

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – TIARET*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de Chimie*

## **Mémoire de Master**

*Présenté par :*

**M<sup>me</sup> :** Belkhier Lamia

**M<sup>elle</sup> :** Aoun Wissame

## **Master**

**Filière :** Chimie

**Spécialité :** Chimie des Matériaux

**Sujet :**

**Elaboration d'un matériau organique / inorganique hydrogel  
nanocomposite à base du chitosane pour éliminer des polluants**

**Soutenu le : 08 Octobre 2020**

**Devant le jury :**

<b>Dr AEK. CHOUGUI</b>	<b>(MCA)</b>	<b>Président</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr B. DAHO</b>	<b>(MCB)</b>	<b>Examinateur</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr H. SEHIL</b>	<b>(MCB)</b>	<b>Encadreur</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr M.BADAoui</b>	<b>(MCB)</b>	<b>Co-Encadreur</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>

## *Remerciements*

*Tous d'abord nous remercions notre grand dieu pour avoir donnés la volonté pour achever notre travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'Université ibn khalidoun Tiaret, sous la direction du Melle Sehil H. et Mr Badaoui M.*

*Nous tenons à la remercier pour la confiance qu'ils ont bien voulu nous accorder en nous proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire.*

*Mos sincères remerciements vont à Mr CHOUGUI. AËK pour avoir accepté de présider ce jury et Mr DAHO.B pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur chef du département de chimie pour son aide précieuse.*

*Finalement, nous tenons à exprimer nos remerciements vont à tout ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicace*



*Avant toute chose, je tiens à remercier mon Dieu, pour m'avoir donné la santé, l'amour du savoir et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.*

*Je dédie ce travail,*

*A Ma chère mère, la lumière de mes yeux, le bonheur de ma vie, qui m'a apporté son appui durant toutes mes années d'études.*

*A Mon cher père, pour m'aider à avancer dans la vie. Je souhaite qu'il est fier et trouver ici les résultats de longues années de privations.*

*Dieu les gardes pour moi, et que leur donne une longue vie.*

*A mes chers sœurs Ikram et Maroua.*

*A mes grands-parents, mes oncles, mes tantes, et toute ma famille.*

*A Mon binôme lamia et sa famille.*

*A mes camarades, en particulier Ahmed pour son aide et son soutien au cours de la réalisation de mon travail, à mes chères amies Djamila,*

*Fatiha.*

*A toute la promotion de master 2 chimie des matériaux,*

*Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*



WISSAME

## *Dédicace*



*Avant toute chose, je tiens à remercier mon Dieu, pour m'avoir donné la santé, l'amour du savoir et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.*

*Je dédie ce travail,*

*A la lumière de ma vie, ma raison d'être, ma très chère mère c'est grâce à elle et mon père que je suis aujourd'hui au stade final de mes études*

*Dieu les garde pour moi.*

*A mon très cher mari abdeldjalil qui m'a toujours soutenue et encouragé, qui fait son possible à ce que je fasse quelque chose de bon de ma vie.*

*A mon frère Abdelkader.*

*A ma sœur Ibtissam.*

*A mes grands-parents, mes oncles, mes tantes, et toute ma famille.*

*A mon binôme Wissame et sa famille.*

*A mes camarades de la promotion de master 2 chimie des matériaux, ainsi que tous ceux qui me connaissent.*

*En fin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur.*



*Lamia*

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **Partie bibliographique**

**TABLEAUX DU CHAPITRE I :** Etude bibliographique sur la pollution et les méthodes de traitement.

**Tableau I.1 :** Classification des colorants synthétiques selon leur domaine d'application .....8

**Tableau I.2 :** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....9

**TABLEAUX DU CHAPITRE II :** Revue bibliographique sur les polymères / les nanocomposites

**Tableau II.1 :** Différentes application du chitosane .....33

**Tableau II.2 :** Quelques applications des nanocomposites lamellaires.....44

### **Partie expérimental**

**TABLEAUX DU CHAPITRE II :** Etude de l'élimination du bleu de méthylène.

**Tableau II.1 :** Résultats de modèle de pseudo-premier-ordre de cinétiques d'adsorption du BM..... 67

**Tableau II.2 :** Résultats de modèle de pseudo-seconde-ordre de cinétiques d'adsorption du BM.....67

**Tableau II.3 :** Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir.....70

**Tableau II.4 :** Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich ..... 71

# LISTE DES FIGURES

## Partie bibliographique

**FIGURES DU CHAPITRE I :** Etude bibliographique sur la pollution et les méthodes de traitement.

<b>Figure I.1 :</b> Structure du colorant bleu de méthylène.....	09
<b>Figure I.2 :</b> Diffusion d'un soluté au cours du processus d'adsorption.....	12
<b>Figure I.3 :</b> Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs.....	15
<b>Figure I.4 :</b> Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	22

**FIGURES DU CHAPITRE II :** Revue bibliographique sur les polymères / les nanocomposites

<b>Figure II.1:</b> Exemple de polycondensation: la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau.....	26
<b>Figure II.2 :</b> Schéma d'une réaction de Polymérisation radicalaire.....	27
<b>Figure II.3 :</b> a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé.....	28
<b>Figure II.4 :</b> Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	28
<b>Figure II.5 :</b> Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	29
<b>Figure II.6 :</b> Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.....	29
<b>Figure II.7 :</b> Structure chimique de la chitine.....	30
<b>Figure II.8 :</b> Structure de chitosane.....	31
<b>Figure II.9 :</b> Différentes formes de chitosane.....	32
<b>Figure II.10 :</b> Gonflement d'un hydrogel dans une solution.....	34
<b>Figure II.11 :</b> Hydrogel super absorbent.....	35
<b>Figure II.12 :</b> Synthèse des hydrogels par polymérisation radicalaire.....	36
<b>Figure II.13 :</b> Synthèse des hydrogels par réticulation chimique.....	36
<b>Figure II.14 :</b> Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation.....	37
<b>Figure II.15 :</b> Formation d'hydrogel par des interactions physique.....	37
<b>Figure II.16 :</b> Méthode de synthèse des hydrogels par interaction hydrophobiques.....	38
<b>Figure II.17 :</b> Représentation schématique d'un matériau composite.....	39
<b>Figure II.18 :</b> Principaux matériaux de renfort.....	40

<b>Figure II.19</b> : Schéma de la formation du nanocomposites PANI-ZnO.....	41
<b>Figure II.20</b> : Structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge.....	43

### **Partie expérimental**

#### **FIGURES DU CHAPITRE I** : Synthèse et caractérisation des hydrogels.

<b>Figure. I.1</b> : Mécanisme proposé pour la réaction de réticulation des polysaccharides par STMP en milieu alcalin. Formation d'alcoolate (a), ouverture STMP (b) et réticulation ou dégradation de STPPg (c).....	49
<b>Figure.I.2</b> : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....	51
<b>Figure.I.3</b> : Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8.....	52
<b>Figure.I.4</b> : Diffractogramme des rayons X du chitosane.....	53
<b>Figure.I.5</b> : Diffractogramme des rayons X de l'hydrogel(GSOX).....	54
<b>Figure.I.6</b> : Diffraction des rayons X de GTiO <sub>2</sub> , GSOX, TiO <sub>2</sub> Pur.....	55
<b>Figure I.7</b> : La variation de taux de gonflement des échantillons GTiO <sub>2</sub> & GSOX en fonction du temps dans l'eau distillé à température ambiante.....	56

#### **FIGURES DU CHAPITRE II** : Etude de l'élimination du bleu de méthylène.

<b>Figure II.1</b> : Molécule de bleu de méthylène a)Structure chimique,b)Volume rectangulaire..	60
<b>Figure II.2</b> : la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène aux maximums d'absorption....	61
<b>Figure II.3</b> : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....	61
<b>Figure II.4</b> : Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.....	63
<b>Figure II.5</b> : Cinétique d'adsorption du BM sur les adsorbants GTiO <sub>2</sub> /GSOX.....	64
<b>Figure II.6</b> : Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo premier-ordre.....	66
<b>Figure II.7</b> : Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo-second-ordre.....	66
<b>Figure II.8</b> : Isotherme d'adsorption du BM sur le GTiO <sub>2</sub> à des concentrations variables en BM.....	68
<b>Figure II.9</b> : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le GTiO <sub>2</sub> .....	70
<b>Figure II.10</b> : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le GTiO <sub>2</sub> .....	71

<b>Figure II.11</b> : la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon TiO <sub>2</sub> -Pur.....	72
<b>Figure II.12</b> : la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon GSOX.....	73
<b>Figure II.13</b> : la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon GTiO <sub>2</sub> .....	74
<b>Figure II.14</b> : la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon GSOX et GTiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -Pur.....	75
<b>Figure II.15</b> : Quantité adsorbée de BM par GTiO <sub>2</sub> en déférente concentration.....	76



## Liste d'abréviation

Abréviation	Désignation
❖ <b>BM</b> :	Bleu de méthyle
❖ <b>POA</b> :	Procédés d'oxydation avancée
❖ <b>ONU</b> :	Organisation des Nations unies
❖ <b>pH</b> :	Le potentiel d'Hydrogène
❖ <b>MES</b> :	Les matières en suspension
❖ <b>MVS</b> :	Les matières volatiles en suspension
❖ <b>MMS</b> :	Les matières minérales en suspension
❖ <b>CE</b> :	La conductivité électrique
❖ <b>pKa</b> :	La constante d'acidité
❖ $\lambda_{\max}$ :	La longueur d'onde maximale
❖ $C_0$ :	Concentration initiale en mg/l
❖ $C_e$ :	Concentration à l'équilibre en mg/l
❖ $C_t$ :	Concentration du surnageant à l'instant t en mg/l
❖ $m$ :	Masse d'argile introduite en g
❖ $V$ :	Volume total de l'échantillon en L
❖ $q_{ads}$ :	Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en mg/g
❖ $q_t$ :	Quantité de polluant par unité de masse de l'argile à l'instant t en mg/g
❖ <b>IUPAC</b> :	Union internationale de chimie pure et appliquée
❖ $Q_e$ :	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
❖ $Q_m$ :	Capacité maximum d'adsorption (mg/g)
❖ $K_L$ :	Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg)
❖ $K_F$ :	Constante qui caractérise le pouvoir adsorbant du support ;
❖ $1/n$ :	L'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de la droite.
❖ <b>COV</b> :	Les composés organiques volatils
❖ $J_i$ :	Le flux d'une substance ( <i>en mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup></i> )
❖ <b>BV</b> :	La bande de valence
❖ <b>BC</b> :	La bande de conduction
❖ $e^-_{BC}$ :	Électron à la bande de conduction
❖ $h^+_{BV}$ :	Trou positif à la bande de valence

- ❖ **M** : Une molécule de monomère
- ❖  **$M^*_n$**  : Centre actif
- ❖ **R\*** : Centres actifs (radicaux)
- ❖ **DRX** : La diffraction des rayons X
- ❖ **DD** : Le degré de désacétylation
- ❖ **MM** : Masse molaire
- ❖ **SEC** : Chromatographie d'exclusion stérique
- ❖ **MALLS** : Différentes techniques de détection
- ❖ **EPI** : L'épichloridrine
- ❖ **GLU** : Le glutaraldéhyde
- ❖ **TG** : Le taux de gonflement en poids d'un hydrogel
- ❖  **$m_{hg}$**  : Masse de l'hydrogel obtenu à d'état gonflé dans l'eau distillée.
- ❖  **$m_{hs}$**  : Masse de l'hydrogel obtenu à l'état sec.
- ❖ **PHB** : Le polyhydroxybutyrate
- ❖ **PBS** : Le poly (butylène succinate)
- ❖ **PLA** : L'acide polylactique
- ❖ **PCL** : Le poly-caprolactone
- ❖ **PANI** : Polyaniline
- ❖ **UV** : Ultra-violet
- ❖ **E** : Énergie
- ❖  **$E_g$**  : Énergie de gap
- ❖ **GTiO<sub>2</sub>** : Gel avec oxyde
- ❖ **GSOX** : Gel sans oxyde
- ❖ **APS** : L'ammonium persulfate

## SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'abréviation

Introduction général.....01

### PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Chapitre I

##### Etude bibliographique sur la pollution et les méthodes de traitement

Introduction.....	04
I. La pollution hydrique.....	05
I.1. Définition .....	05
I.2. La Classification.....	05
I.2.1. Pollution d'origine urbaine.....	05
I.2.2. Pollution d'origine industrielle.....	05
I.2.3. Pollution d'origine agricole.....	06
I.3. Caractéristiques des eaux usées.....	06
I.4. L'impact des rejets textiles sur l'environnement.....	07
II. Les colorants.....	08
II.1. Définition.....	08
II.2. Classification des colorants.....	08
II.2.a) Origine naturelle .....	08
II.2.b) Origine synthétique.....	08
II.3. Colorant étudié : le bleu de méthylène.....	09
II.4. Traitement des Colorants.....	10
III. L'adsorption.....	11
III.1. Définition de l'adsorption.....	11
III.2. Types d'adsorption.....	11
III.2.a. Adsorption physique .....	11
III.2.b. Adsorption chimique.....	12
III.3. Processus d'adsorption.....	12
III.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	13
III .5. Isothermes d'adsorption .....	14
III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	14
III.5.2. Modélisation de l'adsorption.....	16

III.6. Cinétique d'Adsorption.....	17
III.7. Couplage adsorption / photocatalyse.....	19
IV. La photocatalyse.....	20
IV.1. Définition de la photocatalyse.....	20
IV.2. Photocatalyse en milieu hétérogène.....	20
IV.2.a) Catalyse.....	20
IV.2.b) Principe de la photocatalyse hétérogène.....	21
IV.2.c) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène.....	22
IV.2.d) Avantages de la photocatalyse hétérogène.....	23
Conclusion .....	23
Références bibliographiques.....	24

## Chapitre II

### Revue bibliographique sur les polymères / les nanocomposites

Introduction.....	25
I. Les polymères.....	26
I.1. Définition.....	26
I.2. Les méthodes de synthèse de polymères.....	26
I.3. Classification des polymères organiques.....	28
II. Le chitosane.....	30
II.1. Définition et structure .....	30
II.2. Propriétés physico-chimiques de chitosane.....	31
II.3. Modification du chitosane.....	32
II.3.1 Modifications physiques.....	32
II.3.2 Modifications chimiques.....	32
II.4. Applications de chitosane.....	33
III. Les hydrogels.....	34
III.1. Définition.....	34
III.2. Classifications des hydrogels.....	35
III.3. Synthèses des hydrogels.....	35
III.3.1. Synthèse des hydrogels chimiques.....	35
III.3.1. A. Réticulation par polymérisation radicalaire.....	35
III.3.1. B. Réticulation par réaction de polycondensation.....	36
III.3.2. Synthèse des hydrogels physiques.....	37
III.4. Propriétés et applications.....	38

IV. Les nanocomposites.....	39
IV. 1. Introduction.....	39
IV. 2. Classification des nanocomposites selon la nature de la matrice.....	39
IV.3. Nanocomposites à base de chitosane.....	40
IV. 4. Classification des nanocomposites selon la nature de renfort.....	40
IV. 5. Elaboration des nanocomposites à matrice polymérique.....	41
IV. 6. Oxydes Métalliques.....	42
IV.6.1. Oxyde de titane(TiO <sub>2</sub> ). .....	42
IV.6.1.A. Propriétés structurales.....	42
IV.6.1.B. Propriétés électroniques.....	43
IV.6.2. Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO <sub>2</sub> .....	44
Conclusion .....	44
Références bibliographiques.....	45

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre I**

#### **Synthèse et caractérisation des hydrogels**

Introduction .....	48
I. Synthèse des hydrogels.....	50
I.1. Produits et matériels utilisés .....	50
I.2.Préparation des hydrogels .....	50
I.2.A. Préparation d'hydrogel de chitosane pur .....	50
I.2.B. Préparation d'hydrogel de chitosane /TiO <sub>2</sub> .....	51
II. Techniques de caractérisation.....	51
II.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	51
II.2. Taux de gonflement.....	52
III. Résultats et discussions .....	53
III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	53
III.2. Taux de gonflement.....	55
Conclusion : .....	56

Références bibliographiques .....	57
-----------------------------------	----

## Chapitre II

### Etude de l'élimination du bleu de méthylène

Introduction .....	58
I. L'adsorption .....	60
I.1. Présentation de colorant : BM Adsorbat utilisé .....	60
I.1.1. Etalonnage des solutions .....	60
I.2. Etude de l'élimination du bleu du méthylène par Adsorption sur les gels préparés .....	61
I.2.1. Dispositif Expérimental .....	61
I.2.2. Cinétique d'adsorption .....	62
I.2.2.1. Etude de l'établissement de l'équilibre .....	62
I.2.2.2. Etude comparative de l'élimination du BM par GTiO <sub>2</sub> et GSOX .....	63
I.3. Modélisation des résultats de l'adsorption : .....	65
I.4. Isothermes d'adsorption .....	68
I.4.1. Détermination de type d'isotherme .....	68
I.4.2. Modélisation des isothermes .....	69
II. La photocatalyse .....	72
II .1. Activité photocatalytique sous UV-visible .....	72
II .1.a. Adsorption et la photo dégradation de bleu de méthylène sur TiO <sub>2</sub> .....	72
II .1.b. Adsorption et la photo dégradation de bleu de méthylène sur GSOX .....	73
II .1.c. Adsorption et la photo dégradation de bleu de méthylène sur GTiO <sub>2</sub> .....	74
II .2. Etude comparative de la photocatalyse .....	74
II .2.a. L'étude comparative de photocatalyse des différents échantillons .....	74
II .2.b. L'étude comparative de photocatalyse de différentes concentrations .....	76
Conclusion .....	76
Références bibliographiques .....	78
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>80</b>



# ***INTRODUCTIN GENERALE***

### INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. La contamination des eaux par des polluants est un problème d'actualité. Dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, sur la faune et la flore [1].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [2]. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Parmi les nombreux colorants actuellement en usage à travers le monde, Le bleu de méthyle (BM) est l'un des colorants les plus couramment utilisés pour le bois, la soie et le coton. Ces rejets liquides ont généralement une couleur intense, un pH élevé, une quantité importante des particules en suspension et une forte demande chimique en oxygène. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans les pays du monde. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement [3].

Plusieurs techniques de traitements ont été développés et testés notamment l'osmose inverse, les membranes, la boue activée, la coagulation chimique, les procédés d'oxydation avancée (POA) ; ces procédés faisant intervenir la photocatalyse hétérogène qui ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée par exemple à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme l'adsorption [4]. L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux usées est un traitement alternatif attractif et efficace pour l'élimination des colorants, des odeurs et des polluants organiques. En ayant recours à de nouveaux matériaux tels que les hydrogels qui possèdent un pouvoir de sorption important vis-à-vis des colorants, ces hydrogels sont généralement des matériaux réticulés porteurs de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, amines, hydroxyles, etc.) qui sont donc capables d'absorber de grandes quantités d'eau. L'adsorption s'est avéré une méthode économique pour l'élimination des colorants des eaux usées notamment lorsque les adsorbants utilisés ne sont pas coûteux, l'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Malgré son excellent pouvoir adsorbant, son utilisation est habituellement limitée à cause de son coût élevé. Les



## INTRODUCTION GENERALE

---

recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût utilisant des matériaux naturels tels que les substances chitineuses (chitine et chitosane), en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts, ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respective de l'environnement. Plusieurs travaux ont montré le rôle anti-polluant des produits chitineux [5]. Cependant, La découverte des nanocomposites polymères a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux.

En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dans la préparation de composites inorganique / organique polymère a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de nombreuses applications potentielles dans les secteurs industriels [6].

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile en particulier le bleu de méthyle (BM) par adsorption sur un matériau élaboré à partir de Chitosane.

Pour cette étude, nous adopterons le plan suivant :

Partie théorique : on y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de deux chapitres :

- Le premier traite étude bibliographique sur la pollution hydrique, les colorants et les méthodes de traitement.
- Nous fournissons dans le deuxième chapitre, Revue bibliographique sur les polymères, le chitosane, les hydrogels et les nanocomposites.

Partie expérimentale constituée de deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation des hydrogels.
- Le deuxième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption et photocatalyse sur les matériaux préparés.

Et enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

### Références bibliographiques

- [1] H. Zoughuir HK, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss. Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées. Procédés PdlècMdGd, editor1998.
- [2] A. B. dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite: l'université de Tlemcen; 2011
- [3] Maba B. dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé « Fenton » en utilisant la latérite: Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 44 p. ; 2014.
- [4] Hicham MA. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques Université Ferhat Abbas Setif -1 2018
- [5] HOUARI S. Synthèse et Caractérisation d'hydrogels à base d'ammonium quaternaire de Bromure d'ammonium de N-diméthylododécyl acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique. Application à la sorption de colorants organiques : le rouge de bémacide, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle: Université d'oran 2016.
- [6] IMZI S ZS. Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposite à Matrice Chitosane (CS): Université A.MIRA–BEJAIA 2018.



***PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE***

A decorative red border resembling a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The text is centered within this border.

# ***CHAPITRE I***

***Etude bibliographique sur la  
pollution et les méthodes de  
traitement***

## Introduction

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit la substance la plus présente de la terre, elle n'est constituée qu'à hauteur de 2,53 % d'eau douce, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 de cette eau douce sont en outre immobilisés dans les glaciers et les neiges [1].

De nos jours, Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement. Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études [2] afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux.

Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes.

Dans ce contexte, Une gamme des techniques conventionnelles de traitement pour l'élimination des colorants réactifs sont étudiées, comme la photocatalyse en phase hétérogène fait partie aux procédés d'oxydation avancée qui est une méthode très efficace pour la dégradation des polluants organiques. L'idée est simple mais pouvant concilier les deux procédés phares largement utilisé dans le traitement de l'eau. Cependant, la photocatalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme l'adsorption, qui est une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche.

## **I. La pollution hydrique**

### **I.1. Définition**

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique, et cela lorsque son équilibre est modifié de façon durable par apport en quantité trop importantes de substances plus ou moins toxiques, d'origine naturelle ou issues d'activités humaines. Elle est en grande partie le résultat de rejets volontaires: pesticides ou accidentels: substances rejetées dans les effluents des usines de composés chimiques très variés dans le milieu naturel **(3)**.

### **I.2. La Classification**

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur :

- a) l'origine de la pollution ;
- b) la nature des polluants ;
- c) la nature des nuisances créées : répercussion sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lacs, etc.

Nous retiendrons le premier mode de classification qui nous permettra de distinguer trois types de pollution pour les eaux de surface : pollution d'origine urbaine, pollution d'origine industrielle et pollution d'origine agricole **[3]**.

#### **I.2.1. Pollution d'origine urbaine**

Ces effluents peuvent être de trois sortes :

- a) effluents de ruissellement : ce sont essentiellement les eaux de pluies et de lavage des chaussées.
- b) eaux résiduaires d'origine domestique : ces eaux ont plusieurs composants correspondant à diverses activités vitales.
- c) eaux résiduaires résultant d'activités artisanales ou industrielles : elles sont susceptibles d'apporter : des toxiques ou inhibiteurs de la microflore active en particulier des métaux lourds.

#### **I.2.2. Pollution d'origine industrielle**

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eaux résiduaires très important. Leur composition est extrêmement variable, ces rejets sont chargés en matières solides en suspension et en sels dissous. C'est surtout le cas des résidus d'industries agroalimentaires, industries textiles et industries du bois **[3]**.

### **I.2.3. Pollution d'origine agricole**

Ce type de pollution intéresse les eaux de ruissellement et concerne deux familles de composés :

- a) La pollution par les pesticides : on regroupe sous cette appellation : les herbicides, fongicides, insecticides, etc.
- b) La pollution par les fertilisants : l'utilisation des engrais conduit à l'augmentation des teneurs en nitrates et en phosphates dans les eaux courants et les eaux de nappe[3].

### **I.3. Caractéristiques des eaux usées**

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique. Ce potentiel de pollution généralement exprimés en mg/l, est quantifié et apprécié par une série d'analyses. Certains de ces paramètres sont indicateurs de modifications que cette eau sera susceptible d'apporter aux milieux naturels récepteurs. Ces paramètres résultent de l'introduction dans un milieu des substances conduisant à son altération, se traduisant généralement par des modifications des caractéristiques physico-chimiques du milieu récepteur tels que : la température, le pH, la turbidité... etc. La mesure de ces paramètres se fait au niveau des rejets, à l'entrée et à la sortie des usines de traitement et dans les milieux naturels[3].

#### ***a) La température***

La température est un facteur écologique important des milieux aqueux. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique) [3].

#### ***b) Le potentiel d'Hydrogène (pH)***

Les organismes sont très sensibles aux variations du pH, et un développement correct de la faune et de la flore aquatique n'est possible que si sa valeur est comprise entre 6 et 9[3].

#### ***c) La turbidité***

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées. Elle varie suivant les matières en suspension (MES) présentes dans l'eau[3].

#### ***d) Les matières en suspension (MES)***

Elles représentent, la fraction constituée par l'ensemble des particules, organiques (MVS) ou minérales (MMS), non dissoutes de la pollution. Elles constituent un paramètre important

qui marque bien le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel. Les MES s'expriment par la relation suivante :

$$\text{MES} = 30\% \text{ MMS} + 70\% \text{ MVS}$$

Les matières volatiles en suspension (MVS) représentent la fraction organique de MES et sont obtenues par calcination de ces MES à 525°C pendant 2 heures[3].

***e) La conductivité électrique (CE)***

La conductivité est la propriété que possède une eau à favoriser le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau) [3].

***f) La biodégradabilité***

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les microorganismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux [3].

#### **I.4. L'impact des rejets textiles sur l'environnement**

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [4].



## II. Les colorants

### II.1. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique.

En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires[2].

### II.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines[2]:

#### II.2.a) Origine naturelle :

- **végétale** : safran, curcuma ...
- **animale** : cochenille, pourpre...
- **minérale** : oxyde de fer, graphite ....

#### II.2.b) Origine synthétique :

La classification des colorants synthétiques est donnée par leur structure chimique et leur domaine d'application aux différents substrats (textiles, plastiques, papier, cuir, etc.) [5].

Tandis que la classification des domaines d'application est présentée dans le tableau I-1.

**Tableau I.1:** Classification des colorants synthétiques selon leur domaine d'application [5].

Colorant	Application
Acide	-Polyamide (70% à 75%) -Laine (25% à 30%), soie fibres, acryliques
Mordant	-Laine -Soie
Métallifères	-Fibres polyamides
Directs	-Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton
Basiques (cationiques)	-Fibres : acryliques, polyamides
Au soufre	-Coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie
Dispersés	-Teinture et l'impression des cotons et des fibres cellulosiques polyamides et de polyesters avec des fibres cellulosiques
Réactifs	-Polyesters fibres cellulosiques fibres de polyamides et d'acryliques
Pigments	-Utilisés dans les procédés d'impression

### II.3. Colorant étudié : le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium. Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$ . Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants [6].

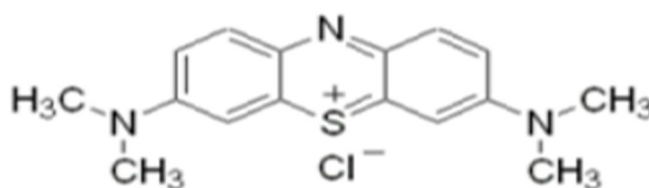


Figure I.1: Structure du colorant bleu de méthylène[6].

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [6].

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phenazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3$
Masse molaire ( $mg.l^{-1}$ )	319,85
Solubilité dans l'eau ( $g.l^{-1}$ ) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pKa	3,8
$\lambda_{max}$ (nm)	665

## **II.4. Traitement des Colorants**

Les teintures se trouvant dans les eaux usées sont habituellement traitées par des moyens physiques ou par des procédés de traitement chimique. Il s'agit notamment de la dégradation photocatalytique, de la floculation combinée à la flottation, de l'électro floculation, de la filtration sur membrane, de l'électrolyse interne, de la coagulation électrocinétique, de l'échange d'ions, de l'irradiation, de la précipitation, d'un traitement biologique ou d'un procédé de traitement par ozonation. Cependant, ces technologies ont généralement quelques inconvénients : elles coûtent plus cher, donnent lieu à des produits de dégradation pouvant être toxiques et irrécupérables. De plus ces technologies ne sont pas adaptables à une large gamme de colorants se trouvant dans les eaux usées. Depuis quelques années, l'adsorption est devenue la technique la plus populaire en raison de son efficacité, de sa simplicité d'utilisation et de son faible besoin en énergie. Ainsi, les matériaux à base de polymères réticulés hydrophiles, tels que les hydrogels, préparés par polymérisation radicalaire ont été utilisés pour l'élimination de colorants cationiques ou anioniques, en raison de leur capacité à gonfler dans une solution aqueuse. En effet, ces hydrogels ont été utilisés pour faire face à l'élimination des colorants ioniques qu'ils peuvent absorber et piéger grâce à la possession de groupes fonctionnels ioniques [7].

### III. L'adsorption

#### III.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide (un fluide en général) est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide. Le phénomène inverse par lequel les molécules de fluide se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule[8].

#### III.2. Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend de la nature de la fixation et des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, les mécanismes de processus d'adsorption peuvent être classés en deux types : la chimisorption et la physisorption[8].

##### III.2.a. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) et résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire [9]. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de 5 à 25 kJ/mol, quant aux forces électrostatiques il s'agit d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées[8]:

- Interaction de type Van Der Waals ;
- Liaisons hydrogène.

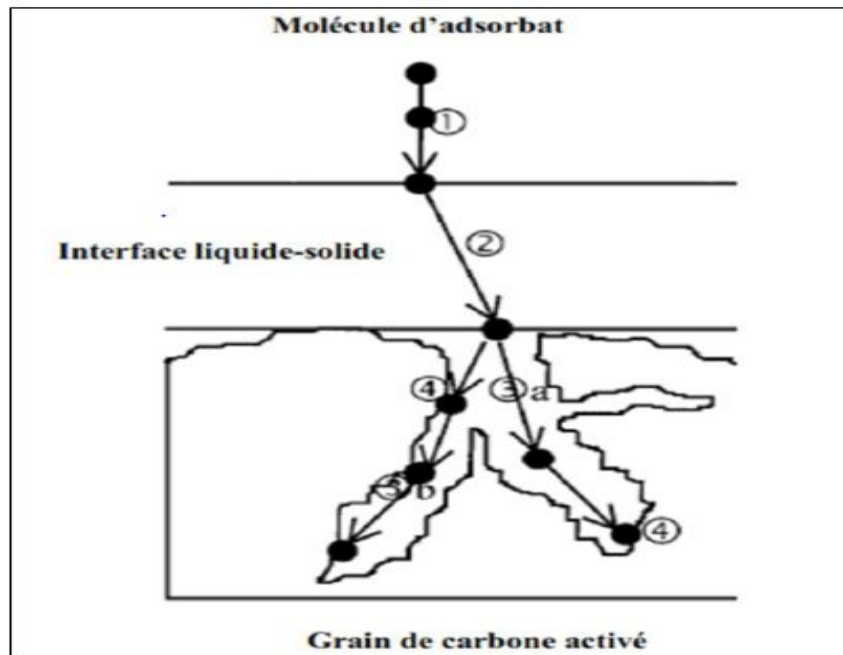
### III.2.b. Adsorption chimique

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. L'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz ou de liquide conduit à la formation de liaisons chimiques, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 KJ/mol. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons [8] :

- 1- Liaisons purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- 2- Liaisons covalentes.

### III.3. Processus d'adsorption

Le processus d'adsorption sur un solide s'effectue en plusieurs étapes successives. La figure I.2 suivante 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 un solide[8].



**Figure I.2 :** Diffusion d'un soluté au cours du processus d'adsorption[8].

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

D'abord on assiste à la diffusion vers la surface de la particule (1) ; puis à la diffusion vers la macroporosité du solide (2). Ensuite, le phénomène de diffusion se poursuit à travers la texture poreuse jusqu'à un site d'adsorption favorable (3a) ; c'est l'étape limitant dans les procédés de traitement de l'eau. À l'issue de cette étape, on aboutit à l'adsorption proprement dite du soluté sur le solide, considérée comme instantanée (4). La diffusion du soluté peut se poursuivre vers des sites d'adsorption plus favorables (3b) [8].

#### **III.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption**

Au regard des nombreux paramètres qui entrent en jeu dans les mécanismes d'adsorption d'espèces neutres ou chargées en solution, il apparaît toujours très difficile de définir le rôle distinct de chacun d'entre eux tant le processus global résulte d'une interaction complexe entre ces différents paramètres. L'efficacité d'un adsorbant à adsorber un soluté (adsorbât) dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on distingue les facteurs liés à [8]

##### **A. Nature de l'adsorbant**

- Surface spécifique ;
- Distribution de la taille des pores ;
- Densité et nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface.

##### **B. Nature de l'adsorbat**

- Masse moléculaire ;
- Polarité ;
- Solubilité ;
- Taille des molécules ;
- Nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

##### **C. Conditions opératoires**

- Concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- Température du milieu réactionnel ;
- Présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption ; (cas des mélanges) ;
- pH du milieu ;
- Temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- Vitesse d'agitation.

### III .5. Isothermes d'adsorption

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide d'« isothermes d'adsorption ». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et adsorbat[10].

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation[10] :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Equation I. 1})$$

**Avec :**

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale en mg/l.

**C<sub>e</sub>**: Concentration du surnageant à l'équilibre en mg/l.

**m**: La masse de l'adsorbant introduite en g.

**V**: Volume total de l'échantillon en L.

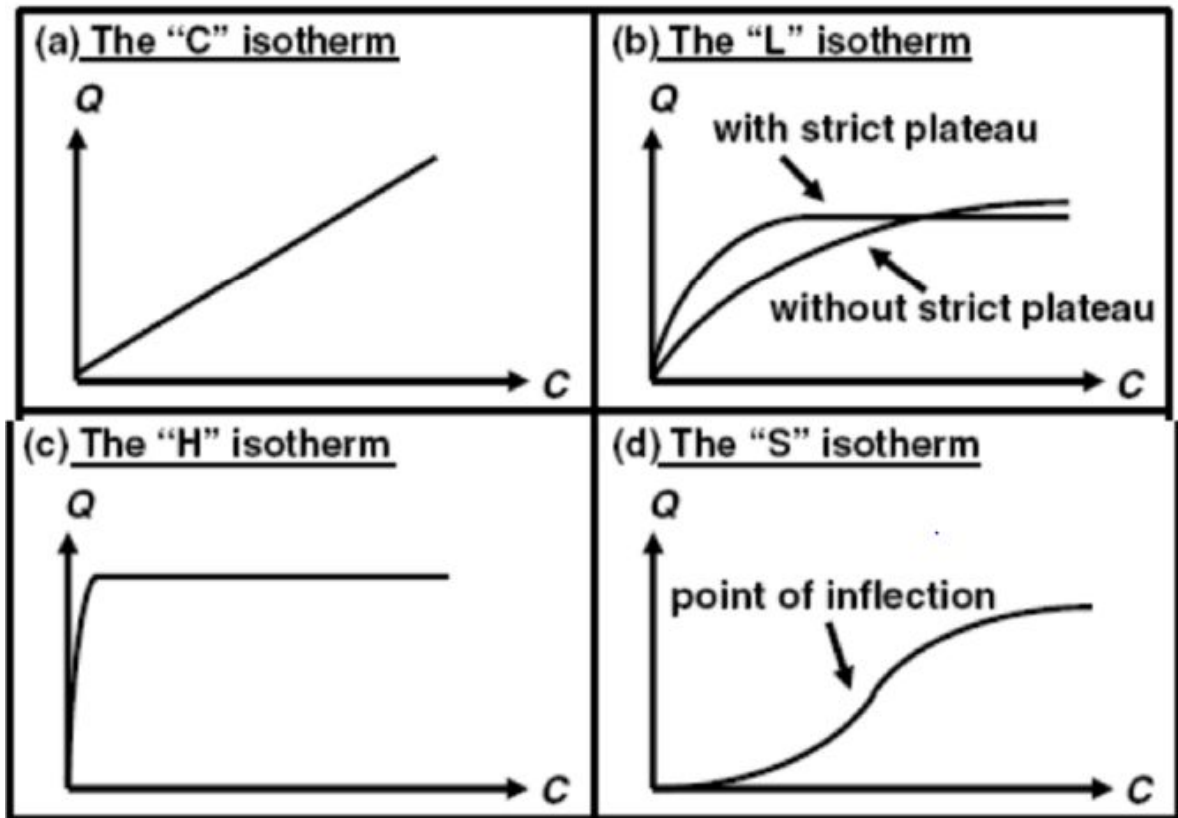
**q<sub>ads</sub>** : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant en mg/g.

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (**q<sub>ads</sub>**) en fonction de (**C<sub>e</sub>**).

#### III.5 .1 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de soluté à solubilité limitée ont été classées par Giles et ses Collaborateurs[8], en quatre principales classes présentées à la figure I.3. Cette classification est basée sur les hypothèses suivantes :

- 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 avec l'augmentation de la quantité adsorbée.
- L'orientation des molécules à la surface joue un rôle. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [9].



**Figure I.3** : Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs[9].

**Classe S** : (Sigmoïde) Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette classe correspond à une orientation verticale de la molécule d'adsorbat par rapport à la surface de l'adsorbant, la classe S témoigne d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption[9].

**Classe L** : (Langmuir) sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, donc il y a une forte affinité adsorbat/adsorbant, le soluté peut s'adsorber verticalement ou horizontalement à la surface de l'adsorbant. Cette classe est spécifique d'un processus de chimisorption dont l'isotherme peut être modélisée par le modèle de Langmuir[9].

**Classe H** : (Haute affinité) C'est le cas extrême d'isotherme type L, La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle indique une très grande affinité entre l'adsorbat et adsorbant. Elle résulte d'une chimisorption, et dans certains cas d'échange d'ions [9].

**Classe C** : (partition constante) Elle est sous forme d'une ligne droite, l'adsorption est proportionnelle à la concentration, il s'agit d'un processus de physisorption[9].



### III.5.2. Modélisation de l'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus adaptés sont ceux de Langmuir et de Freundlich[9].

#### a. Modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [9].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- les sites d'adsorption sont énergiquement équivalents ;
- chaque site peut contenir une seule molécule ;
- L'adsorption se produit en monocouche.

La relation de l'isotherme de Langmuir est formulée par l'équation suivante[9] :

$$C_e/Q_e = 1/ K_L Q_m + C_e/ Q_m \quad \text{(Equation I. 2)}$$

Où :

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

$Q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$Q_m$  : Capacité maximum d'adsorption (mg/g).

$K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

#### b. Modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich suppose qu'il existe des interactions entre les molécules adsorbées et une hétérogénéité de surface (les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents).

L'équation empirique de Freundlich est la suivant [9]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(Equation I. 3)}$$

La forme linéaire de cette équation est[9]:

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad \text{(Equation I.4)}$$

**Avec :**

$Q_e$  : Capacité d'adsorption (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant en solution ;

$K_F$  : Constante qui caractérise le pouvoir adsorbant du support ;

$1/n$  : est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de la droite.

Selon les valeurs de  $1/n$ , on distingue :

$1/n=1$  : l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$  : l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$  : l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$  : l'isotherme est de type H

### III.6. Cinétique d'Adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant) [10].

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation [10] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (\text{Equation I. 5})$$

**Avec :**

$C_t$  : Concentration du surnageant à l'instant t en mg/l.

$q_t$  : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Le taux de fixation (adsorption) de l'adsorbat sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante [10]:

$$P\% = (C_0 - C_t) * 100 / C_0 \quad (\text{Equation I. 6})$$

$P\%$  : Le taux de fixation de l'adsorbat sur le matériau.

$C_0$  : Concentration initiale.

$C_t$  : Concentration d'adsorbat après fixation au temps t.

### a. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO)

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equation I. 7})$$

Où

$k_1$  : constante de vitesse (min<sup>-1</sup>).

$q_e$  : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

$t$  : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equation I. 8})$$

La valeur de  $k_1$  est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ .

### b. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. Ho et al (1999) recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.

- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equation I. 9})$$

Où

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g).

$t$  : Temps de contact (min).

$k_2$  : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equation I. 10})$$

Lorsqu'on trace  $\frac{t}{q_t} = f(t)$ , on trouve une droite de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$

### III.7. Couplage adsorption/ photocatalyse

La plupart des études de couplage adsorption/ photocatalyse, portent sur les modes de fabrication de nouveaux matériaux composites : adsorbant- TiO<sub>2</sub>. Plusieurs types d'absorbants peuvent être utilisés : silice, alumine, zéolithe<sup>124</sup> et surtout le charbon actif (CA).

La photocatalyse est une nouvelle méthode capable d'éliminer plusieurs composés organiques récalcitrants. Toutefois, bien que la photocatalyse se soit avérée être suffisante pour la destruction d'une grande variété de composés, dans certains cas, la minéralisation complète est difficile à atteindre. Dans certains cas, elle peut être complétée par des méthodes classiques (adsorption, filtration, floculation, traitement biologique, traitement physique ou chimique), ou d'autres méthodes d'oxydation avancées (Fenton, sonolyse, peroxyde, ozone). Dans ces combinaisons, un effet de synergie est généralement observé. La photocatalyse combinée à un autre type de traitement pourrait améliorer l'efficacité des traitements des eaux[11].

