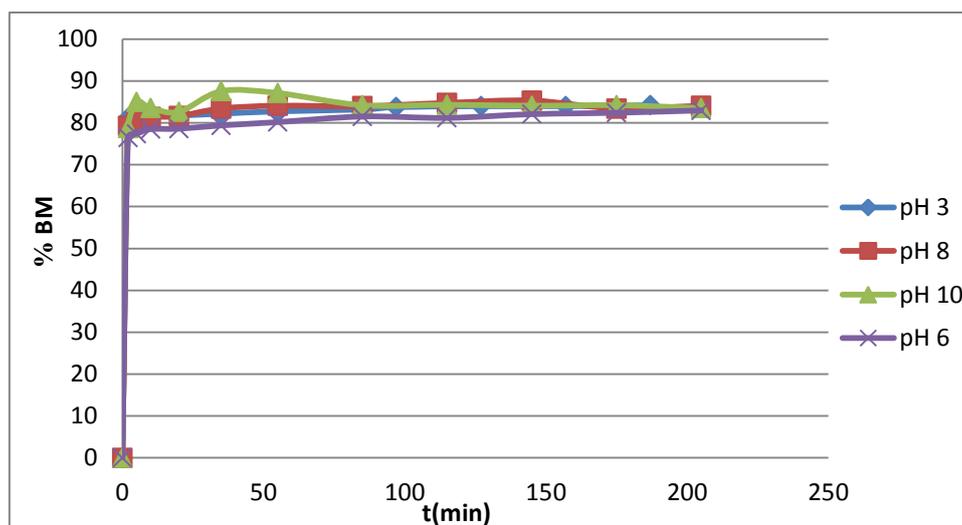


Figure II-8 : Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps pour chaque pH.

Contre toute attente, les résultats obtenus ont montré que le pH du milieu n'a aucune influence tant sur le pourcentage que sur la capacité maximale d'adsorption. Par la suite, nous avons pensé que la saturation du support qui a masqué l'effet du pH, surtout que nous avons optimisé les paramètres précédents ($[BM]$ et m_{gel}). En effet nous avons étudié l'effet du pH avec une masse de 0,06g du gel au lieu 0,04g et ceci pour les deux pH 10 et 6, le résultat obtenu est représenté sur la figure suivante.

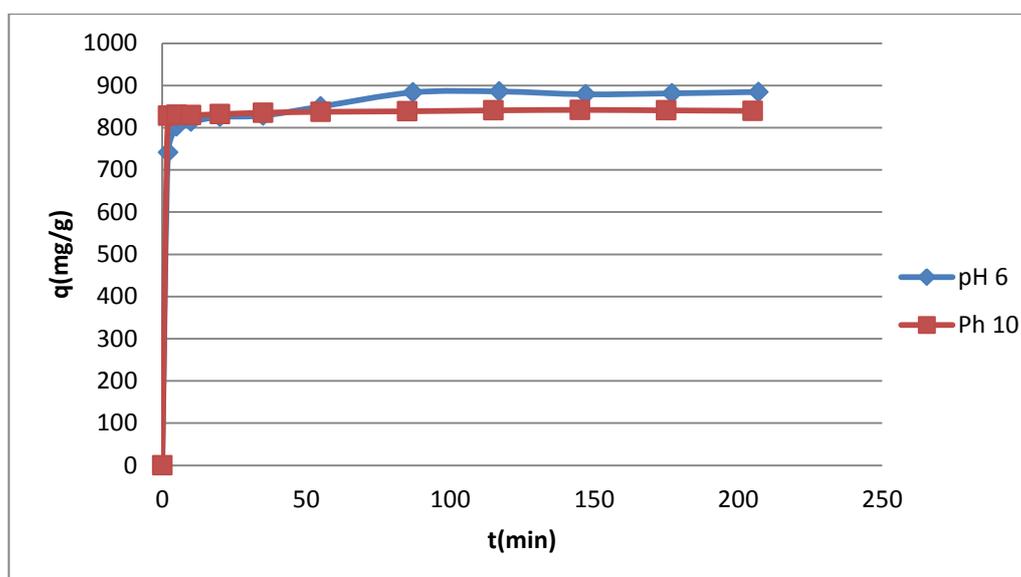


Figure II-9 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps au pH 10 et 6.

D'après ce résultat, nous avons confirmé que le pH du lieu d'étude ne perturbe pas la capacité de sorption.

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses. Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC} , des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple et rapide [15]. La méthode consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Dans chaque matras, nous ajoutons 0,04 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

La figure II-10 montre que le pH_{PZC} du gel est égal à 7,8. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC} . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations).

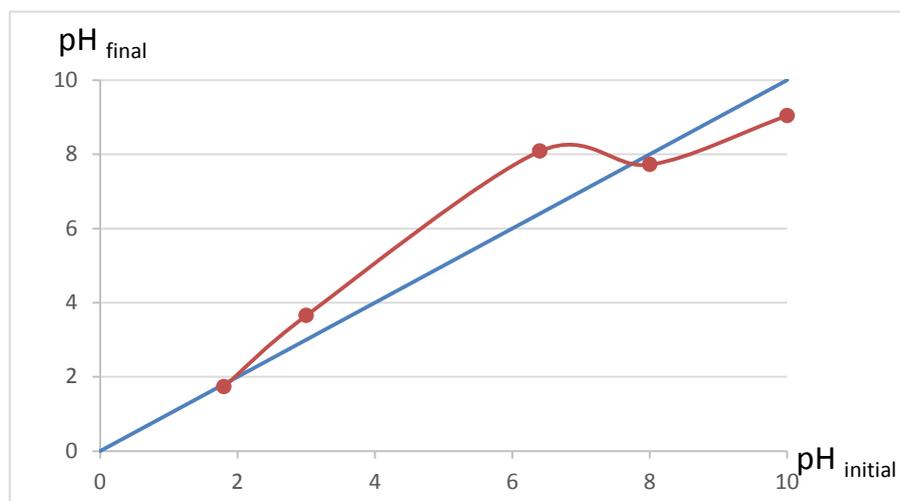


Figure II-10 : Le point charge zéro (pH_{PZC}) du gel.

II-3-3-4-Influence de la force ionique (effet de sel) :

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des colorants donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption, Dans cette étude, on a pris le NaCl comme modèle pour étudier son influence sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel.

L'étude de l'effet de la salinité du milieu sur le rendement d'élimination du BM par le gel a été réalisée en présence de NaCl à différentes concentrations : 50, 100, 150 et 200 mg/L dans une solution du BM à 600mg/L, en présence de 0,04g de gel. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II-11 et 1

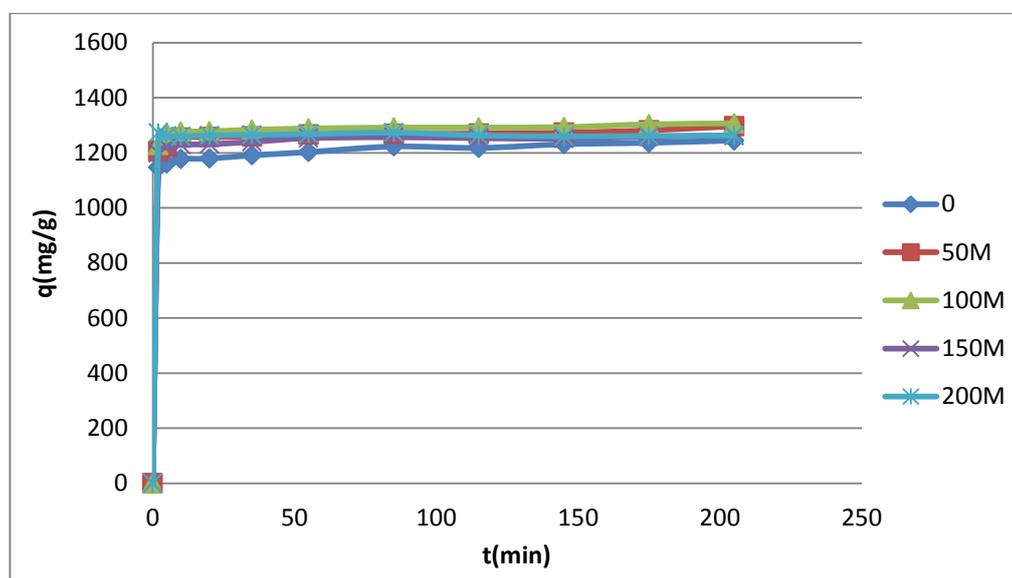


Figure II-11 : Effet de la force ionique sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène.

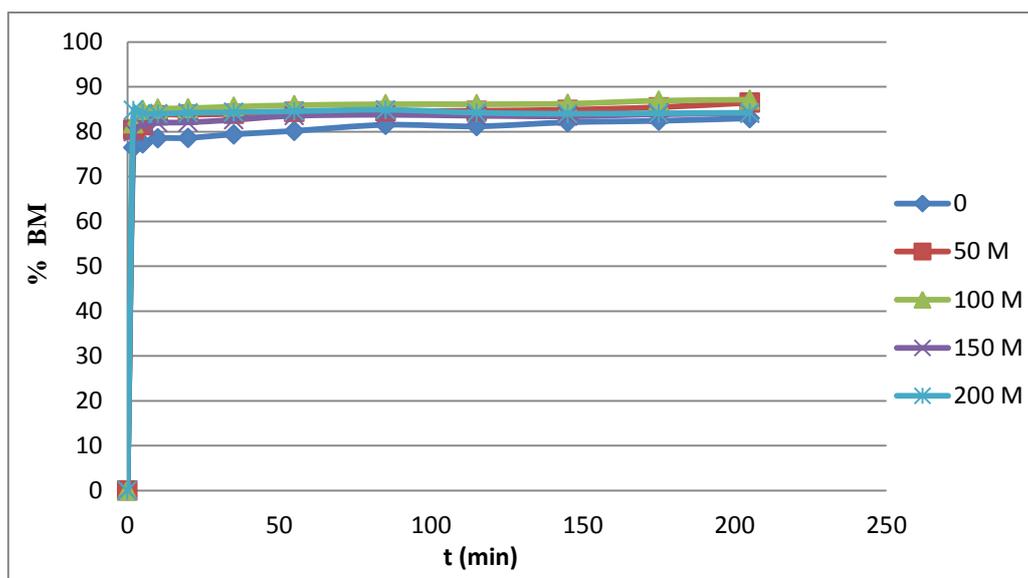


Figure II-12 : Effet de la force ionique sur le pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène.