## IV. La photocatalyse

### IV.1. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse représente de nos jours une solution immergent aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Ce procédé de dégradation a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (par exemple : solvants, pesticides) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou COV) [12].

### IV.2. Photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique les photos réactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo-excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée. La photo-excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagi avec une molécule adsorbée, on part de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice[12].

#### IV.2.a) Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se résorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

#### 1) Transfert des réactifs vers la surface du solide

La diffusion, processus physique, tend égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux  $J_i$  (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration  $C_i$  de

cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz[12].

### **2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur**

L'adsorption se traduit par des ruptures des liaisons intermoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique[12].

### **3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface**

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation[12].

### **4) Désorption des produits de la surface catalytique**

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

### **5) Transfert des produits quittant le catalyseur**

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres de :

- Bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- Identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- Etablir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique[12].

### **IV.2.b) Principe de la photocatalyse hétérogène**

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi-conducteur et d'une radiation lumineuse (le plus souvent ultraviolet) d'énergie supérieur à la bande interdite du semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  ... que l'on introduit sous la forme de grains solides de faibles dimensions. L'excitation photonique de  $\text{TiO}_2$  revient à créer des paires d'électron-trou positif, c'est-à-dire un système oxydoréduction, en faisant passer les

électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite. Les électrons ou les trous ainsi créés peuvent réagir avec les groupes superficiels ou les espèces adsorbées (ions, molécules...).

- La première étape après l'absorption d'un photon est donc la promotion d'un électron à la bande de conduction ( $e^-_{BC}$ ) et la création d'un trou positif  $h^+_{BV}$  [12].

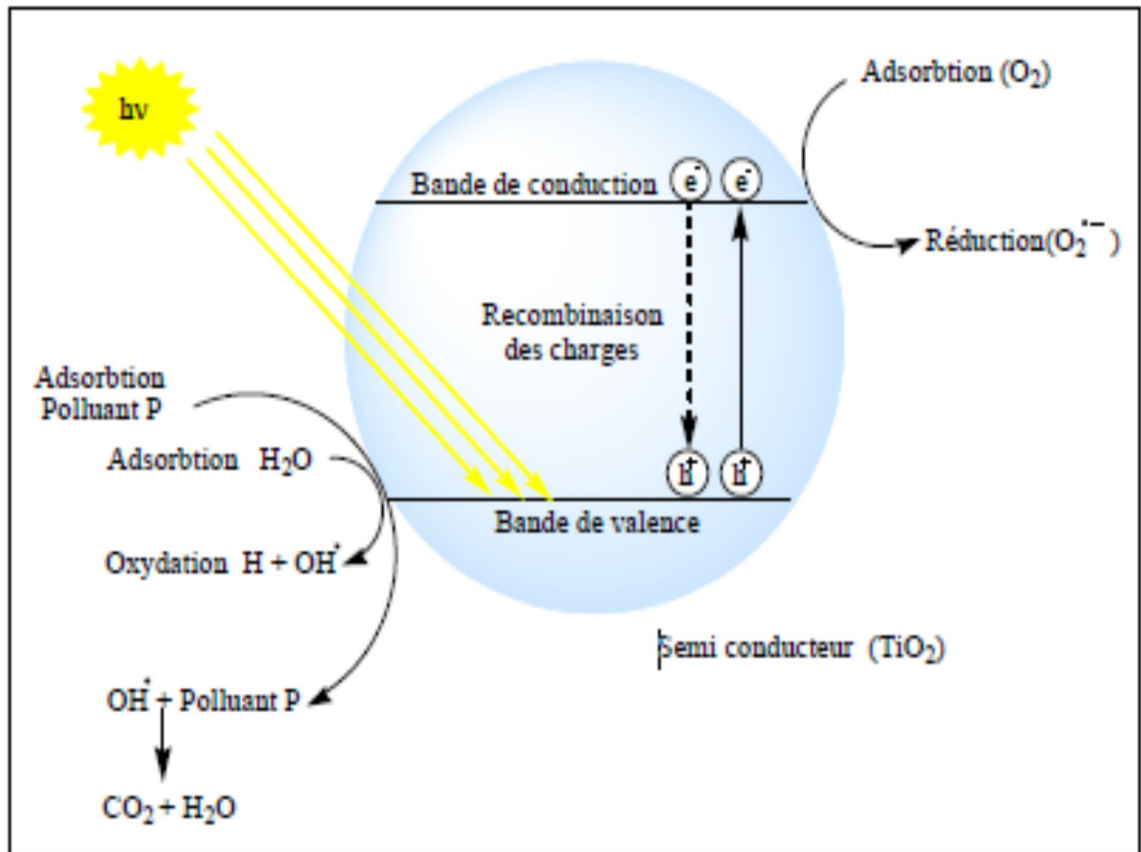
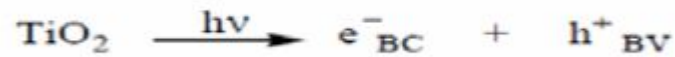


Figure I.4 : Mécanisme de dégradation photocatalytique[12].

#### IV.2.c) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer[12]:

- ✓ la présence des accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , ...),
- ✓ le pH de la solution aqueuse,
- ✓ la concentration en catalyseur,
- ✓ la concentration initiale en polluant,
- ✓ le flux lumineux,
- ✓ la température,
- ✓ la présence d'ions en solution.

**IV.2.d) Avantages de la photocatalyse hétérogène**

L'application de la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages dans le domaine de traitement des eaux et de l'air [12] :

- ✓ Pas d'additif chimique.
- ✓ Pas de résidus polluants.
- ✓  $\text{TiO}_2$  est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique.
- ✓ Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température ambiante.
- ✓ Effet bactéricide fort.

**Conclusion**

Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. L'Algérie ne peut plus se permettre de tourner le dos à la possibilité de réutiliser les énormes quantités d'eaux usées rejetées dans la nature ou à la mer. L'effet des polluants organiques et inorganiques sur l'environnement et leur impact écologique est devenu de plus en plus néfaste et ce qui conduit au développement d'autres techniques de traitement des eaux plus efficaces telles que Le Couplage adsorption / photocatalyse.



### Références bibliographiques

- [1] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus». Ecole nationale polytechnique-ENP-10 avenue Hassan Badi, El-Harrach–Alger. 2007.
- [2] BENAÏSSA A. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. 2012.
- [3] Arroussi A. Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymere et leurs applications dans l'environnement 2014.
- [4] BENGRINE A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. 2011.
- [5] Atout H. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée: Synthèse des matériaux photocatalytiques 2018.
- [6] AMBOUCKOU LGK. etude de la decoloration du bleu de methylene en milieu aqueux: université Badji Mokhtar-Annaba; 2018.
- [7] Houari S. Synthèse et Caractérisation d'hydrogels à base d'ammonium quaternaire de Bromure d'ammonium de N-diméthylododécyl acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique. Application à la sorption de colorants organiques : le rouge de bémacide, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle université d'oran 1 Ahmed Ben Bella; 2016.
- [8] Benmakhlouf T, Bouiche M, Benkhodj-Graba Z. Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie): Université Abderrahmane Mira-Bejaia; 2015.
- [9] Yahiaoui Y, Idir F, Senhadji O. Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée: Université Abderrahmane Mira; 2017.
- [10] Derafa G. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques 2018.
- [11] Atheba GP. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé: Université Paul Verlaine-Metz; 2009.
- [12] Boubegra N. Dégradation photocatalytique d'un micro-polluant par le dioxyde de titane. 2017.

A decorative border in a dark red color, resembling a scroll. It features rounded corners and a vertical strip on the left side. At the top-left and top-right corners, there are circular elements that look like the ends of rolled-up scrolls, with a light gray fill and a dark red outline.

## ***CHAPITRE II***

***Revue bibliographique sur les  
polymères / les nanocomposites***

### Introduction

Comme début à notre étude sur les polymères, nous avons jugé utile de donner un aperçu sur les polymères. Dans ce chapitre nous avons présenté la définition, les méthodes de synthèse et la Classification des polymères organiques.

Nous allons également présenter la famille des polysaccharides tels que le chitosane, issus des produits marins. Ce dernier constitue une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car il possède des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, textile, l'agriculture et pharmaceutique, cosmétique, biomédical, et traitement des eaux[1].

Outre notre étude sur les polymères nous donnerons un aperçu sur les hydrogels qui constituent une classe particulière de polymères dont l'une des propriétés essentielles est leur capacité à absorber une grande quantité d'eau. De plus, l'intérêt de ces nouveaux matériaux réside dans la combinaison, à la fois, des propriétés des liquides et des solides qui sont caractéristiques des matériaux viscoélastiques. Les hydrogels, qui constituent une catégorie, à part entière, de matériaux macromoléculaires, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques au cours de ces vingt dernières années. En effet, ils sont à la base d'un grand nombre d'applications dans des domaines technologiques divers : dans le domaine des polymères vecteurs pour « la libération contrôlée » de médicaments, dans la biotechnologie des hydrogels bactéricides, dans les techniques de traitement des eaux polluées par la présence de colorants[2].

A la fin de ce chapitre le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multiphasé ou au moins l'une des phases constitutives à une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités ainsi que la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui s'avère impossible avec des matériaux traditionnels [3].

## I. Les polymères

### I.1. Définition

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive et encore appelée unité de répétition ou monomère, comportant un groupe d'atomes. Les monomères sont liés par des liaisons covalentes. Un polymère peut être schématisé par l'enchaînement covalent suivant, dénommé chaîne macromoléculaire :



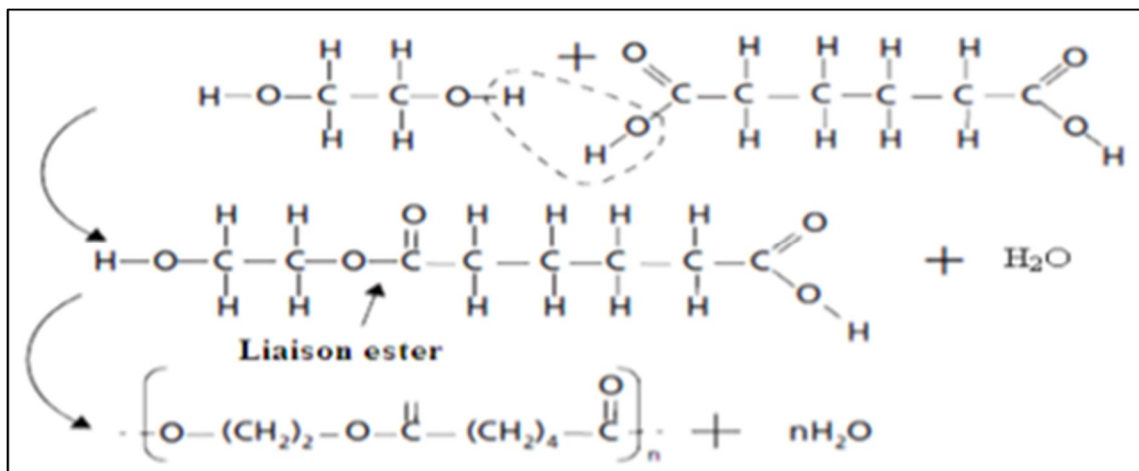
Où -A- représente l'unité constitutive.

### I.2. Les méthodes de synthèse de polymères

Les polymères synthétisés sont préparés à partir de molécules de faible masse moléculaire par deux grands procédés : la polycondensation (ou polymérisation par étapes) et la polymérisation en chaîne[4].

#### I.2.1. Polycondensation

Cette réaction fait intervenir un très grand nombre de fois deux monomères de nature identique, ou de nature différente. Cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats. Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels[4].



**Figure II.1:** Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol  $C_2H_4(OH)_2$  et d'acide adipique  $C_6H_8(OOH)_2$  avec formation d'eau[5].

#### I.2.2. Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Si on appelle,  $M_n^*$  une chaîne comportant  $n$  unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :  $M_n^* + M \rightarrow M_{n+1}^*$

Le signe étoile indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, causant ainsi une augmentation de la taille de la chaîne. On rappelle que l'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif[4].

### Les réactions en chaîne se font en 3 étapes

- L'initiation (ou amorçage).
- La propagation (ou croissance).
- La terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives, On classe la polymérisation en chaîne dans l'un des deux groupes suivants :

- La polymérisation radicalaire.
- La polymérisation ionique

#### I.2.2.A. Polymérisation radicalaire

La littérature est particulièrement abondante sur la polymérisation radicalaire. Sa facilité de mise en œuvre et ses attraits économiques lui ont conféré une importance particulière dans l'industrie. Les réactions de polymérisation radicalaire font intervenir des centres actifs  $R^*$  (radicaux) très réactifs. Ces centres actifs additionnent en un laps de temps très court (généralement inférieur à la seconde) un grand nombre de monomères ( $10^3$  à  $10^5$  molécules par seconde). La figure II-2 montre un schéma explicatif d'une réaction en chaîne[4].

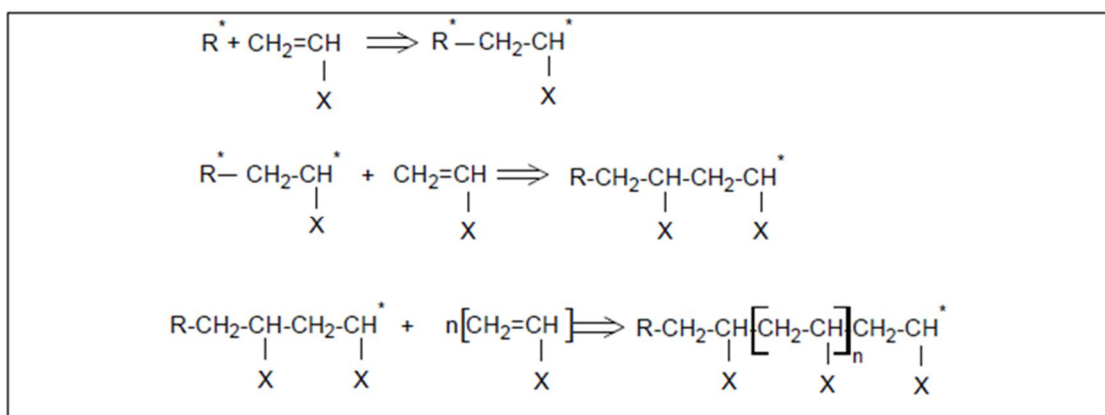


Figure II.2 : Schéma d'une réaction de Polymérisation radicalaire[4].

#### I.2.2.B. La polymérisation ionique

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique[4].

### I.3. Classification des polymères organiques

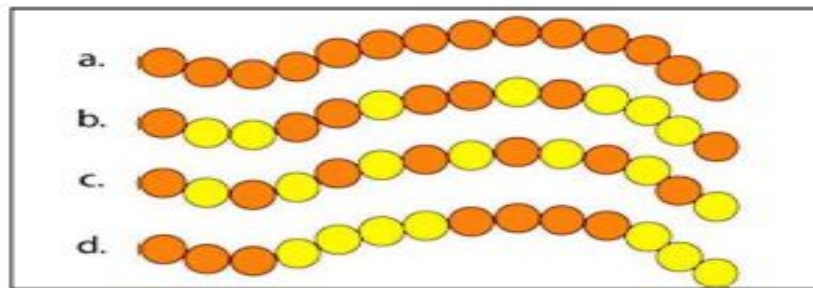
Il existe plusieurs critères [6] permettant de classer les macromolécules tels que :

#### ❖ Selon leur structure

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés[7].

#### ➤ Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

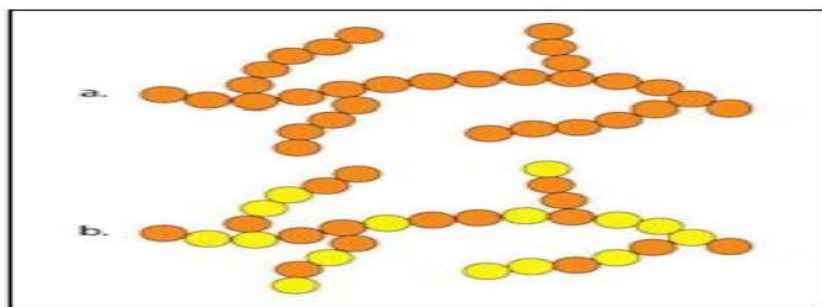
En plus des liaisons covalentes, les chaînes de monomères sont aussi reliées entre eux par des ponts hydrogènes ou des liaisons de Van der Waals. Ces liaisons secondaires assurent la stabilité du polymère et lui confèrent une certaine rigidité. La figure II.3 donne différents exemples de polymères linéaires [8]. Il faut souligner que l'appellation « polymère linéaire » ne signifie pas que les groupes unitaires de la chaîne soient alignés, en effet, ils peuvent être: en zig-zig, en hélice simple ou double ou bien en pelote.



**Figure II.3:** a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé[8].

#### ➤ Les polymères ramifiés (ou bidimensionnels)

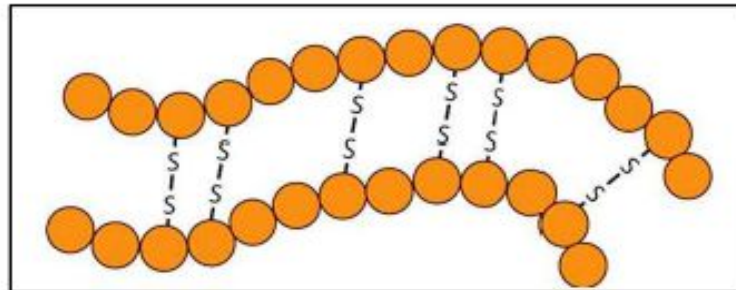
Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure II.4) [8].



**Figure II.4 :** Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [8].

➤ **Les polymères réticulés (ou tridimensionnels)**

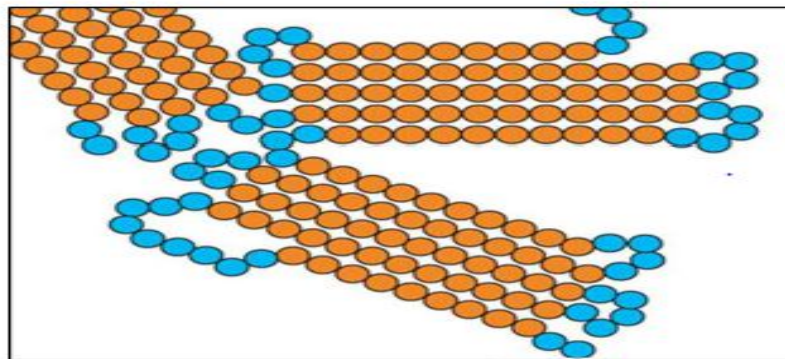
La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace, au cours d'une polymérisation de polymères linéaires, qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (la figure II.5) [8].



**Figure II.5 :** Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes [8].

➤ **Polymères amorphes et polymères cristallisés**

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent coexister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline comme le montre la figure II.6 [8].



**Figure II.6 :** Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [8].

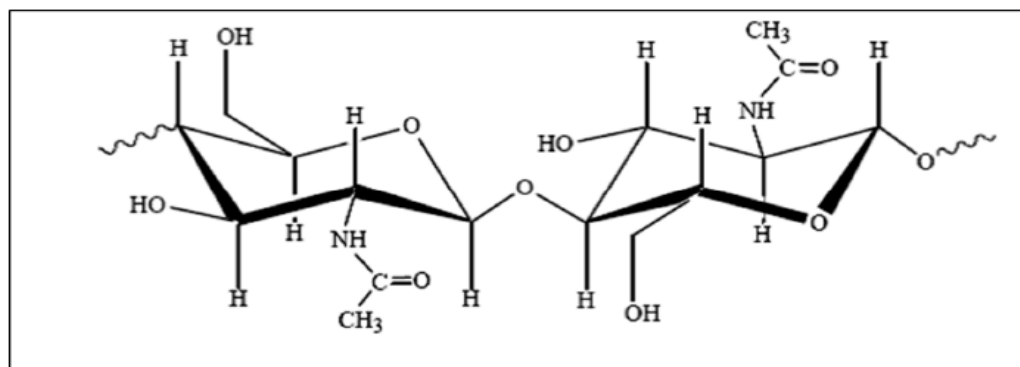
❖ **L'origine des polymères**

- Naturels : Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, chitine, chitosane, etc.)
- Artificiels : Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose.
- Synthétiques : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature[5].

## II. Le chitosane

### II.1. Définition et structure

La découverte de la chitine date du 18<sup>ème</sup> siècle, mais ce n'est que dans les années 70 que ce produit suscite un réel intérêt. C'est un polymère naturel le plus répandu sur terre après la cellulose. Il s'agit d'un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétylglucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques de type  $\beta$  (1-4). Ce polymère possède une structure cristalline et constitue un réseau de fibres organisées[9].