Les résultats présentés dans les figures ci-dessus ont montré que l'influence de NaCl est pratiquement insignifiante tant sur le pourcentage que sur la capacité maximale d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus avec le Bleu de Méthylène [16].

II-3-3-5-Influence de la température :

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (30, 40, 50 et 60°C), sur des mélanges de 100 mL de solutions de colorant à la concentration de 600 mg/L, avec une masse 0,04 g de gel au pH initial de 5,4. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 500 rpm. Les figures II-13 et 14 présentent l'influence de la température sur le taux et la capacité de rétention du colorant sur l'adsorbant.

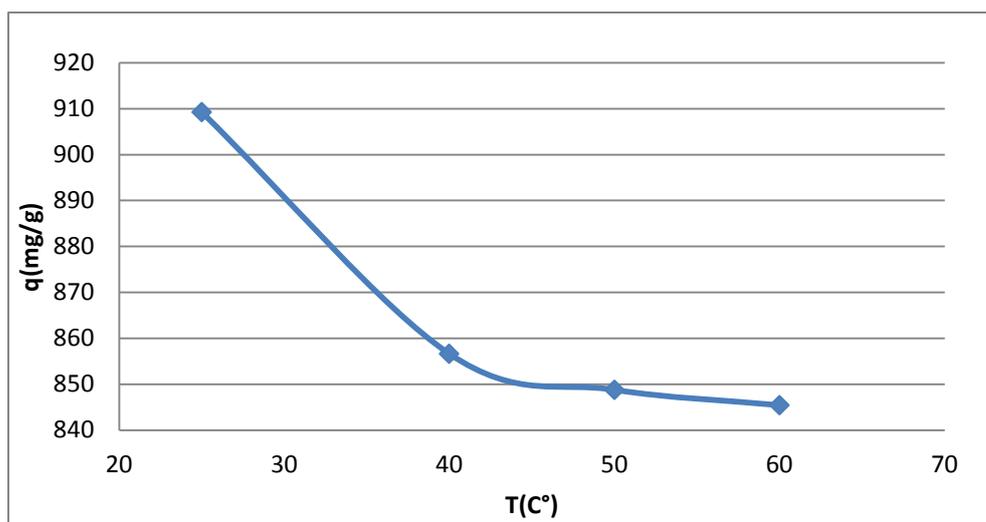


Figure II-13 : Effet de la variation de la température sur la capacité d'adsorption

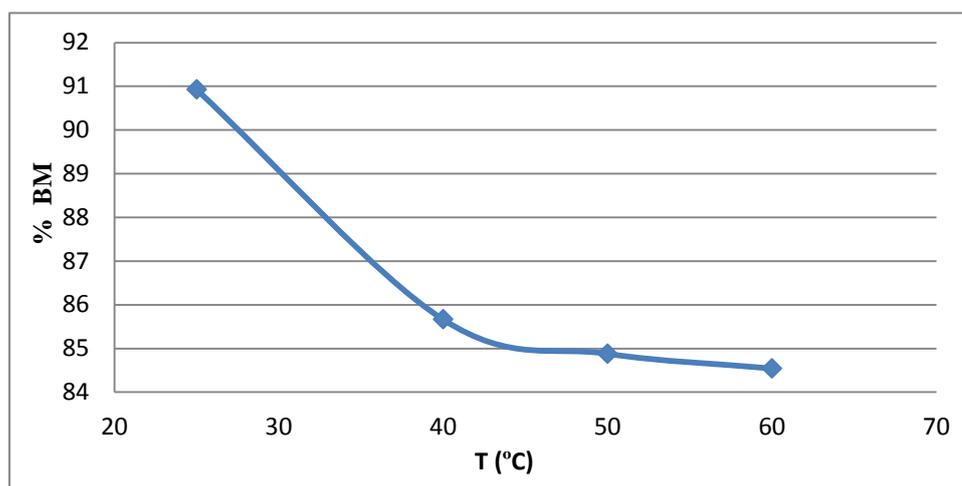


Figure II-14 : Effet de la variation de la température sur le pourcentage d'adsorption.

À partir des figures, nous remarquons que le taux ainsi que la capacité diminuent avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement [17]. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

II-3-4-Modélisation des résultats de l'adsorption :

II-3-4-1-Modèle cinétique :

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [18-19] mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté le modèle de Pseudo-premier-ordre et Modèle de Pseudo-second-ordre.

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption pour différentes concentrations de BM par les deux modèles a été établi en utilisant les équations II.3 et II.4.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Éq :II.3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Éq : II.4}$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre ;

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

Nous donnons à titre d'exemple sur les Figures ci-dessous les Modèles de la cinétique selon le pseudo-premier et second ordre.

Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier et seconde-ordre, sont montrés dans les tableaux II-2 et 3. Dans ces tableaux, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R.

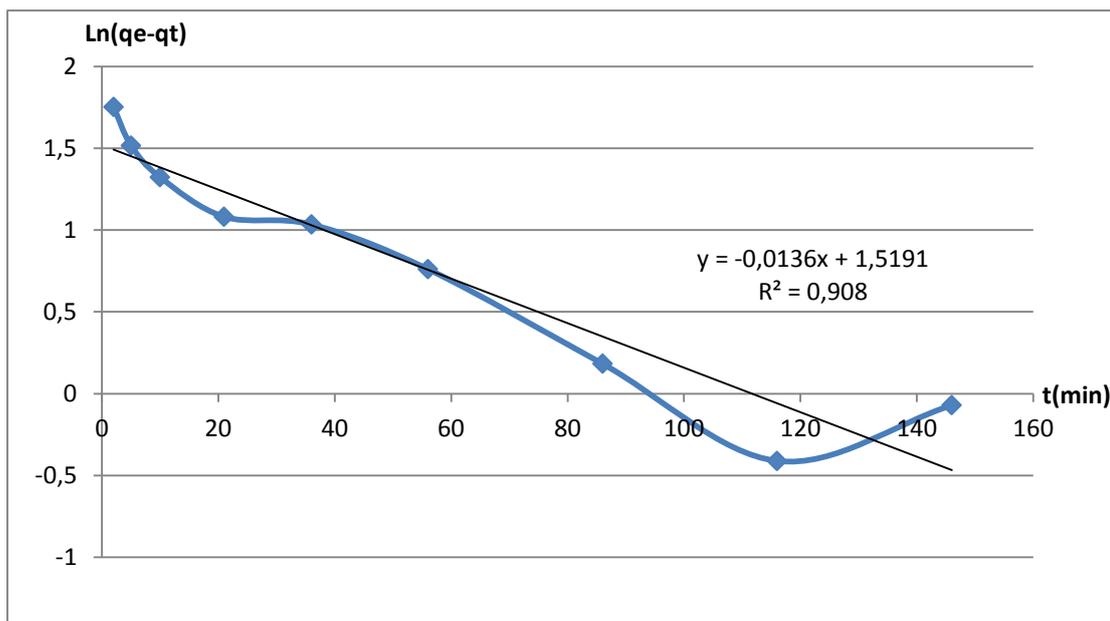


Figure II-15: Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo-premier-ordre

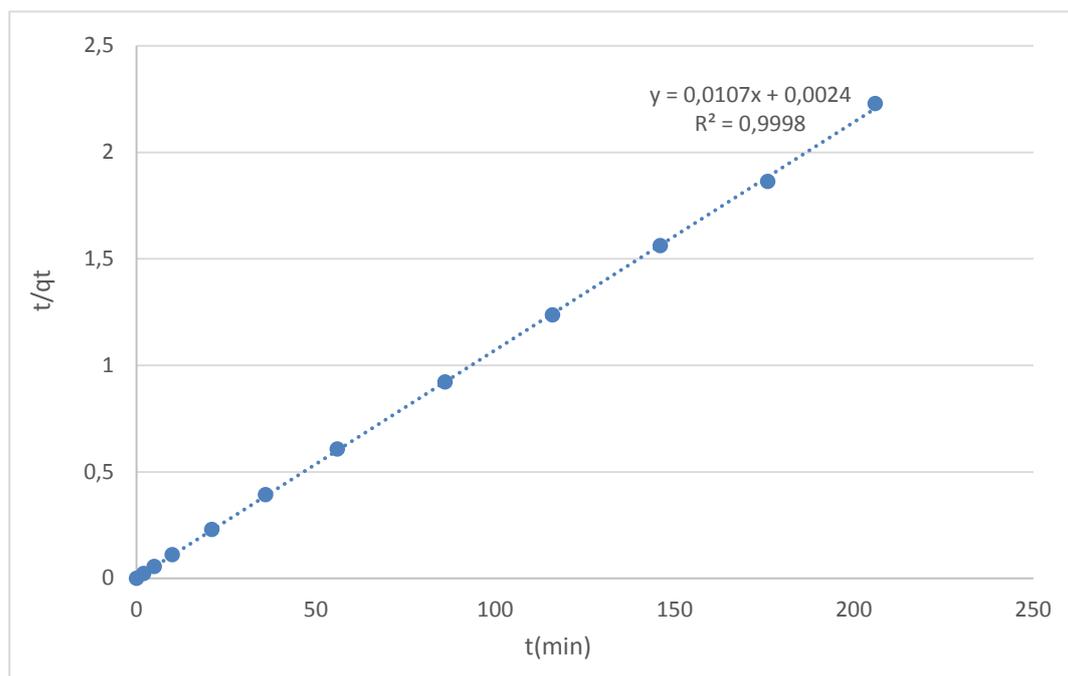


Figure II-16: Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo-second-ordre.

Tableau II-2 : Résultats de modèle de pseudo-premier-ordre de cinétiques d'adsorption du BM

[BM] mg/L	K_1 (min^{-1})	q_e^{cal} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R^2
20	0,0344	0,710	19,35	0,174
100	0,1079	3,88	93,54	0,908
150	-0,4883	2609	142,74	0,470
200	-1,3559	69233817,96	176,47	0,344
300	-1,9671	1,84	245,56	0,468
500	-1,4784	583739709,6	420,69	0,336
600	3,7102	40,86	508,60	0,362

Tableau II-3 : Résultats de modèle de pseudo-seconde-ordre de cinétiques d'adsorption du BM

[BM] mg/L	$K_2 \cdot 10^3$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e^{cal} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R
20	195,00	18,11	19,11	1
100	47,70	93,45	93,54	0,9980
150	18,84	142,83	142,74	1
200	4,18	178,57	176,47	0,9987
300	4,03	232	245,56	0,9990
500	5,70	416	420,69	0,9980
600	4,00	500	508,60	0,9999

Comme il est montré sur ces tableaux, en comparant les deux modèles : le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre, pour toutes les concentrations de BM utilisées, nous remarquons que le modèles pseudo-seconde-ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant. Les valeurs de la quantité adsorbée trouvées dans ce modèle sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales [20-21].