**Figure II.7:** Structure chimique de la chitine[9].

La chitine est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des crustacés. Elle est présente également dans l'exosquelette des insectes, dans le règne végétal de la paroi la plus part des champignons et certaines algues Chlorophycées (levures et bactéries). Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans certains champignons, les zygomycètes et dans la paroi abdominale des reines de termites. Il est généralement obtenu par désacétylation chimique en milieu alcaline ou enzymatique de la chitine. Cette dernière subit une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une dépolymérisation par la soude ou la potasse et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant [9].

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_6$  respectivement (Figure II.8). Grâce à ses groupements amines libres ce composé possède des propriétés très intéressantes. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement.

Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-Dglucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Dans le cas du chitosane, le DD est supérieur à 60% pour les produits commerciaux [10].



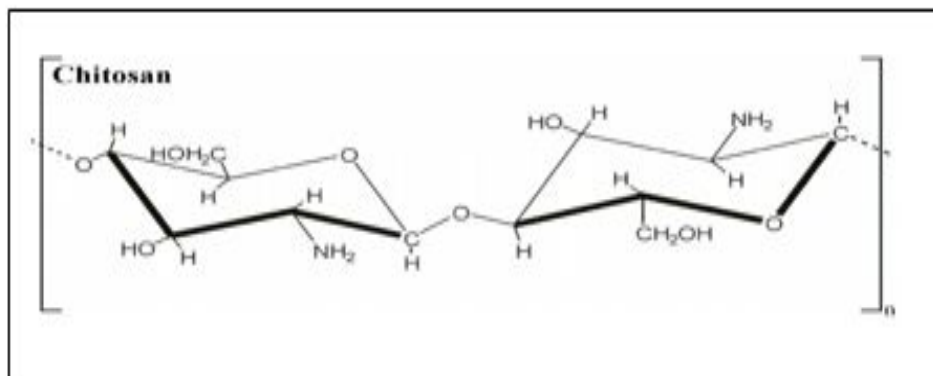


Figure II.8 : Structure de chitosan[11]e.

## II.2. Propriétés physico-chimiques de chitosane

### II.2.1. Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés de diffusion. La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline[12].

### II.2.2. Masse moléculaire

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques [10].

### II.2.3. Solubilité

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire[12]e.

### II.2.4. La viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la viscosité dépend, non seulement du DD, mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte. La viscosité augmente également avec le DD. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente [10].

### II.3. Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau qui peut être modifié de manière relativement facile par voie physique ou par voie chimique[1].

#### II.3.1. Modifications physiques

La solubilité du chitosane en milieu acide permet de décliner le chitosane sous différentes formes. Le chitosane est mis en solution d'acide acétique avant d'être extrudé dans un fluide (air, gaz, solution...) au travers d'une aiguille à débit relativement lent pour préparer des billes hydrogel ou au travers d'une filière à débit plus élevé pour préparer des fibres. Dans le cas de la préparation des membranes la solution de chitosane est étendue sur une surface lisse. L'étape de neutralisation est une étape commune à tous les conditionnements. Dans le cas des billes du chitosane, les dimensions obtenues vont généralement de quelques centaines de microns à quelques millimètre[1].

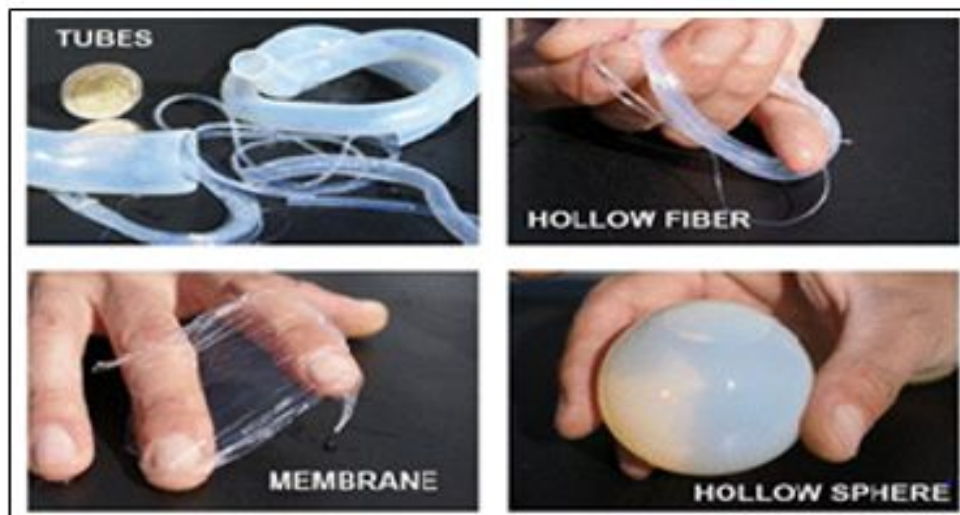


Figure II. 9 : Différentes formes de chitosane [1].

#### II.3.2. Modifications chimiques

La modification chimique du chitosane peut répondre à différents objectifs :

- Renforcement de la stabilité du chitosane.
- Augmentation des capacités de fixation
- Amélioration de la sélectivité de fixation [1].

#### II.4. Applications de chitosane

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...) [12]. Dans le tableau II.1 sont consignées quelques propriétés du chitosane, selon les différents domaines d'application.

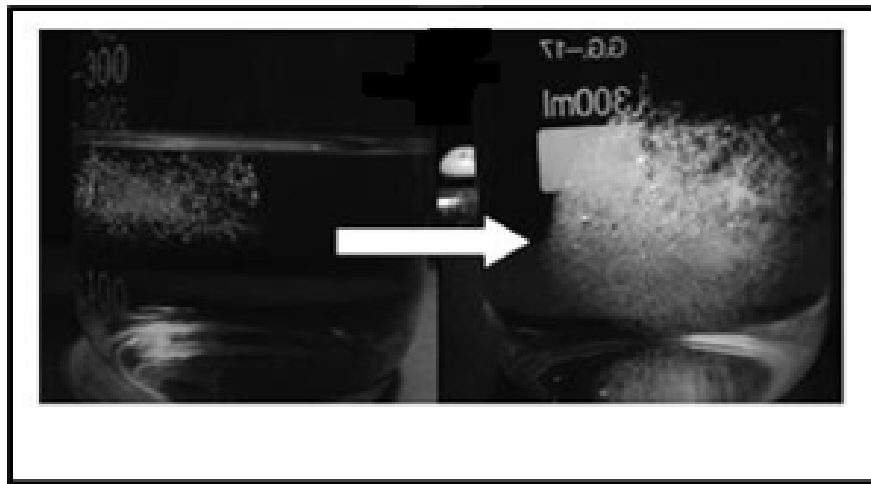
**Tableau II.1** : Différentes application du chitosane [12].

<b>Domaine d'exploitation</b>	<b>Applications</b>
Potentiel biomédical	Structure chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles
Agriculture	Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourd, colorants...) Diminution de turbidité
Alimentaire	Agent de conservation Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants
Biopharmaceutique	Anticoagulants Bactériostatiques Immunostimulants

### III. Les hydrogels

#### III.1. Définition

Le terme « hydrogel » est composé du préfixe « hydro » qui signifie « eau » et du suffixe gel. Nous pouvons donc dégager une première définition qui indiquerait que les hydrogels sont des gels à base d'eau[13]. Dans leurs structures, les hydrogels incluent, soit des homopolymères, soit des copolymères ou des réseaux de copolymères de molécules hydrophiles ayant la propriété d'absorber une grande quantité d'eau, de solvant organique, ou de fluide biologique sans se dissoudre mais en subissant un gonflement (figure II.11) [2].



**Figure II.10** : Gonflement d'un hydrogel dans une solution[2].

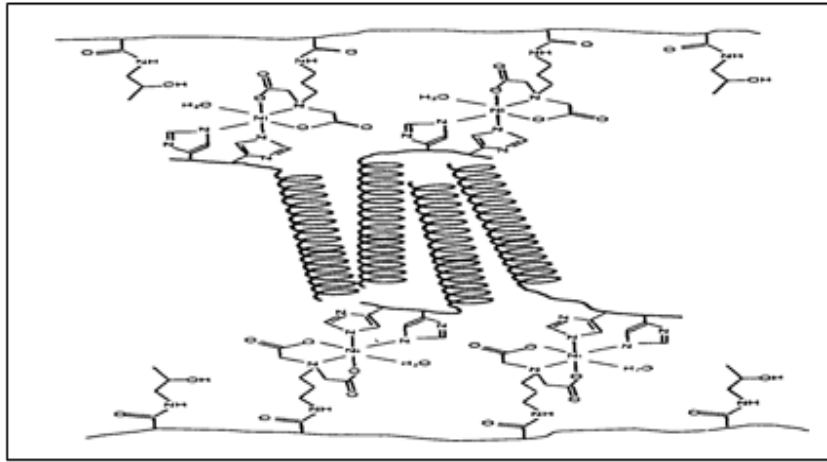
Quand l'hydrogel est immergé dans un solvant compatible thermodynamiquement, le solvant diffuse dans l'hydrogel, et provoque une extension des chaînes considérable. Ainsi la diffusion du solvant provoque un gonflement du réseau certain jusqu'à un volume d'expansion qui peut être considérable. Cette expansion ou gonflement du réseau peut être exprimée par le taux de gonflement en volume ou en poids, le taux de gonflement en poids d'un hydrogel est déterminé selon l'équation [14]:

$$\text{Taux de gonflement (TG)} = \frac{m_{hg}}{m_{hs}}$$

$m_{hg}$ : Masse de l'hydrogel obtenu à l'état gonflé dans l'eau distillée. ( $m_t - m_i$ )

$m_{hs}$ : Masse de hydrogel obtenu à l'état sec. ( $m_i$ )

Un hydrogel super-absorbent est défini comme un matériau qui subit un gonflement qui affecte plus de 95% de sa structure. La capacité d'un hydrogel gonfler dans l'eau dépend en premier du type de polymère et du degré de réticulation [15] (figure II.11).



**Figure II.11:** Hydrogel super absorbent[12] .

### III.2. Classifications des hydrogels

La structure d'un hydrogel dépend de son mode de préparation. La formation d'un hydrogel peut résulter soit d'une réticulation physique soit à une réticulation chimique[14].

### III.3. Synthèses des hydrogels

#### III.3.1. Synthèse des hydrogels chimiques

Différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse des hydrogels réticulés chimiquement[16].

##### III.3.1.A. Réticulation par polymérisation radicalaire

Les hydrogels réticulés chimiquement peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire des monomères vinyliques ou l'addition à un macro-monomère en présence d'agent réticulant multifonctionnel ou un réticulât des réactants multifonctionnels (figure II.12) [17].

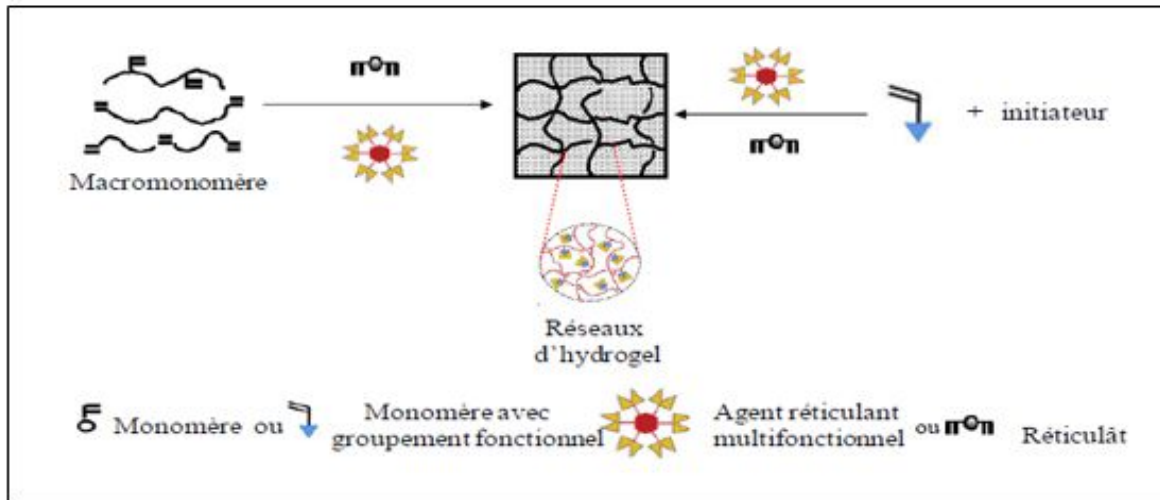


Figure II.12 : Synthèse des hydrogels par polymérisation radicalaire[17].

Un exemple concerne la réticulation d'acide acrylique avec bis-acrylamide méthylène par voie radicalaire[18] est représenté sur la figure II.13.

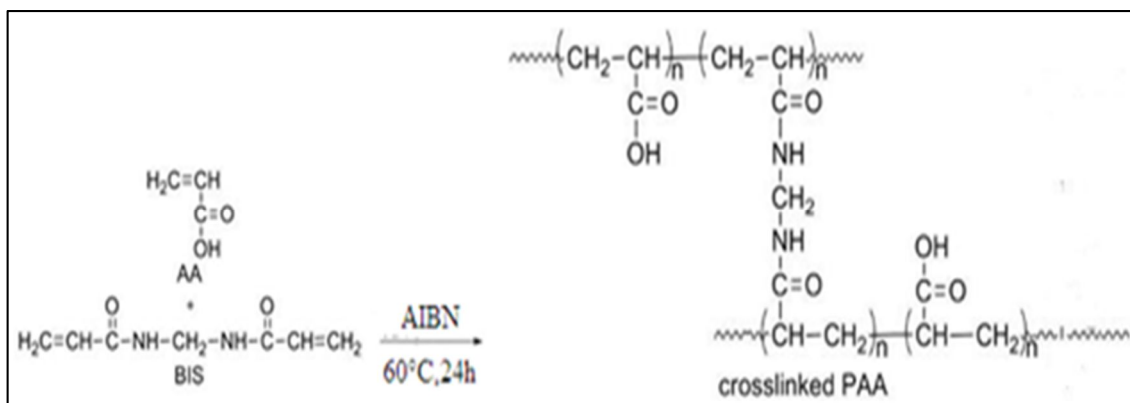
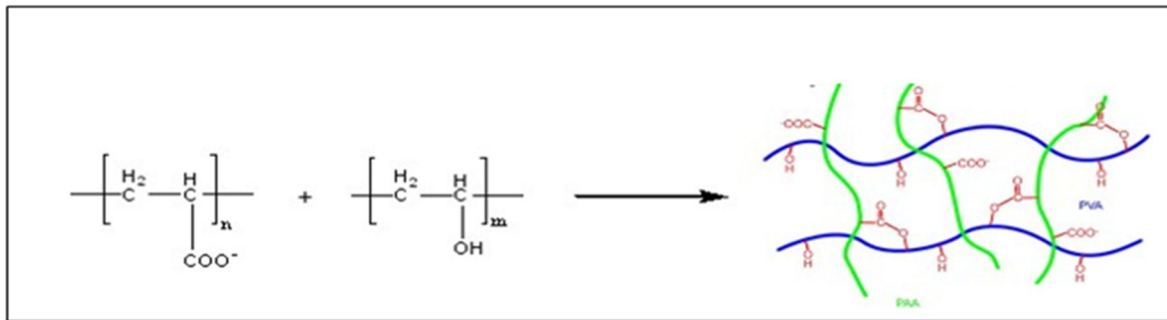


Figure II.13: Synthèse des hydrogels par réticulation chimique[18].

### III.3.1.B. Réticulation par réaction de polycondensation

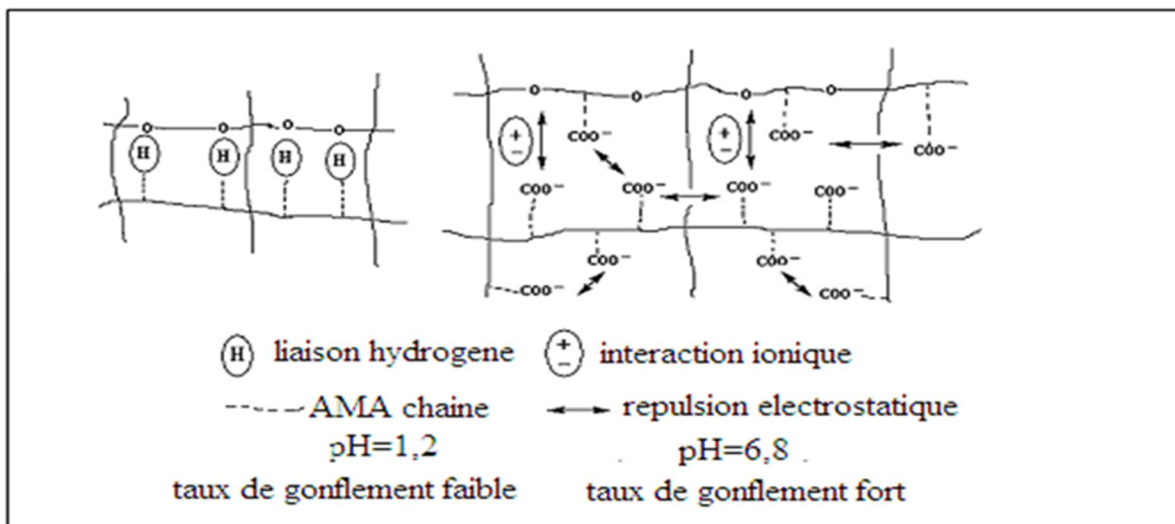
La réticulation chimique peut aussi avoir lieu par interaction entre les groupements fonctionnels des polymères, par variation du pH ou de la force ionique, l'utilisation de polyvinyle alcool avec polyacide acrylique par variation de pH il se forme un réseau tridimensionnel de chaînes réticulées chimiquement entre elles II.14 [19].



**Figure II.14:** Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation[19].

### III.3.2. Synthèse des hydrogels physiques

Les hydrogels physiques résultent de l'enchevêtrement de chaînes macromoléculaires en solution, formant des zones de jonctions réversibles. Généralement, il s'agit d'hydrogels dans lesquels les chaînes macromoléculaires sont réticulées entre elles par l'intermédiaire d'interactions ionique, de liaisons hydrogène. Les hydrogels physiques peuvent se former par interaction ionique d'acide méthacrylique entre elles. A bas pH il se forme un complexe inter-polymère due aux liaisons hydrogène et à pH élevé[14], le groupement carboxyle l'exemple dans la figures II.15.



**Figure II .15:** Formation d'hydrogel par des interactions physique[20].

Des hydrogels physiques a base de polysaccharides resultant également par des interactions hydrophobiques (figure II.16) [14].

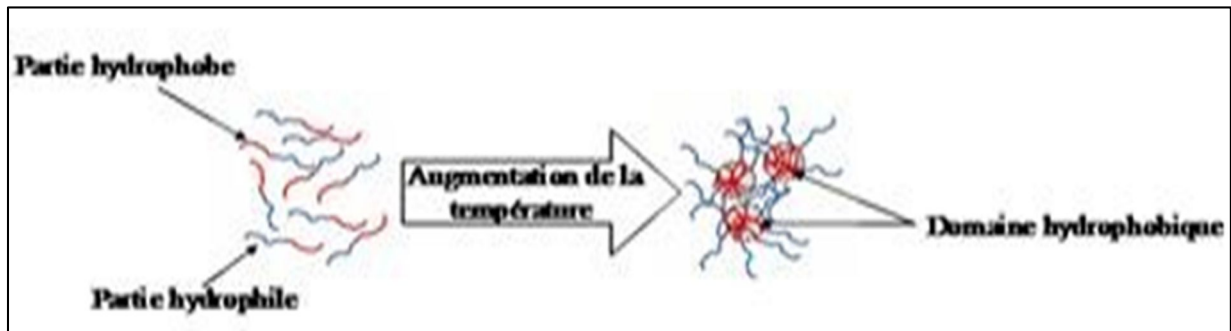


Figure II.16 : Méthode de synthèse des hydrogels par interaction hydrophobiques [21].

### III.4. Propriétés et applications

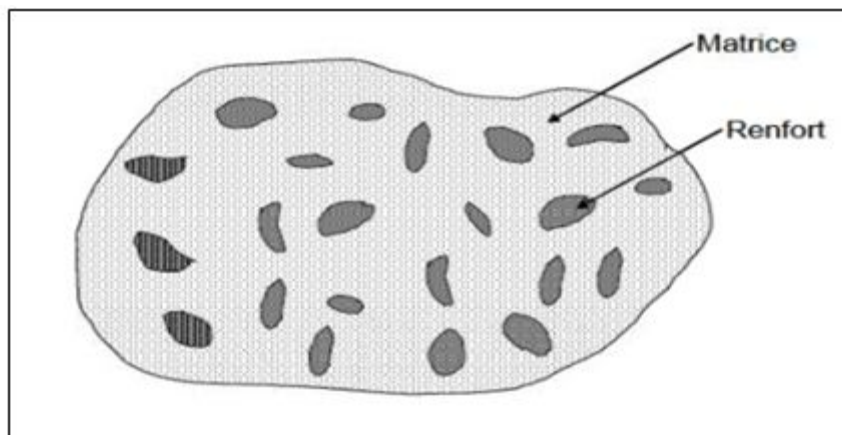
Les propriétés des hydrogels dépendent en grande majorité de leur teneur en eau, mais aussi de leur procédé d'élaboration et des facteurs environnementaux mis en jeu durant le processus d'élaboration dans le cas des gels physiques. Néanmoins certaines propriétés sont générales aux hydrogels, notamment leur élasticité issue de la rigidité partielle et leur non toxicité, ce qui en fait des outils particulièrement indiqués dans la recherche de traitements médicaux. Les applications dépendent elles-mêmes du mode des propriétés des hydrogels[13]



## IV. Nanocomposites

### IV. 1. Introduction

Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues, appelées renforts réparties dans une phase continue appelée matrice[22].



**Figure II.17** : Représentation schématique d'un matériau composite[23].

Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement des performances de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'applications comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, et l'électronique (composants électrique, circuit électriques) ainsi que le domaine microbiologique[24].

Un nanocomposite est défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre (1-100 nm) [25].

### IV. 2. Classification des nanocomposites selon la nature de la matrice

On peut appliquer la classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre décroissant de la température d'utilisation[26].

- nanocomposites à matrice céramique (1000°C).
- nanocomposites à matrice métallique (600 °C).
- nanocomposites à matrice organique ou polymérique (200 à 300 °C).

Dans cette étude, nous nous intéressons aux matériaux nanocomposites à matrice organique ou polymérique.

### IV.3. Nanocomposites à base de chitosane

Ces dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à l'évaluation des bio-nanocomposites les plus étudiés pour l'application d'emballage sont l'amidon et les dérivés cellulosiques, le polyhydroxybutyrate (PHB), le poly (butylène succinate) (PBS), l'acide polylactique (PLA) et le poly-caprolactone (PCL). De même, l'ajout de nanoparticules de silicates stratifiés (par exemple, la montmorillonite de sodium) au chitosane a été envisagé pour améliorer ses propriétés d'utilisation finales [27].

### IV.4. Classification des nanocomposites selon la nature de renfort

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux Composites leurs caractéristiques mécaniques. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines des propriétés physiques [28].

Mais également d'autres propriétés comme dans le cas qui va nous intéresser à savoir les propriétés d'adsorption des polluants textiles.

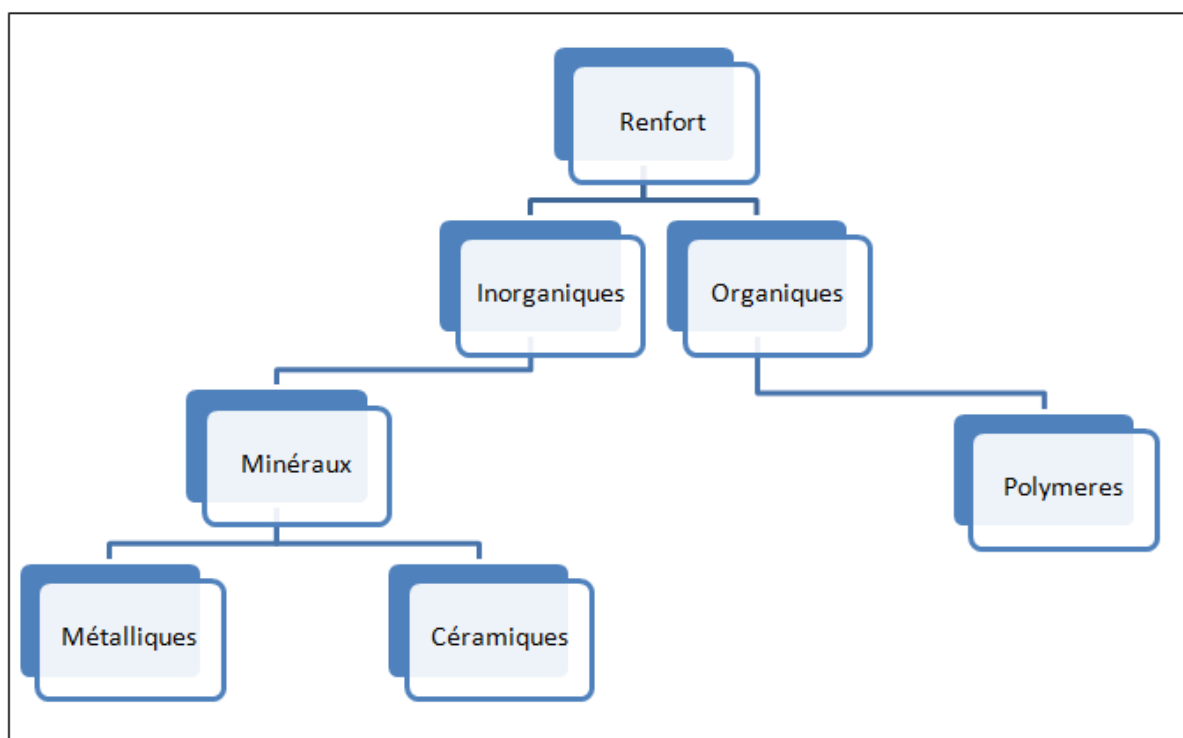


Figure II.18 : principaux matériaux de renfort[28]

Dans cette étude, nous nous intéressons aux matériaux nanocomposites à renfort métallique

#### IV. 5. Elaboration des nanocomposites à matrice polymérique

La préparation des nanocomposites est d'une importance considérable pour les propriétés visées ; parmi lesquelles on distingue la préparation à l'état fondu qui repose sur le mélange de la matrice polymérique à l'état fondu avec les charges [29], en solution dont le principe repose sur la possibilité de disperser le renfort dans un solvant dans lequel le polymère est soluble [30].

##### ➤ Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à synthétiser des nanocomposites par polymérisation du monomère après dispersion des charges dans celui-ci. Exemple d'une étude précédente qui on utilisé de l'aniline comme monomère (matrice) et l'oxyde de zinc comme charge (renfort). Cette méthode est communément considérée comme conduisant à des nanocomposites de qualité plus contrôlée(Figure II.19) [31].

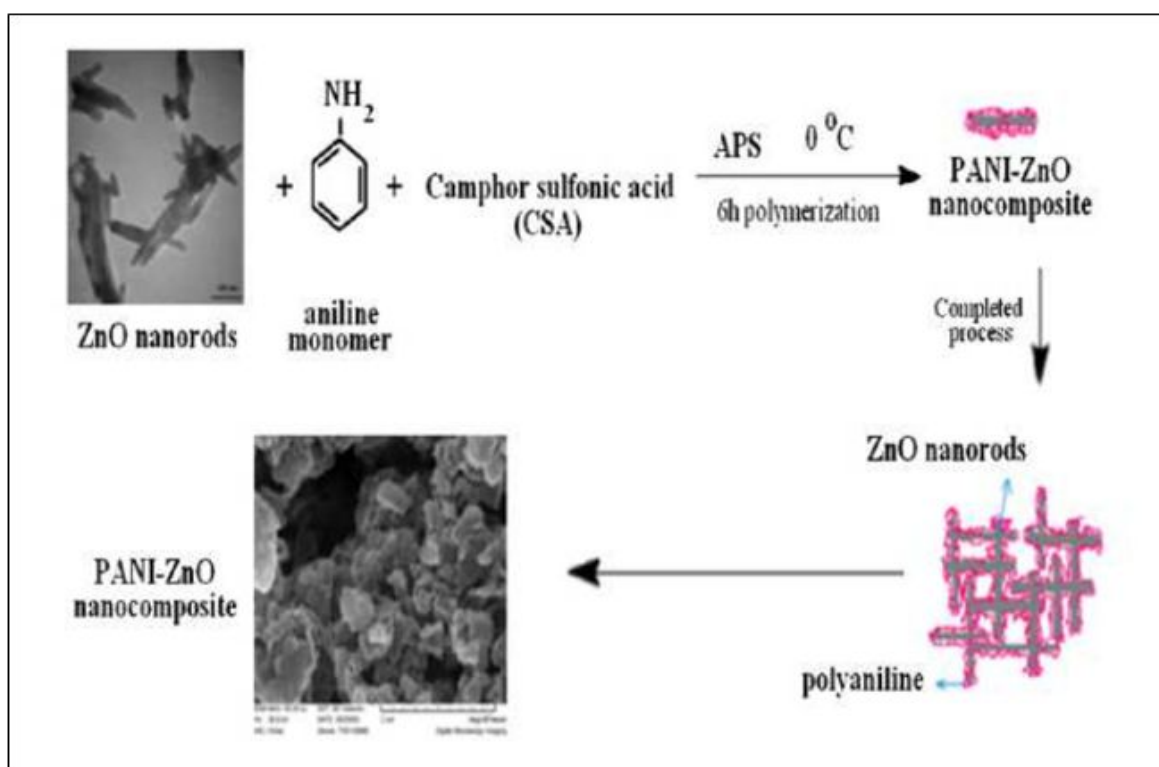
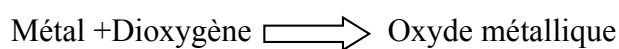


Figure II.19 : Schéma de la formation du nanocomposites PANI-ZnO[31].

## IV. 6. Oxydes Métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire, il est malléable et ductiles, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [32].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique[32] .



### IV.6.1. Oxyde de Titane(TiO<sub>2</sub>).

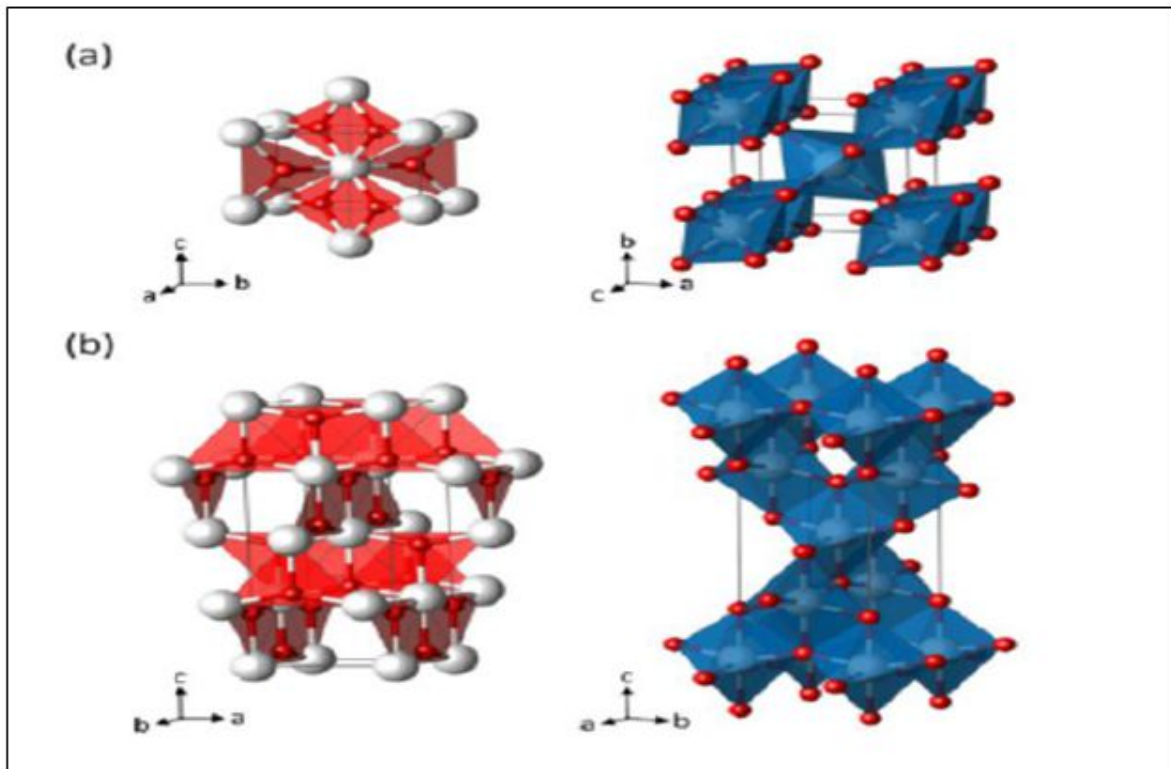
Le TiO<sub>2</sub> est très demandé à cause de ses utilisations dans différents domaines comme pigments dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, etc. La poudre de TiO<sub>2</sub> de taille nanométrique constitue 0.7% de la production totale. Cette quantité est utilisée comme une source d'application photocatalytique à cause de sa forte absorption dans le domaine UV[33].

#### IV.6.1.A. Propriétés structurales.

Le TiO<sub>2</sub> existe sous trois formes : Anatase (quadratique), Rutile (quadratique) et Brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une structure cristalline et une activité photocatalytique (Anatase et Rutile) .Les deux structures cristallines (Anatase et Rutile), l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque d'atome d'oxygène est entouré par trois autres atomes de titane (figure II.20) [33].

**Phase anatase :** L'anatase est une structure tetrahydrique allongée avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers. Cette structure cristalline se caractérise par un empilement cubique. L'association des chaînes est donnée par la mise en commun des sommets et constitue alors des feuilles dans le plan (001).

**Phase rutile :** Dans cette phase, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent les sommets et les centres du parallélépipède à base du carré. Dans le cas de rutile, la structure peut être considérée comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène avec chaque octaèdre partageant deux arêtes pour formes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies.



**Figure II.20** : Structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge[33].

#### IV.6.1.B. Propriétés électroniques.

L'anatase présente une énergie de bande interdite,  $E = 3.2$  eV pour l'anatase et  $E = 3.0$  eV pour le rutile, cette bande interdite correspond à une activation par des photons de longueurs d'onde inférieure à 387 nm. Ainsi, l'anatase en général présente la phase la plus active de  $\text{TiO}_2$ . La taille des particules pouvait influencer la valeur de bande interdite, et se décale de 0.1 eV de la bande de conduction et 0.5 eV de la bande valence pour des particules variant entre 12 nm et 25 nm. Le  $\text{TiO}_2$  absorbe un rayonnement UV, dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite, et les photons excitent les électrons dans la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant des paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ). Indépendamment, de la phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans  $\text{TiO}_2$  sont formées à partir de l'hybridation des niveaux  $\text{O}_{2p}$  et  $\text{Ti}_{3d}$ [33].

#### IV .6.2. Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub>.

Les matériaux nanocomposites sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, de la biotechnologie, de l'électronique, d'énergie, de la médecine et en industrie optique [3].

**Tableau II.2 :** Quelques applications des nanocomposites lamellaires[3].

Domaine	Applications
Aérospatial	Panneaux ignifuges, composantes haute performances.
Automobile	Réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs.
Construction	Sections d'édifices, panneaux structurels.
Électronique et électronique	Composants électriques, cartes de circuits électroniques.
Emballage alimentaire	Contenants, pellicules
Sports et loisirs	Balles de tennis, Wilson à double noyau.

#### Conclusion

Nous avons donné dans ce chapitre un aperçu global permettant de situer l'importance des matériaux polymères et plus spécifiquement les polysaccharides notamment le chitosane qui a fait l'objet de notre étude, parmi ces matériaux les hydrogels dont l'utilisation s'accroît de plus en plus dans différents domaines industriels et académiques.

Cependant, l'incorporation des nanocharges dans des structures polymères peut paraître comme une solution car elle modifie profondément leurs propriétés ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications.

**Références bibliographiques**

- [1] Amal D. Préparation des matériaux composites chitosane-zeolithes application dans l'adsorption du cuivre: université d'Oran 2011.
- [2] A.Fasla. Synthèse physico-chimie de copolymères hydrogels, : université d'Oran Es-sénia; 2010.
- [3] IMZI S ZS. Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS): Université A.MIRA–BEJAIA 2018.
- [4] Ouassini MBM. Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire: UNIVERSITE D'ORAN; 2015.
- [5] Latifa B. Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS: USTO MB; 2012.
- [6] Fontanille M, Gnanou Y. Chimie et physico-chimie des polymères-2e édition: Hachette; 2010.
- [7] Combette P. Physique des polymères. vol. 1, structure, fabrication et emploi. 2005.
- [8] Weiss P. la chimie des polymères. Support de Cours. 2010.
- [9] Imzi S ZS. Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS) Université A. MIRA \_ BEJAIA; 2017.
- [10] Chennit M, Djidjelli H. Elaboration d'un composite à base de chitosane, le poly acide lactique et cloisite 30b par voie fondue: Université de bejaia; 2015.
- [11] Younes I, Rinaudo M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. Marine Drugs. 2015;13:1133-74.
- [12] Yahiaoui Y, Idir F, Senhadji O. Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée: Université Abderrahmane Mira; 2017.
- [13] Hydrogels-les polymères stimulables -E-monsite (mémoire).
- [14] houari S. Synthèse et caractérisation d'hydrogels à base de biocide à ammonium quaternaire: université d'Oran Es-Senia; 2011.
- [15] Dumitriu S, Vidal PF, Chornet E. Hydrogels based on polysaccharides. Polysaccharides in medicinal applications. 1996:125-94.
- [16] Hennink WE, van Nostrum CF. Novel crosslinking methods to design hydrogels. Advanced drug delivery reviews. 2012;64:223-36.
- [17] Hoffman AS. Hydrogels for biomedical applications. Advanced drug delivery reviews. 2012;64:18-23.

- [18] Liu Y, Cui Y, Yin G, Ma H. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND DRUG RELEASE BEHAVIOUR OF NOVEL SOY PROTEIN/POLY (ACRYLIC ACID) IPN HYDROGELS. 2009.
- [19] Lu Y, Wang D, Li T, Zhao X, Cao Y, Yang H, et al. Poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) hydrogel coatings for improving electrode–neural tissue interface. *Biomaterials*. 2009;30(25):4143-51.
- [20] Wang K, Xu X, Wang Y, Yan X, Guo G, Huang M, et al. Synthesis and characterization of poly (methoxyl ethylene glycol-caprolactone-co-methacrylic acid-co-poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate) pH-sensitive hydrogel for delivery of dexamethasone. *International journal of pharmaceutics*. 2010;389(1-2):130-8.
- [21] Hoare TR, Kohane DS. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*. 2008;49(8):1993-2007.
- [22] BERTHELOT JM. Mécanique et structure des matériaux composites. France èé, editor 2010
- [23] N.W.Duffy JMP, Y.Cheng. . Conducting polymer and titanium carbide-based nanocomposites as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta V*, p. 275 – 281. , editor2013.
- [24] Wautelet M. Edition Dunod, Paris. Edition Dunod, Paris ed2003.
- [25] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Hanson J, Rodriguez J. Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties. *Chemical reviews*. 2004;104(9):4063-104.
- [26] Chaymae J. Développement de matériaux nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et de graphène: Université Sidi Mohammed Ben Abdellah 2015.
- [27] Essabti F. Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire 2018.
- [28] lilia t. caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibre de verre /époxy en traction universite Badji mokhtar Annaba; 2015.
- [29] BOURBIGOT S, DELOBEL R, DUQUESNE S. Comportement au feu des composites. *Techniques de l'ingénieur Plastiques et composites*. 2006(AM5330).
- [30] S.Senani. Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux 2004.
- [31] Mostafaei A, Zolriasatein A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in natural science: Materials International*. 2012;22(4):273-80.



- [32] Boufaa N. Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). 2012.
- [33] Hicham MA. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques Université Ferhat Abbas Setif -1 2018
- [34] Bahloul W. Génération in situ de dioxyde de titane par réactions d'hydrolysecondensations dans une matrice polymère fondu: Lyon 1; 2010.