Les valeurs du coefficient de corrélation R pour le modèle du seconde-ordre était plus proche à un que ceux du modèle du premier-ordre. Le modèle du pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de colorant sur l'adsorbant et qui donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du pseudo-premier-ordre. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants [22-23].

II-3-4-2-Isothermes d'adsorption :

II-3-4-2-1-Détermination de type d'isotherme

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Comme il a été déjà signalé dans la synthèse bibliographique, une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité q du composé adsorbée sur un solide en fonction de la pression partielle P ou de la concentration adsorbable $q = f(P)$ ou $q = f(C)$ dans le fluide en contact, à une température T donnée. L'étude de l'isotherme d'adsorption du BM sur notre support est effectuée en traçant la courbe q_e (mg/g) en fonction de C_e (mg/L) pour différentes concentrations en BM variant de 20 à 600 mg/L. les résultats sont illustrés dans la figure II-17.

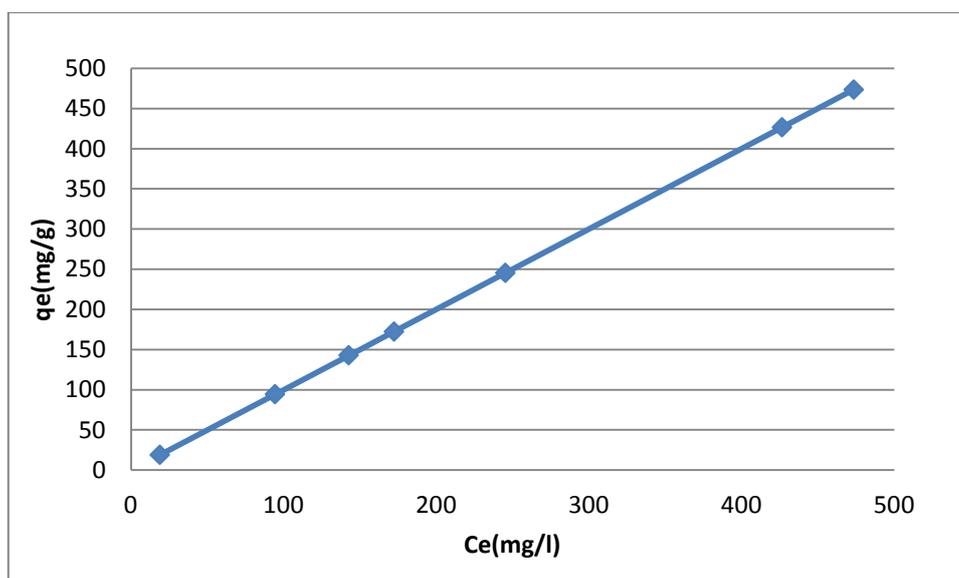


Figure II.17: Isotherme d'adsorption de BM sur le gel à des concentrations variables en BM.

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES et Coll [24,25] l'isotherme d'adsorption du BM sur le gel est du type C.

II-3-4-2-2-Modélisation des isothermes

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur le gel est effectuée en corrélant les résultats expérimentaux (C_e et q_e) aux modèles bien connus de Langmuir et Freundlich dont les équations des transformées linéaires sont présentées ci-dessous.

- Modèle de Langmuir : La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq :II-5}$$

Avec C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mg/g) est la quantité maximale adsorbée et K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

- Modèle de Freundlich : La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad \text{Eq :II-6}$$

K_f, n_f : Constantes empiriques de Freundlich

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées sur la concentration du BM en agitant une masse de l'adsorbant 0,04 g dans une solution colorée à 600 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant le temps que nous avons considéré lors de la détermination de temps de contact, sous une agitation de 500 rpm. Après analyse de surnageant et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes.