*PARTIE EXPERIMENTALE*



# *CHAPITRE I*

## *Synthèse et caractérisation des hydrogels*

## Introduction

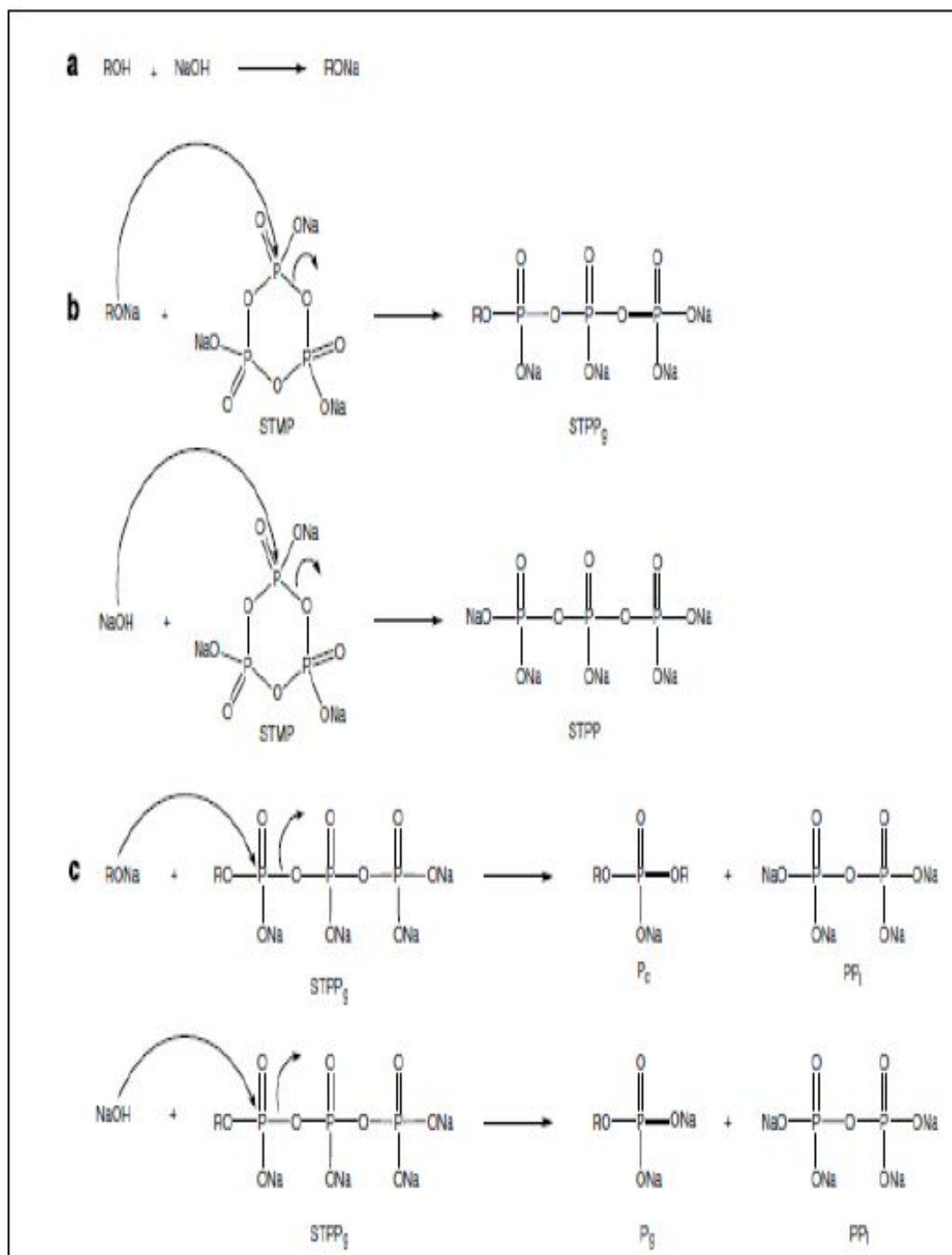
Les hydrogels de polymères sont une classe particulière de gels dans lesquels une certaine quantité d'eau est retenue par une quantité généralement beaucoup plus faible (0,1 à 10 de polymères ayant formé un réseau tridimensionnel). Ces systèmes combinent à la fois les propriétés d'un liquide et d'un solide. On dit que ce sont des matériaux viscoélastiques. Ils sont à la base de nombreuses applications industrielles, dans des systèmes allant des applications dans le traitement des eaux usées concernant les polluants organiques environnementaux. De plus, ces systèmes ont des propriétés chimiques et physiques modulables selon la structure moléculaire du polymère utilisé, la concentration, l'agent gélifiant... Par conséquent, ils sont souvent l'objet d'études pour optimiser leur utilisation. Actuellement, des nombreux matériaux nanocomposites type (polymère / oxyde) [1] ont été préparés en mélangeant simplement TiO<sub>2</sub> nanoparticules dans la matrice polymère.

Basé sur le couplage de la biosorption du chitosane et du nano TiO<sub>2</sub> technologies de photocatalyse, la synthèse d'un nouveau matériau organique-inorganique ayant une potentielle application environnementales. Le chitosane possède une excellente capacité d'adsorption pour de nombreux types de polluants environnementaux tels que les métaux lourds, les colorants et pathogène et il est facile pour la modification fonctionnalisée résultant de sa haute teneur en groupes fonctionnels amino et hydroxyle[2].

D'autre part, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) (nanoparticule), qui possède une stabilité chimique élevée, une bonne efficacité photocatalytique, un faible coût et non toxique, a été prouvé comme un photocatalyseur prometteur pour décomposer les polluants dans les eaux usées. Cependant, la poudre de TiO<sub>2</sub> de taille nanométrique est plutôt difficile à séparer et récupérer et il est important pour l'immobilisation compte tenu de son industriel application dans le traitement des eaux usées[3].

Dans ce travail, des hydrogels à base de chitosane ont été synthétisés à l'aide de sodium trimétaphosphate (STMP) comme agent de réticulation avec ou sans présence de TiO<sub>2</sub>. Qui est un produit non toxique utilisé avec plusieurs polysaccharides dans des milieux très alcalins. Actuellement, par l'utilisation de la RMN du phosphore, Stéphane Lack et al ont proposé un mécanisme réactionnel de la réticulation du pullulane avec le STMP[4].

Le mécanisme proposé :



**Figure. I. 1 :** Mécanisme proposé pour la réaction de réticulation des polysaccharides par STMP en milieu alcalin. Formation d'alcoolate (a), ouverture STMP (b) et réticulation ou dégradation de  $\text{STPP}_g$  (c) [4].

## I. Synthèse des hydrogels

### I.1. Produits et matériels utilisés

#### A) Produits utilisés

- **Chitosane** : Chimie ALDRICH
- **Acide acétique** : prolabo
- **Hydroxyde de sodium (NaOH)** : Sigma-Aldrich
- **STMP** : Sigma-Aldrich
- **APS** : Merck
- **Bleu de méthylène** : Sigma-Aldrich
- **Acide crotonique** : Sigma-Aldrich
- **Acétone** : Sigma-Aldrich
- **nanoparticules de l'oxyde TiO<sub>2</sub>** : préparé et caractérisé dans un travail de doctorat.

#### B) Matériels utilisés

- Balance modèle Pioneer Ohaus,
- Agitateur mécanique chauffant, Heidolph RZR 2021, type à hélice à trois pales, 300 tr / min,
- pompe à vide appareils de filtration,
- Spectrophotomètre UV visible, model JENWAY 7305.

### I.2. Préparation des hydrogels

#### I.2.A. Préparation d'hydrogel de chitosane pur

La synthèse de l'hydrogel (GSOX) 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 crotonique sur le chitosane, a été réalisée comme suit :

Une quantité de 2g de Chitosane a été solubilisée sous agitation magnétique dans 60 ml d'une solution d'acide acétique (5 % (v/v)) dans un ballon à trois cols équipé d'un condenseur à reflux, un entonnoir et une ligne N<sub>2</sub> (g). La solution du Chitosane a été purgée pendant 60 min pour éliminer l'oxygène. Après la dissolution complète du chitosane ; 0,1 g d'APS a été introduit pour générer des radicaux libres sur le Chitosane. Dix minutes plus tard ; 1,2 M d'acide crotonique et 0,2M de STMP (trimétaphosphate de sodium) ont été ajouté au milieu au pH 12. Le mélange a été maintenu sous vigoureuse agitation mécanique (300 tr / min) et immergé dans un bain-marie thermostaté préréglé à la température souhaitée 70°C. Après 3h Le mélange a été

précipité en ajoutant de l'acétone au bout de 60 minutes. Le matériau obtenu a été lavé avec de grands volumes d'eau distillée pour éliminer les résidus réactifs. Enfin, l'hydrogel filtré est séché à l'étuve à 60 °C.

### I.2.B. Préparation d'hydrogel de chitosane /TiO<sub>2</sub>

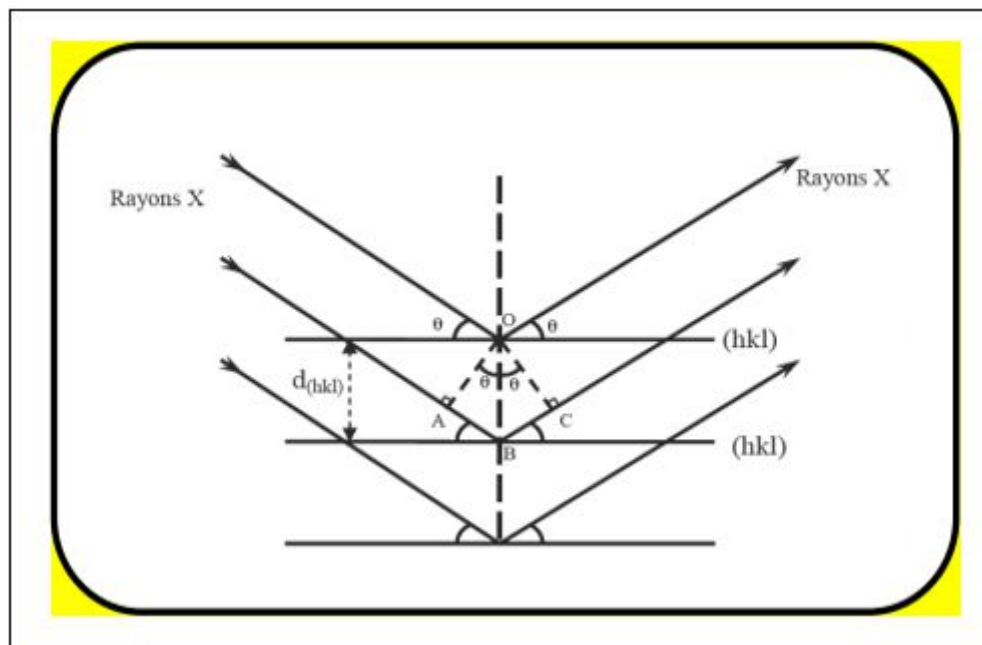
La synthèse de l'hydrogel (GTiO<sub>2</sub>) a été réalisée avec le même protocole expérimentale décrit précédemment. Sauf dans la première étape de la synthèse nous avons mélangé 0,4 g de TiO<sub>2</sub> avec 2g de chitosane.

## II. Techniques de caractérisation

### II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique indispensable pour la détermination de la structure atomique et l'étude de la cristallinité des phases solides. Cette méthode reste jusqu'à présent la plus utilisée et la plus précise, elle est non destructive qui ne nécessite pas de préparation préalable de l'échantillon.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure.I.02).



**Figure.I.2 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2. d \sin(\theta) = n. \lambda \quad (\text{Equation I. 1})$$

$\theta$  : est la moitié de la déviation.

$n$  : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction».

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement.

$d_{hkl}$  : distance entre 2 plans d'indice de Miller  $hkl$ .

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Par cette loi, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction[5].

Dans le cadre de notre étude, Les diffractogramme sont enregistrés sur un diffractomètre de marque Bruker-AXS type D8. Les rayons-X sont été produits à partir d'une source de radiation  $K\alpha$  du cuivre, ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å [6].



**Figure.I.3** : Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8.

## II.2. Taux de gonflement

Le gel synthétisé a été aussi caractérisé par le taux de gonflement. Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu[7]. Il est exprimé par le rapport un volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec[8].



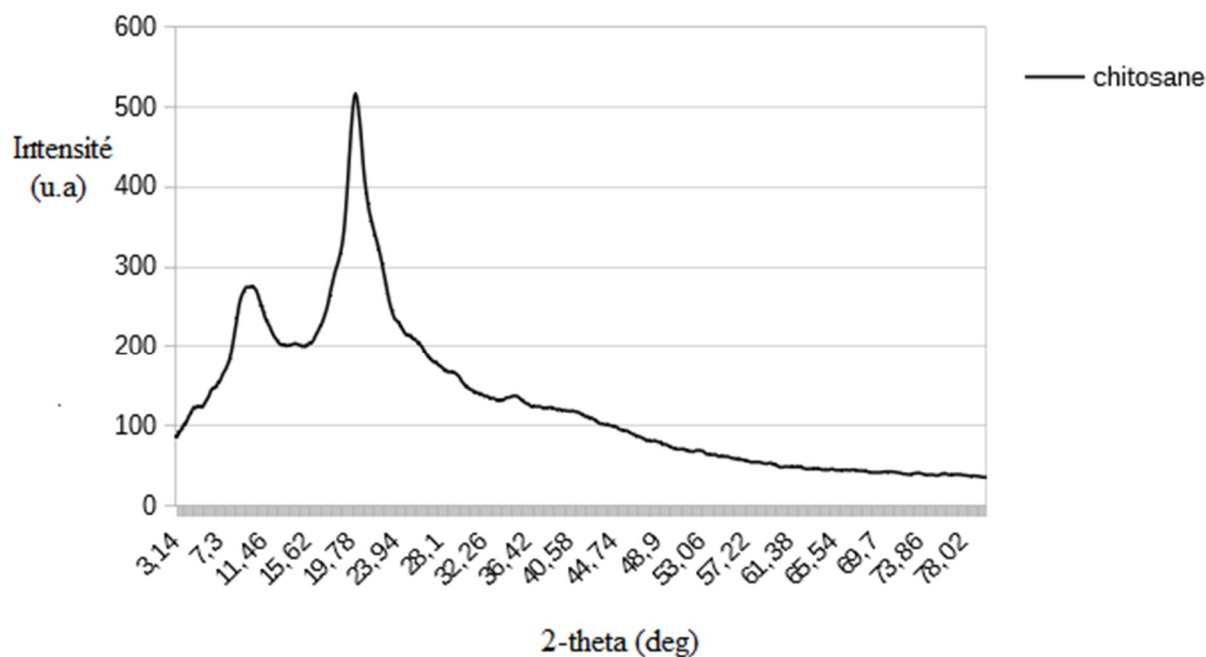
On peut calculer le taux de gonflement pour chaque instant jusqu'à l'équilibre par la relation :

$$\text{Taux de gonflement (TG)} = \left[ \frac{m_t - m_i}{m_i} \right] \times 100 \quad (\text{Equation I. 2})$$

### III. Résultats et discussions

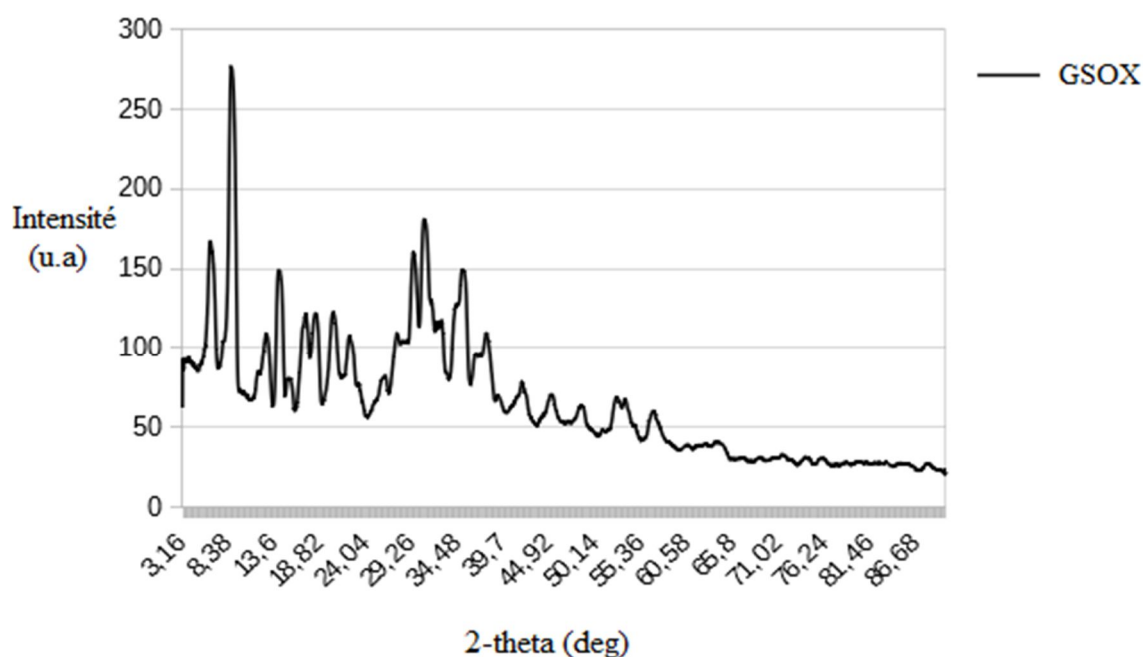
#### III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme XRD du chitosane pur montre de larges pics de diffraction à  $2\theta=10^\circ$  et  $21^\circ$  attribués aux plans (0 2 0) et (1 0 0) qui est les empreintes digitales typiques du chitosane semi-cristallin ce qui est représenté dans la figure.I.04[9].



**Figure.I.4 :** Diffractogramme des rayons X du chitosane.

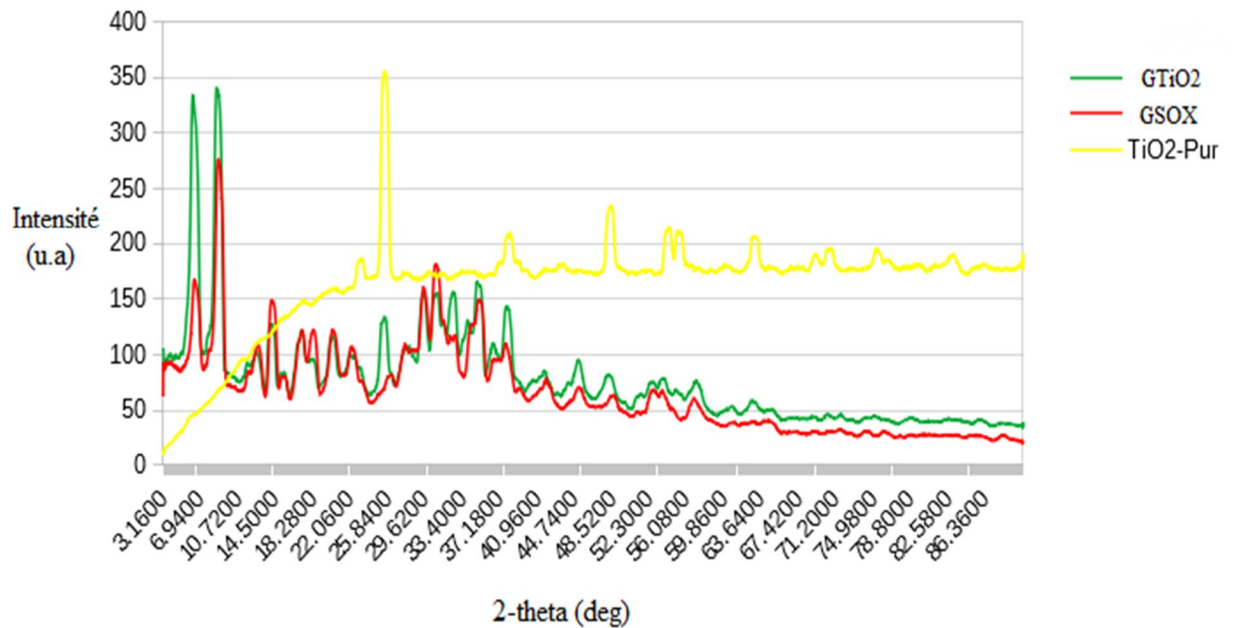
Cependant le diffractogramme de l'hydrogel (Figure.I.05) à montrer la structure semi-cristallin, ce qui peut être expliqué par le fait que la réticulation du chitosane par le STMP donne un polymère plus cristallin.



**Figure.I.5** : Diffractogramme des rayons X de l'hydrogel(GSOX).

La figure.I.06 montre le diagramme de diffraction des rayons X de nanocomposite hydrogel (chitosane /TiO<sub>2</sub>) (GTiO<sub>2</sub>), d'hydrogel de chitosane sans oxyde (GSOX) et TiO<sub>2</sub> Pur. Des pics de diffraction de GSOX ont été observés à  $2\theta = 6.42^\circ, 8.76^\circ, 12.67^\circ, 14.12^\circ, 29.44^\circ, 30.62^\circ, 35.04^\circ$ . Et pour TiO<sub>2</sub> pur, des pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 25.41^\circ, 37.86^\circ, 47.95^\circ, 53.97^\circ, 54.96^\circ$  et  $62.63^\circ$ . L'apparition de la phase anatase seulement est correspond respectivement aux plans : (101), (004), (200), (105), (221) et (204).

Le motif XRD de GTiO<sub>2</sub> montrent des pics cristallins distincts au GSOX et d'une raie caractéristique de dioxyde de titane à  $2\theta = 25.41^\circ$  c'est le pic qui correspondent au plan (101). Comme prévu, l'intensité des pics de TiO<sub>2</sub> a été diminuée et l'intensité des pics de GSOX a été augmentée. Cette fonctionnalité soutenue davantage l'insertion réussie de TiO<sub>2</sub> entre les chaînes du chitosane. On peut conclure d'après ces résultats que la cristallinité de chitosane a été améliorée après la fixation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et cela peut être dû à l'interaction intermoléculaire entre le chitosane et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en plus de la réticulation par le STMP qui a été aussi améliorer le réarrangement des chaînes. En résumé, l'ensemble des résultats de DRX montrent l'influence de la réticulation et l'insertion des particules de TiO<sub>2</sub> sur la morphologie de la structure cristalline.