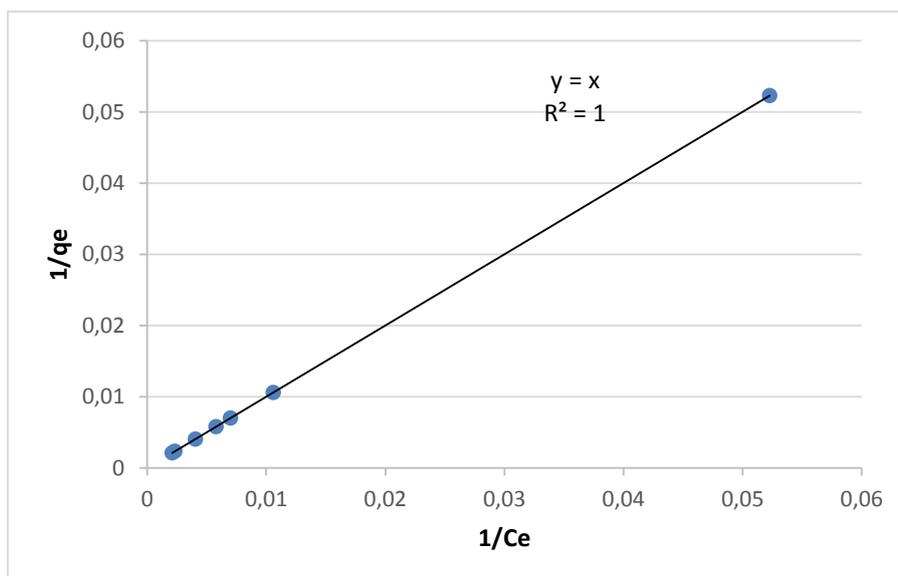


Figure II-18: modèle de Langmuir à différentes concentrations de BM

D'après l'droite obtenue selon le modèle de Langmuir, on constate que le coefficient de corrélation R est égal à l'unité. Néanmoins, la quantité adsorbée maximale q_{\max} n'a pu être calculée, car la droite $1/q_e = f(1/C_e)$ présente une ordonnée à l'origine nulle. Cette valeur est très probablement due au poids des points de l'isotherme correspondant aux concentrations plus élevées de colorant. Dans ce cas, la détermination de q_{\max} n'est pas possible car la capacité maximale d'adsorption (q_{\max}) ne peut pas prendre des valeurs nulles. De même, le paramètre K_L déduit en utilisant q_{\max} n'a pas pu être déterminé. D'où le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du BM [26].

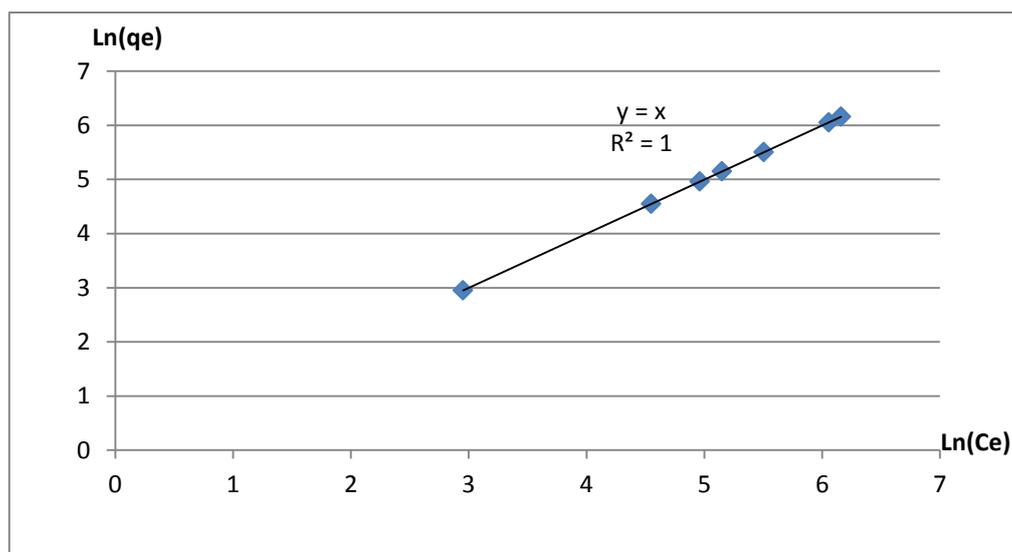


Figure II-19: modèle de Freundlich aux différents taux de BM

La représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$. Les valeurs numériques de K_f et de n_f calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau II-4.

Tableau II-4 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

	n_f	K_f	R
[BM]	1	1	1

D'après ces résultats, nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich pour le paramètre étudié. Ce qui indique que le modèle de Freundlich est le plus probable pour caractériser l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant et décrit mieux l'adsorption par rapport à l'isotherme de Langmuir (avec d'excellent coefficient de régression linéaire R).

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.

II-4-Régénération des supports :

L'aspect économique et environnemental de l'utilisation des matériaux adsorbants, rend important la réutilisation de gel, vue leur faible coût et leur pouvoir à se régénérer.

L'effet de la régénération sur la capacité d'adsorption de notre gel utilisé a été étudié par le traitement de ce dernier par un simple lavage avec une solution de HCl à 0,1 M pendant 24h après adsorption à température ambiante, puis une réadsorption du BM a été réalisée sur les adsorbants régénérés, nous avons effectué trois cycles de sorption, pour une concentration initiale du BM 600 mg/L, des nouvelles capacités d'adsorption ont été obtenues qui sont relativement moins importantes à celles obtenues avant régénération (Tableau II-5).

Tableau II-5 : Régénération de l'adsorbant

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)		
	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle
Gel	720,59	715,55	699,59

La différence de capacité d'adsorption par rapport au premier cycle de régénération de gel est due à la diminution de la surface spécifique de ce matériau suite au traitement acide effectué qui fait diminuer l'interaction entre le colorant et le gel due à la déprotonation et protonation des groupes chargés lors de chaque cycle.

Conclusion :

Après cette étude expérimentale réalisée dans le but de tester notre matériau préparé au laboratoire vis-à-vis de la dépollution des eaux usées, Le procédé d'élimination des espèces polluantes est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.

D'après les résultats obtenus, nous avons pu conclure que la surface de ce matériau a des fonctions qui a le pouvoir d'éliminer les polluants cationiques. Ainsi, les résultats de l'étude cinétique indiquent que le taux d'adsorption est très élevé, cela

montre que l'équilibre d'adsorption du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant utilisé est très important.

Les effets des paramètres opératoires tels que le pH, la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la force ionique et la température ont été examinés.

Ces études montrent que la capacité d'adsorption de BM par les gels augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Par contre elle diminue avec l'augmentation de la masse de gel et la température. En outre, le pH et la salinité du milieu n'influe pas de manière significative la capacité d'adsorption de BM par le gel.