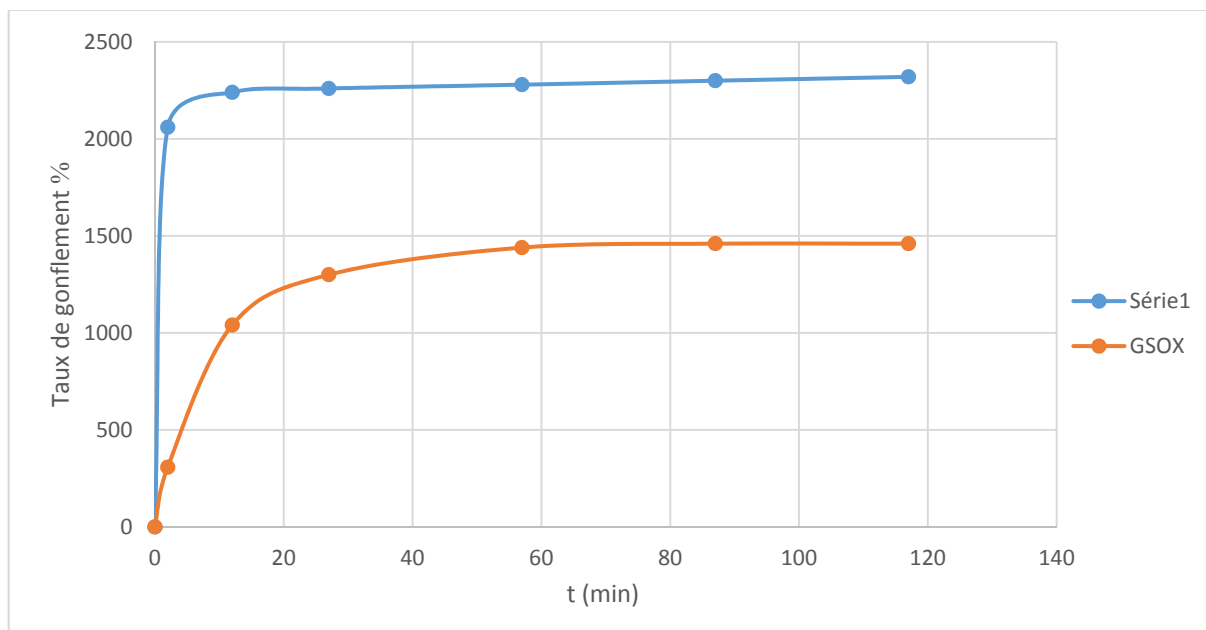
**Figure.I.6** : Diffraction des rayons X de GTiO<sub>2</sub>, GSOX, TiO<sub>2</sub> Pur.

### III.2. Taux de gonflement

L'examen des courbes des variations des taux de gonflement dans la Figure I.07 permet de faire les observations suivantes :

On observe, dès le début que La variation du taux de gonflement de l'hydrogel GTiO<sub>2</sub> est plus importante et plus rapide par rapport aux variations du taux de gonflement de l'hydrogel GSOX, Au bout de 12 minutes, le GTiO<sub>2</sub> a atteint son taux de gonflement maximum 2320%. Mis à part pour hydrogel synthétisé GSOX gonfle moins que le autre, On peut remarquer que le gonflement atteint la valeur maximum 1460% au bout de 57 minuits, ce qui peut justifier cette large différence la présence ou l'absence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les hydrogels synthétisé. En effet, la fixation de TiO<sub>2</sub> dans le réseau polymérique provoque un gonflement du gel. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de l'intensité des répulsions électrostatiques entre les charges négatives des groupes carboxylates et phosphates (-COO<sup>-</sup>, POO<sup>-</sup>) et la surface de TiO<sub>2</sub> qui a été chargé négativement dans des conditions alcalines et au-delà de pH 6.

On observe pour les deux hydrogels un taux de gonflement varie dans le domaine 308-2320%, ce qui impose de les placer dans la catégorie des hydrogels super-absorbent.



**Figure I.7 :** La variation de taux de gonflement des échantillons GTiO<sub>2</sub>& GSOX en fonction du temps dans l'eau distillée à température ambiante.

### Conclusion

Dans Ce chapitre, nous nous sommes intéressés au nanocomposites à matrice chitosane. A cet effet, un renfort de taille nanométrique a été utilisé (nanoparticules de l'oxyde TiO<sub>2</sub>).

L'étude a porté, d'une part, sur l'élaboration d'hydrogel de chitosane pur et d'autre part, sur l'élaboration des nanocomposites binaires à matrice Chitosane/ TiO<sub>2</sub>. Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé deux techniques différentes : la DRX et le taux de gonflement, ces dernières nous ont conduites aux principaux résultats suivants :

L'analyse DRX a montré que le chitosane est semi-cristallin et la réticulation du chitosane par le STMP donne un polymère plus cristallin, la cristallinité de chitosane a été encore améliorée après fixation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

Etude du gonflement des hydrogels dans l'eau montre que hydrogel GTiO<sub>2</sub> subit un taux de gonflement trop élevée par rapport à l'hydrogel GSOX et les deux hydrogels sont des super-absorbents. On conclut que le meilleur résultat est obtenu dans les nanocomposites chitosane /TiO<sub>2</sub>.

### Références bibliographiques

- [1] Payet L. Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane-Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels 2005.
- [2] Xiao G, Su H, Tan T. Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-TiO<sub>2</sub> composite and its environmental applications. *Journal of hazardous materials*. 2015;283:888-96.
- [3] Li B, Zhang Y, Yang Y, Qiu W, Wang X, Liu B, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of chitosan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*. *Carbohydrate polymers*. 2016;152:825-31.
- [4] Lack S, Dulong V, Picton L, Le Cerf D, Condamine E. High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of polysaccharides crosslinked by sodium trimetaphosphate: a proposal for the reaction mechanism. *Carbohydrate Research*. 2007;342(7):943-53.
- [5] IMZI Sonia ZS. Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposite à Matrice Chitosane (CS): Université A.MIRA-BEJAIA 2018.
- [6] Boufaa N. Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). 2012.
- [7] Lopez-Ramon M. V. SF, Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, pp. 1215-1221, editor 1999.
- [8] Derbal K. Etude Expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane: Thèse, Université Mentouri de Constantine; 2012.
- [9] Chennit Melha NYL. Élaboration d'un composite à base de chitosane, Le poly acide lactique et Cloisite 30B par voie fondue université A. MIRA – Bejaia 2015.



*CHAPITRE II*

**Etude de l'élimination du bleu  
de méthylène**

### Introduction

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Les rejets industriels constituent d'énormes nuisances pour l'environnement et en particulier pour la santé humaine[1]. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé[2], donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation[3]. La connaissance de la cinétique de sorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un sorbant au cours d'une opération industrielle et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un sorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Aussi, l'étude des équilibres de sorption permet d'apprécier les capacités des gels à sorber le bleu de méthylène.

Dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption des matériaux fabriqués, nous avons combinée les deux procédés l'adsorption et la photocatalyse. Des résultats synergiques ont été constatés dans la littérature avec la combinaison entre du  $\text{TiO}_2$  et du hydrogel de chitosane[4]. La photocatalyse hétérogène appliquée au traitement de l'eau engendre une succession de réactions d'oxydoréduction, ce qui aboutit à la production de radicaux capables de dégrader la matière organique théoriquement jusqu'à sa minéralisation complète. Pour être possible, l'énergie lumineuse nécessaire à l'activation doit être suffisante pour passer la bande d'énergie interdite qu'affiche le photocatalyseur et permettre lesdites réactions. Sur l'ensemble des photocatalyseurs existants, le  $\text{TiO}_2$ , dont l'activation se fait dans le domaine des UV-visible, est le photocatalyseur le plus connu et utilisé dans ce domaine en raison de ses divers avantages et notamment de son activité photocatalytique importante. Sous forme de poudre blanche, il peut être directement utilisé sous forme d'une suspension mais nécessite, après traitement, une étape de séparation/filtration onéreuse. La photocatalyse hétérogène supportée a été développée pour éviter cette étape de séparation et la perte de photocatalyseur. La surface exploitable plus faible qu'elle entraîne a incité la recherche à trouver des alternatives pour promouvoir l'efficacité des supports photocatalytique.

Cette partie du mémoire est consacrée à l'étude des cinétiques, la modélisation et des isothermes de l'adsorption du BM par le gel préparé. En effet, les effets des conditions

opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant sur la cinétique de sorption du BM sont examinés. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacités de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du BM par le matériau sorbant.

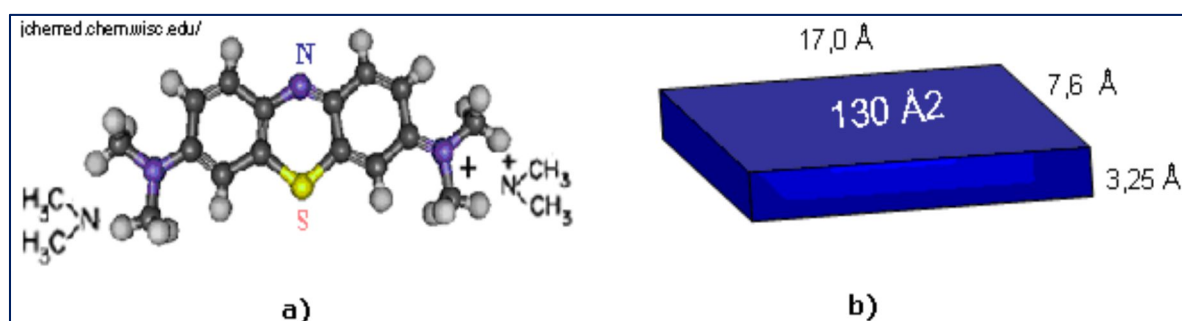
A la fin de ce chapitre, Nous avons effectué une série de tests photocatalytiques et d'adsorption sur les adsorbants synthétisés afin évaluer leur performance pour éliminer le bleu de méthylène.



## I. L'adsorption

### I.1. Présentation de colorant : BM Adsorbat utilisé

Le bleu de méthylène a été utilisé comme adsorbat pour déterminer l'efficacité des biosorbants préparés dans cette étude. Le BM est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie[5], il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté . Le BM est un colorant cationique d'indice CI 52015 appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne[6].



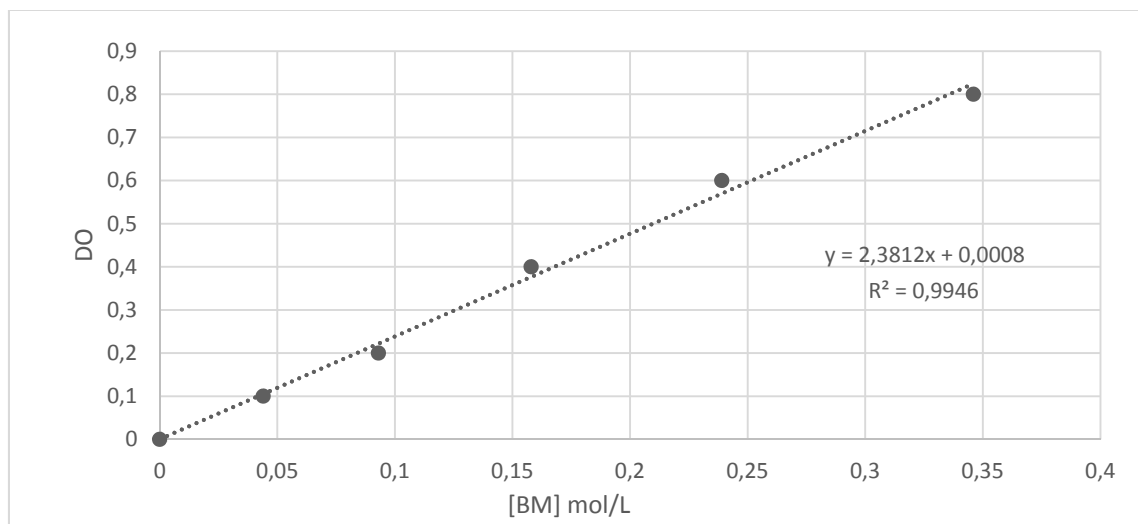
**Figure II.1 :** Molécule de bleu de méthylène[7] ; a) Structure chimique ;  
b) Volume rectangulaire.

#### I.1.1. Etalonnage des solutions

La solution aqueuse de colorant étudié BM a été préparée en tenant compte de leur solubilité par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée.

Nous avons préparé tous d'abord une solution mère de concentration donnée 100mg/L, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de 5 solutions de différentes concentrations. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO ou absorbance relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du bleu de méthylène obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert et serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène représenté dans la figure suivante.



**Figure II.2 :** la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène aux maximums d'absorption.

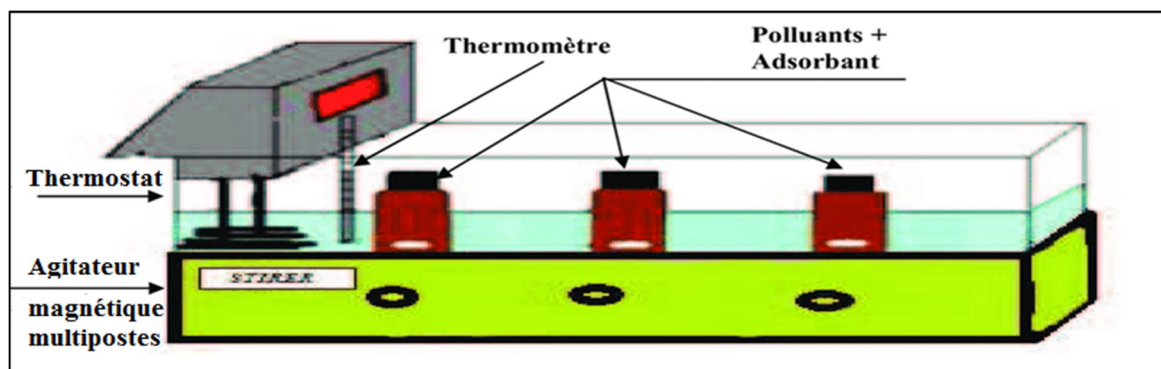
## I.2. Etude de l'élimination du bleu du méthylène par Adsorption sur les gels préparés

### I.2.1. Dispositif Expérimental

L'étude de l'adsorption du BM sur les gels synthétisés a été réalisée en régime statique (Figure II.3).

Le dispositif expérimental est constitué d'un erlenmeyer muni d'un barreau et déposé sur un agitateur magnétique, l'agitation magnétique assure le contact adsorbant / adsorbat.

Des solutions de BM sont versées dans le réacteur expérimental avec des masses précises d'adsorbants et maintenues en agitation pour assurer l'équilibre, des prélèvements ont été effectués à des différentes fractions du temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Les échantillons prélevés ont été mis dans des tubes à essais et sont placés dans la centrifugeuse pendant 3 minutes afin de séparer les deux phases. La concentration résiduelle des échantillons prélevés a été déterminée au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible.



**Figure II.3 :** Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

### I.2.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide[8].

L'étude cinétique permet de mesurer la vitesse de fixation du BM sur les adsorbants et de déterminer le temps de contact adsorbat-adsorbant nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption.

#### I.2.2.1. Etude de l'établissement de l'équilibre

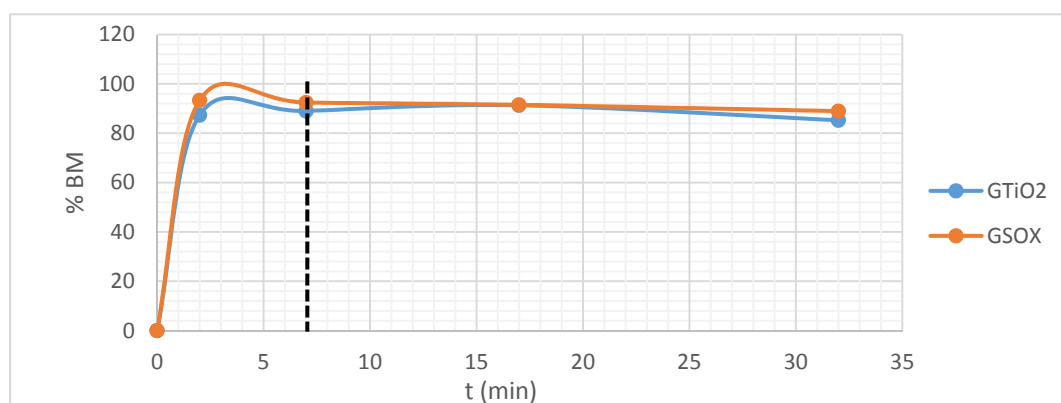
L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'adsorption du bleu de méthyle sur le gel nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention[9]. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du BM sur les deux adsorbants ont été réalisées sur des solutions de 100ml du BM à concentration initiale de 500 mg/L et à une température de 25°C. La détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour l'adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches[10]. La détermination du taux d'élimination du polluant BM, noté R et exprimé en pourcentage %, il est calculé à partir de l'équation suivante[11]:

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (\text{Équation II.2})$$

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.4.



**Figure II.4 :** Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.

Les courbes sont constituées de trois parties :

- 1<sup>ère</sup> partie : Il y a une augmentation rapide de la quantité adsorbée du BM durant 2 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation du BM à la surface des adsorbants et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- 2<sup>ème</sup> partie : On observe qu'il y a une augmentation lente de la quantité adsorbée du BM jusqu'au temps d'équilibre qui est 7min. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbat, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.
- 3<sup>ème</sup> partie : au-delà 7 min la quantité adsorbée reste pratiquement constant il y a un état de saturation du support par le BM.

La variation du pourcentage de l'élimination du BM en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur les gels sont atteints au bout de sept minutes et que le taux d'élimination est presque de 90 %. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps du contact de 30 min.

### I.2.2.2. Etude comparative de l'élimination du BM par GTiO<sub>2</sub> et GSOX

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant le même protocole expérimental. Dans des erlenmeyers, on place une masse  $m=0.04$  mg/l des adsorbants GTiO<sub>2</sub> ou GSOX en présence de 100ml de la solution du BM de concentration de 500 mg/l. Le mélange est soumis à une agitation constante de 500 rpm à température ambiante 25 °C. Des prélèvements destinés à la mesure des concentrations sont effectués à des intervalles du temps bien déterminés. Les

concentrations initiales et résiduelles sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type {JENWAY 7305} avec une longueur d'onde maximum d'absorption du BM est  $\lambda=664$  nm.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit[3]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Équation II.1})$$

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

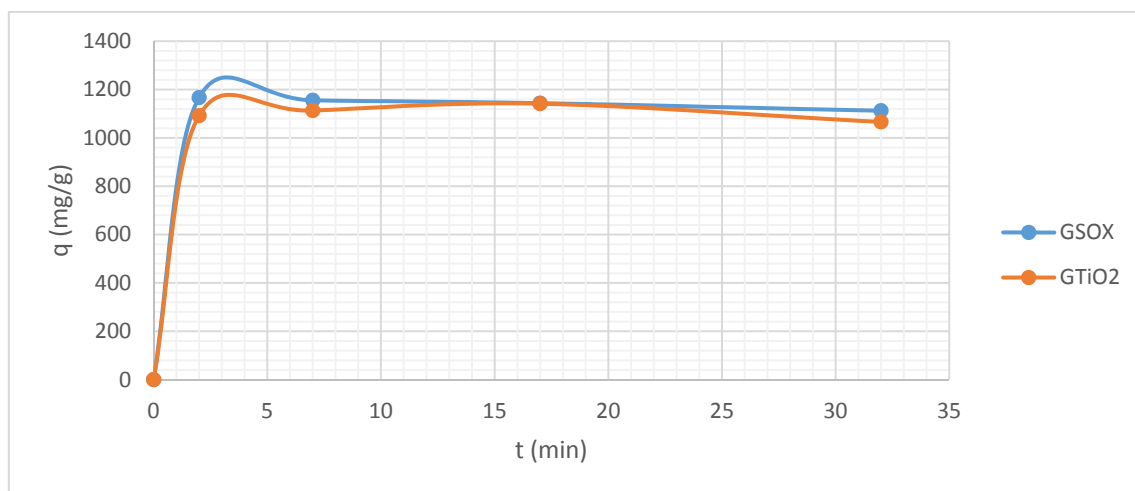
$C_0$  : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L),

$C_e$  : 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 figure II.5 présente la capacité d'adsorption du BM par les deux hydrogels préparés :



**Figure II.5 :** Cinétique d'adsorption du BM sur les adsorbants GTiO<sub>2</sub>/GSOX.

L'allure des courbes est similaire et chacune d'elles correspond à une augmentation rapide de la capacité d'adsorption dans les premières minutes suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du BM par les deux hydrogels est atteinte 1200 mg/g et que la fixation des particules de TiO<sub>2</sub> n'a pas influencé cette valeur. Ceci peut être expliqué par le faible pourcentage de TiO<sub>2</sub> incorporé lors de synthèse (20 %) et la capacité très élevée de GSOX qui a masqué l'effet de TiO<sub>2</sub>.