La modélisation de la cinétique de sorption du BM par la variation de la concentration de colorant, montre que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

La détermination des isothermes de sorption du BM par le gel, réalisée en réacteur fermé et parfaitement agité. L'ajustement des résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption du BM obtenues par l'équation de Freundlich est plus adéquat que le modèle de Langmuir.

Enfin, l'aspect économique de l'utilisation de l'adsorbant, rend important la réutilisation de ce matériau vu son pouvoir à se régénérer, pour être réutilisé dans l'adsorption du colorant.

Référence :

- [1] BATZIAS F.a. et D.K. SiDiraS. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed bed system s. B ioresour. Technol., 77, 247 -255 (2001).
- [2] TAN I.A.W, B.H. HAMEED et A.L. AHMAD. equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. Chem. Eng. J., 127, 111 -119 (2007).
- [3] GHOSH D. et K.G. BHATTACHARYYA. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Appl. Clay Sci., 20, 295 -300 (2002).
- [4] ROBINSON T., G. MCMULLAN, r. MARCHANT et P. NIGAM. remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., 77, 247 -255 (2001).
- [5] JUANG R.S, F.C. WU et R.L. TSENG. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, 525 -531 (1997).
- [6] ROULIA M. et A.A. VASSILIADIS. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. J. Colloid Interf. Sci., 291, 37 -44 (2005).
- [7] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Journal of Water Science 24,209-238. (2011)
- [8] Sophie De Reguardati et William Barthe. «Les colorants organiques utilisés en teinturerie». Museum National d'Histoire Naturelle (2012).
- [9] Lagergren S., Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band, 24, 1-39 (1898).
- [10] Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B., Kumar R., Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Bioresour. Technol., 89, 121–124 (2003).
- [11] Kadirvelu K., Karthika C., Vennilamani N., Pattabhi S., Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, Chemosphere60, 1009–1017(2005).
- [12] Samaneh S. S., Hayrettin O. G., Saeed S-S., Mustafa G., Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Pullulan-graft-Polyacrylamide Porous Hydrogel, Water Air Soil Pollut, 225, 2177 (2014).

- [13] Kumar D. B. et Smaïl K., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *J Wat Sci*, 24, 131-144 (2011).
- [14] Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A., *J. Mater. Environ. Sci.*, 6, 397-406(2015).
- [15] Crini G. et BADOT P.M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, France, 352 (2007).
- [16] Baghriche O., Djebbar K., Sehili T., Rouag D. A. and Bouchoul A., Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Asian J. Chem*18, 111(2006).
- [17] Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers *J. Mater. Environ. Sci.*, , 5, 1927-1939(2014).
- [18] Ho Y. S. and Mckay G., The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735-742 (2000).
- [19] Malkoc E., Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thujaorientalis*. *J hazard Mate*, 137, 899-908 (2006).
- [20] Oliveira W. E., Franca A. S. , Oliveira L. S. and Rocha S.D., Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J Hazard Mat*, 152, 1073-1081 (2008).
- [21] Spurlock F., Biggar J., Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 996–1002 (1994).
- [22] Ghaedi M. Ghaedi M., Hossainian H, Montazerozohori M, Shokrollahi A., Shojaipour F., Soylak M., Purkait M.K., A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, 281, 226–233 (2011).
- [23] Gupta N., Atul K. , Chattopadhyaya M. C., Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saracaasoca*)leaf powder, *Jour Taiw Insti Chem Eng*, 43, 604–613. (2012).
- [24] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa et D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis

of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. Londo, p.3973-3993 (1960).

[25] C.E. Chitour. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Vol. 2, Office des Publications Universitaire, Algérie (2004).

[26] Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A., Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, J. Mater. Environ. Sci, 6, 397-406 (2015).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le traitement des eaux usées occupe une place de choix dans le cadre de la protection de l'environnement. Les activités de recherche menées dans ce domaine s'avèrent d'une importance capitale pour développer et diversifier les méthodes et les techniques de traitement.

Notre étude consistait à préparer un matériau à base de polysaccharides pour estimer sa performance à éliminer des polluants. Notre choix s'est fixé sur le chitosane, c'est le polymère plus abondant dans la nature, et le prix pour leur obtention est réduit. Avec ce polymère nous avons élaboré un réseau interpénétré par le polyacide-acrylique. Le trimétaphosphate de sodium (STMP) a été choisi comme agent de réticulation, non toxique et utilisés dans l'industrie alimentaire. Le gréffage du polyacide-acrylique a été réalisé par polymérisation radicalaire en utilisant l'ammonium persulfate (APS) comme initiateur.

La caractérisation de ce matériau à été réalisée à travers des différentes techniques comme DRX, IR et DSC afin d'obtenir des informations concernant leurs structures et leurs compositions. Dans ce travail, le gonflement de matériau a été élucidé en fonction du temps, du pH et de la présence de sel. Le suivi cinétique a permis d'atteindre un état d'équilibre au bout de 5h. Le maximum de gonflement est observé à un pourcentage environ 80 %. Le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du pH qui favorise l'ionisation des groupements acides et par conséquent les répulsions électrostatiques entre sites chargés. Ce qui facilite la pénétration de l'eau dans le gel. L'effet de la force ionique sur le gonflement a montré que ce gel est sensible au sel.

L'objectif principal de ce travail de recherche est de valoriser un matériau de récupération (le gel synthétisé) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'élimination du BM en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Ce matériau, de part son origine renouvelable et son caractère biodégradable, rentre dans la problématique du développement durable. En premier lieu, nous avons testé le pouvoir d'élimination du BM par adsorption sur le gel. Ensuite, les cinétiques d'adsorption étaient étudiées pour les différents paramètres expérimentaux à savoir : la concentration de l'adsorbat, la quantité de l'adsorbant, le pH du milieu synthétique, la

Conclusion Générale

salinité et la température du milieu à traiter. Cette étude nous a permis d'optimiser le processus d'adsorption. Les résultats obtenus nous ont permis de porter des conclusions suivantes :

- Le processus d'adsorption du BM par le gel est très rapide, un temps de contact de 5 mn est suffisant pour atteindre l'équilibre. Mais, nous avons travaillé avec un temps de 200 min pour assurer l'état d'équilibre.
- Les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du BM est maximale, sont : une concentration de 600 mg/L du BM, une masse d'adsorbant de 0,04g et à température ambiante du milieu. Le pH et la salinité du milieu n'influe pas la capacité d'adsorption.

Dans la seconde partie, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption du BM sur le gel.

- Les données expérimentales montrent, selon le classement de GILES et Coll, que l'isotherme est de type C.
- Il a été montré que le modèle de Freundlich est parfaitement adapté aux données expérimentales pour décrire l'adsorption de BM.
- L'étude de l'influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption du BM sur le gel a permis de préciser l'ordre des réactions. Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de colorant.

Enfin, les essais de régénération effectués rends important la réutilisation de ce matériau vu son pouvoir à se régénérer, cet hydrogel s'est révélé être un adsorbant prometteur.

Les résultats expérimentaux s'avèrent encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre certains nombre de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de cette étude qui porte sur la nécessité de :

- Vérifier l'effet d'un mélange de colorants en solution aqueuse.
- Etudier la sorption des cations métalliques ainsi que d'autres polluants organiques.
- Etudier la possibilité de réaliser d'autre traitements chimiques afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ce matériau.

Conclusion Générale

- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux réels.

ملخص:

يمثل تلوث المياه الناتج عن التصريفات الصناعية مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. يمكن أن يسبب هذا التلوث آثارا ضارة على البيئة. للحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات ، و العديد من عمليات معالجة المياه ، بما في ذلك الكيمياء الفيزيائية تتألف الدراسة الحالية من تطوير واستخدام مادة ماصة جديدة تعتمد على الشيتوزان في عملية الامتزاز الفيزيائي الكيميائي ، لمعالجة النفايات الصناعية الملونة. سيتم تنفيذ توصيف هذه المواد من خلال تقنيات ومعدل التورم من اجل الحصول على معلومات تتعلق بنيتها وتركيباتها. IR, DSC, DRX مختلفة مثل أجريت اختبارات الامتزاز على صبغة المثيلين الزرق اوهي صبغة كاتيونية ،وأظهرت إزالة ملحوظة من الدقائق الخمس الأولى ،وتمت دراسة تأثير المعلمات التجريبية المختلفة التركيز الأولى للصبغة والكتلة الممتز ،الرقم الهيدروجيني ،الملوحة ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج التجريبية قدرات الامتزاز أكثر من 1000mg/g. النتائج التجريبية تمت بواسطة معادلة حركية من الدرجة الثانية الزائفة ووصفت متساوي الحرارة. Freundlich بأنها بطريقة مرضية هذه الظاهرة.

الكلمات المفتاحية: الشيتوزان، شبكة، تلوث، والتورم

Résumé : La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment Physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à élaborer et utiliser un nouvel adsorbant à base du chitosane dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. La caractérisation de ce matériau à été réalisée à travers des différentes techniques comme DRX, IR, DSC et le taux de gonflement afin d'obtenir des informations concernant leurs structures et leurs compositions.

Les essais d'adsorption ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène (BM) qui est un colorant cationique, ils ont montrés une élimination remarquable dès les 5 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : concentration initiale du colorant, masse d'adsorbant, pH, salinité et température. Les résultats expérimentaux ont montré des capacités d'adsorption plus de 1000 mg/g. Les résultats expérimentaux étaient bien modélisés par une équation cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Freundlich décrivait d'une manière satisfaisante le phénomène.

Mots-clés : chitosane, réseau, dépollution, gonflement

Summary: Pollution of water from industrial discharges is a serious problem in several countries. This pollution can cause harmful effects on the environment. To reduce the harmful effects of these pollutants, several water treatment processes, including physicochemical. The present study consists in developing and using a new adsorbent based on chitosan in physico-chemical adsorption process, to treat industrial colored waste. The characterization of this material will be carried out through different techniques such as DRX, IR, DSC, and the rate of swelling in order to obtain information concerning their structures and their compositions. The adsorption tests were carried out on methylene blue (BM) which is a cationic dye, they showed a remarkable elimination from the first 5 minutes. The influence of different experimental parameters was studied: initial concentration of the dye, mass adsorbent, PH, salinity and temperature. Experimental results showed adsorption capacities over 1000mg/g. Experimental results were well modeled by a pseudo-second-order kinetic equation and the Freundlich isotherm was described as a satisfactory way The phenomenon.

Key words: chitosan, network, pollution, swelling