### I.3. Modélisation des résultats de l'adsorption :

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre[12].

Les résultats obtenus ont été analysés en utilisant ces deux modèles. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les gels pour le pseudo premier et second ordre sont déterminées graphiquement, les résultats obtenus sont représentés dans les figures II.6 et 7.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre (PPO) :** est donné par la linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante :

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

- **Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre (PSO) :** est donné par l'expression suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(Equation II.4)}$$

Où

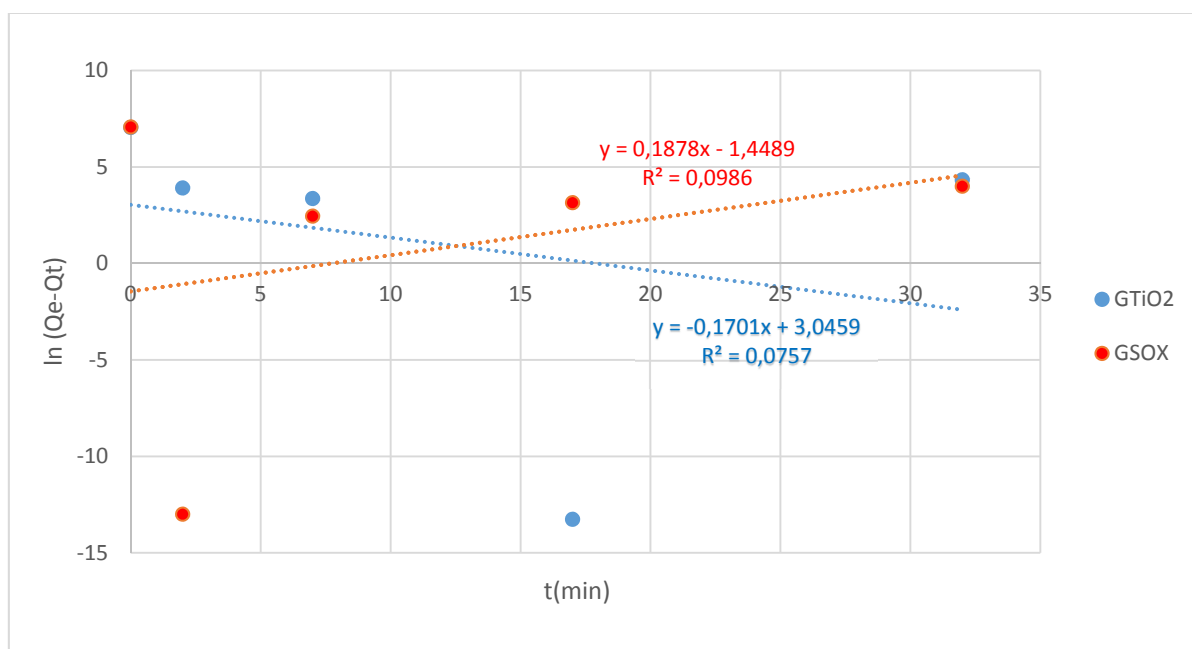
**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**q<sub>e</sub>** : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

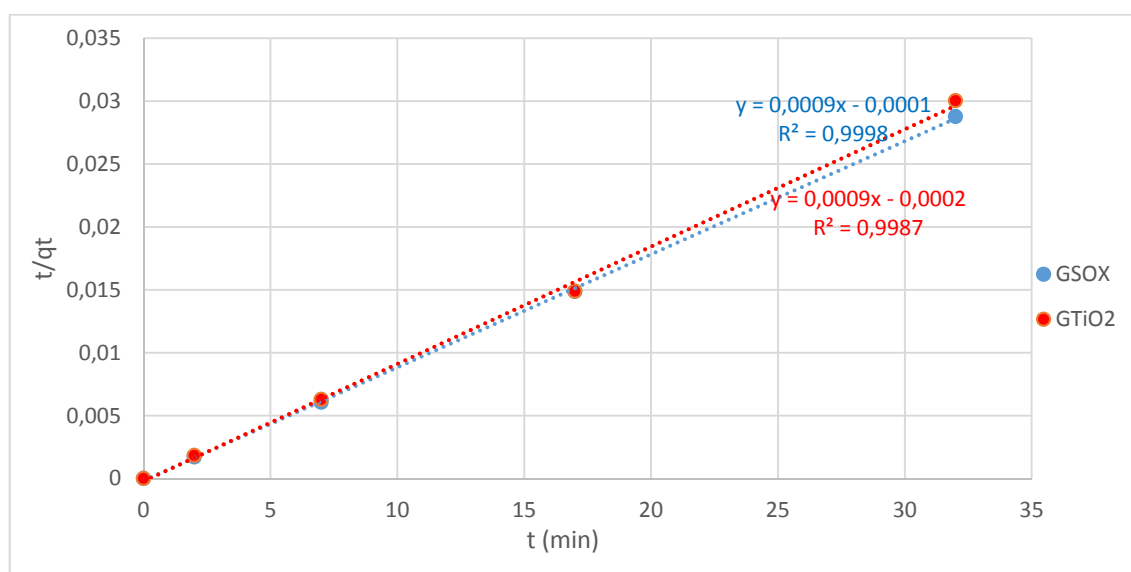
**q<sub>t</sub>**: Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

**t** : temps de contact (min).

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre (min<sup>-1</sup>).



**Figure II.6 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo premier-ordre.



**Figure II.7 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM pour le modèle pseudo-second-ordre.

Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier et seconde-ordre, sont montrés dans les tableaux II.1 et 2. 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.

**Tableau II.1** : Résultats de modèle de pseudo-premier-ordre de cinétiques d'adsorption du BM.

Gel	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp) (mg/g)	$R^2$
GTiO <sub>2</sub>	0,1701	21.02	1141.65	0,0757
GSOX	0,1878	4.25	1166.85	0,0986

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

Gel	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp) (mg/g)	$R^2$
GTiO <sub>2</sub>	0,004	1111.11	1141.65	0,9987
GSOX	0,0081	1111.11	1166.85	0,9998

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.

➤ D'après le tableau II.1 on constate que les valeurs de R sont faible comprises entre 0,0757 et 0,0986 ; et les valeurs de  $q_e$  calculé sont différentes par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du Bleu de méthylène n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

➤ D'après le tableau II.2, On remarque que le modèle pseudo-second-ordre présente des coefficients de corrélation plus proche de l'unité ( $R \approx 1$ ), pour toutes les concentrations, cela indique que la linéarisation est de très bonne qualité. On constate que le modèle de pseudo-second-ordre décrit mieux le processus d'adsorption des colorants sur les adsorbants. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches aux quantités adsorbées expérimentalement.



## I.4. Isothermes d'adsorption

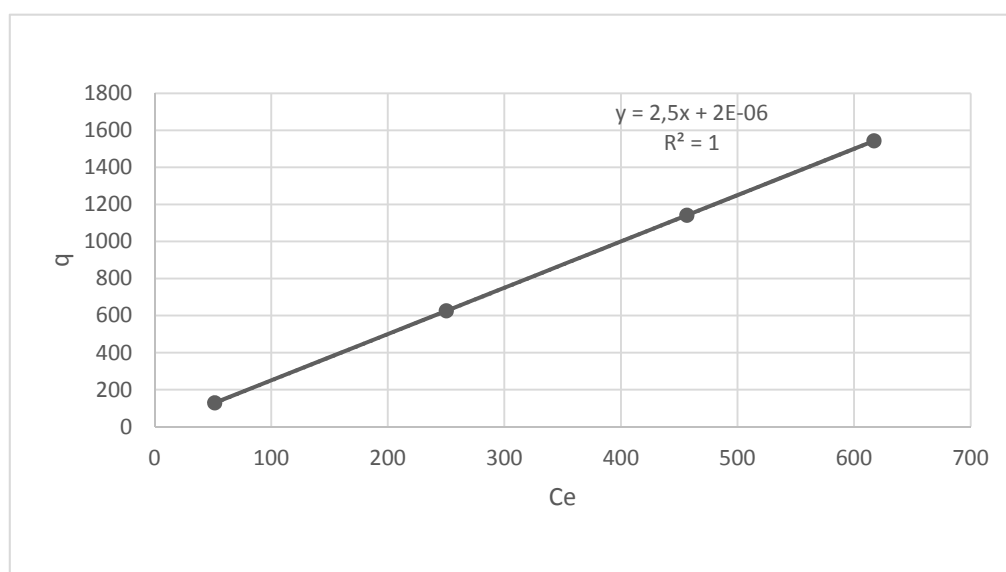
### I.4.1. Détermination du type d'isotherme

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption des polluants et pour l'identification du type d'adsorption ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chacun des supports utilisés.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus[13].

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $q = f(C_e)$  ;  $q$  : étant la quantité du substrat adsorbée par mg/g d'adsorbant et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre mg/L.

Les résultats sont illustrés dans la figure II.8.



**Figure II.8 :** Isotherme d'adsorption du BM sur le GTiO<sub>2</sub> à des concentrations variables en BM.

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES et Coll, l'isotherme d'adsorption du BM sur le GTiO<sub>2</sub> est du type C.

**I.4.2. Modélisation des isothermes :****a. Modèle de Langmuir :**

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [14].

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{Equation II.5})$$

Où :

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

$Q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$Q_m$  : Capacité maximum d'adsorption (mg/g).

$K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

**b. Modèle de Freundlich :**

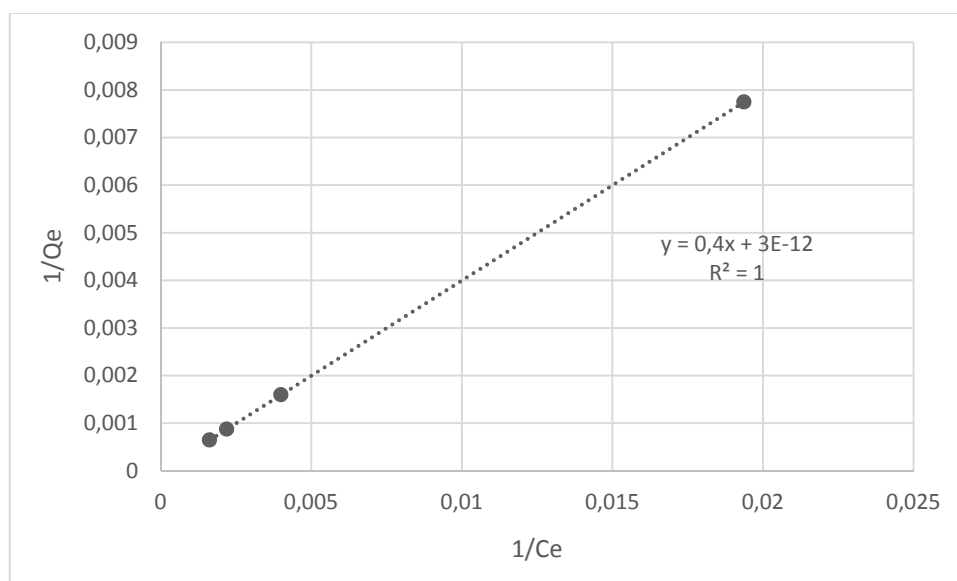
Le modèle d'isotherme de Freundlich suppose une hétérogénéité de la surface d'adsorption avec des sites de différentes énergies d'adsorption, ainsi que la possibilité de formation de multicouches des molécules adsorbées[15].

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

$$\ln(Q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad (\text{Equation II.6})$$

$K_F, n_F$  : 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 (GTiO<sub>2</sub>) dans des solutions colorées de différentes concentrations allant de 100 à 700 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  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes.

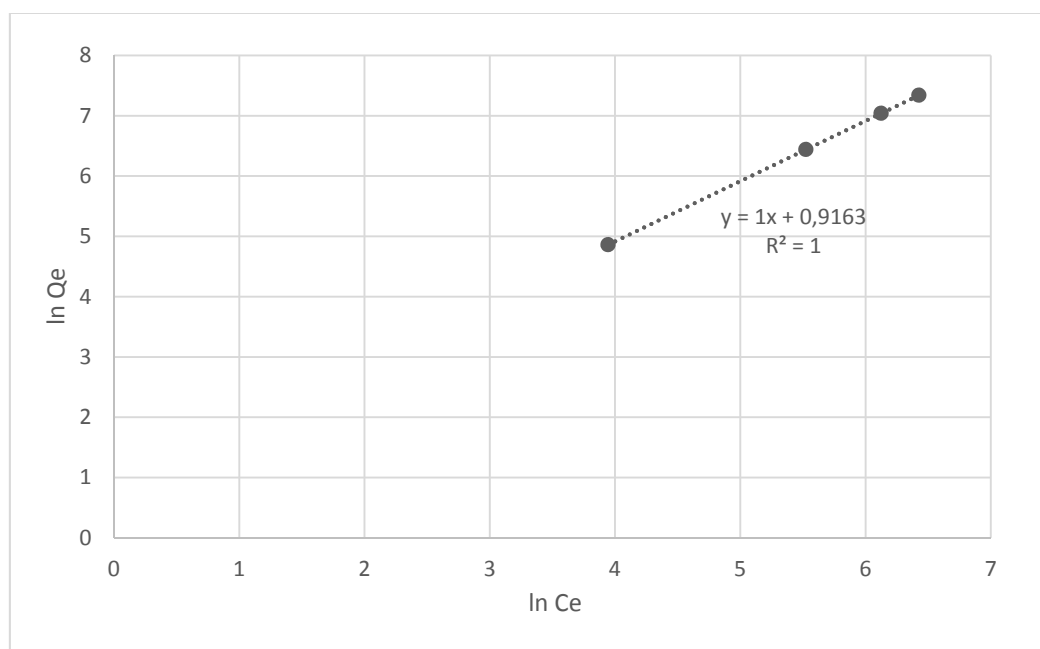


**Figure II.9 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le GTiO<sub>2</sub>.

D'après l' droite obtenue selon le modèle de Langmuir, on constate que le coefficient de corrélation  $R$  est très proche de l'unité. Cependant, la capacité maximum d'adsorption  $Q_{\max}$  calculée est très élevée ne peut pas être attendu. 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. De même, le paramètre  $K_L$  déduit en utilisant  $Q_{\max}$  n'a pas pu être accepté. D'où le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du BM.

**Tableau II.3 :** Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

$K_L$	$Q_m$ (mg/g)	$R^2$
1333 . 10E 8	3333 . 10E 8	1



**Figure II.10** : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le GTiO<sub>2</sub>.

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.

$n_f$	$K_f$	$R^2$
1	2.5	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. La photocatalyse

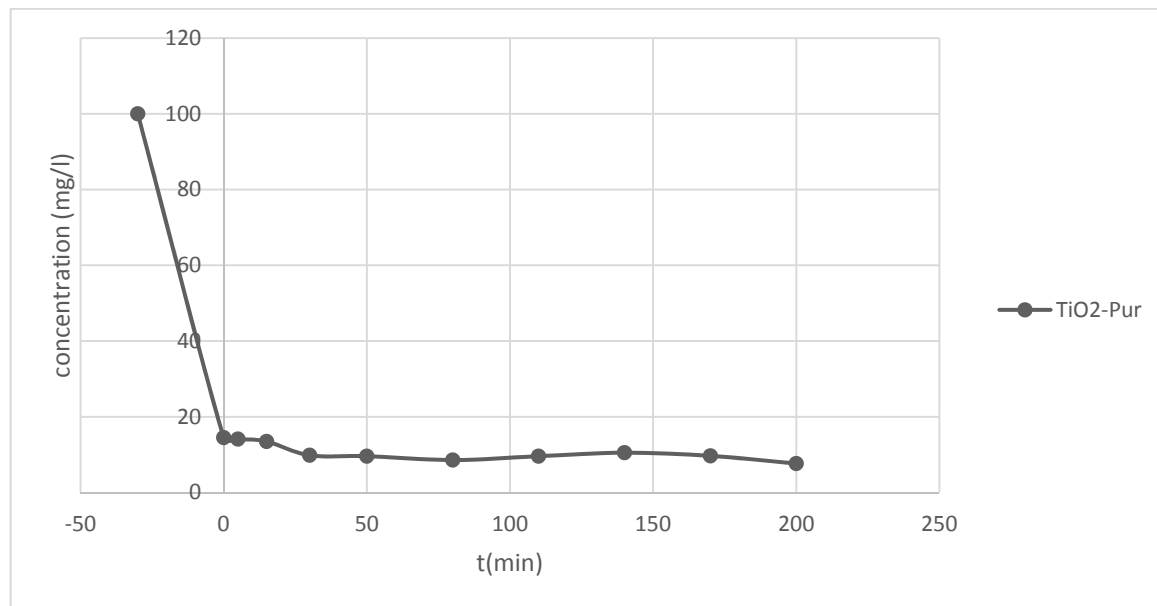
Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques.

Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable, Les nanoparticules de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  est prises comme solide.

### II.1. Activité photocatalytique sous UV-visible

#### II.1.a. Adsorption et la photo dégradation de bleu de méthylène sur $\text{TiO}_2$

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre colorant, nous avons d'abord commencé par l'étude de leur adsorption sur le  $\text{TiO}_2$  pur (en suspension). Pour cet effet, on prépare une solution de BM de concentration de 100 mg/l et d'une masse de 0.04 g de  $\text{TiO}_2$ . La courbe de la figure II.11 donne l'évolution de la concentration résiduelle de notre colorant.



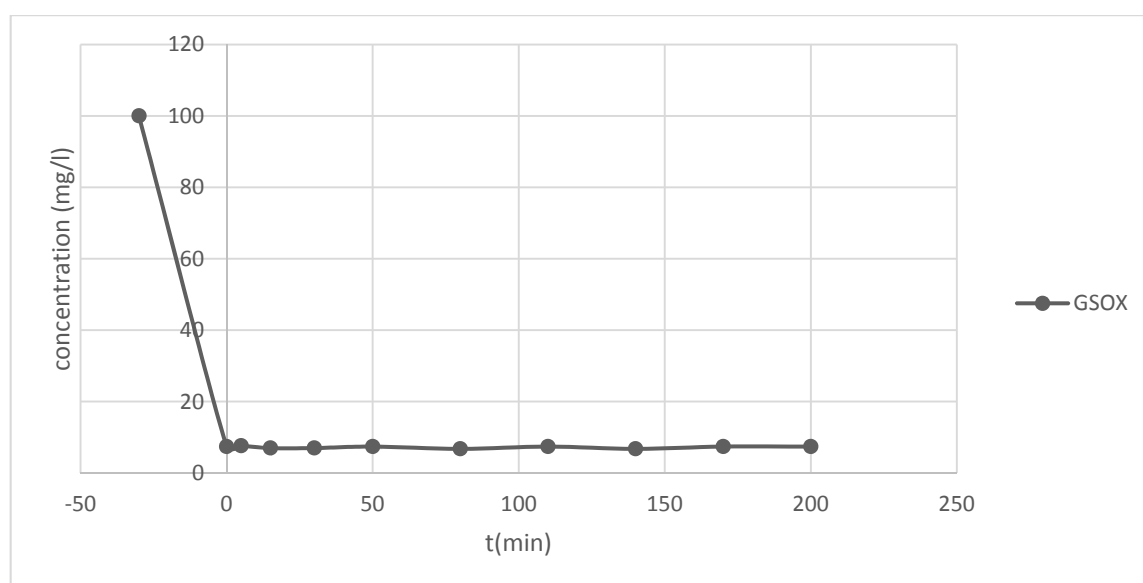
**Figure II.11 :** la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon  $\text{TiO}_2$ -Pur.

Les résultats obtenus montrent que, Les nanoparticule d'oxyde  $\text{TiO}_2$  absorbe sur sa surface les particules de notre colorant BM durent les 30 minutes avec irradiation par UV-

visible. Lorsqu'on irradie la solution à  $t=0$  la concentration diminue de 14mg/l à 7mg/l cette faible diminution observée due à la dégradation photocatalytique du colorant.

### II .1.b. Adsorption et la photo dégradation de bleu de méthylène sur GSOX

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photocatalytique du colorant ne se produit en absence du  $\text{TiO}_2$ , on prépare une solution de BM de concentration de 100 mg/l et d'une masse de 0.04 g de GSOX sont soumises à une irradiation par la lampe UV-visible 365 nm. La courbe de la figure II.12 donne l'évolution de la concentration résiduelle de notre colorant.

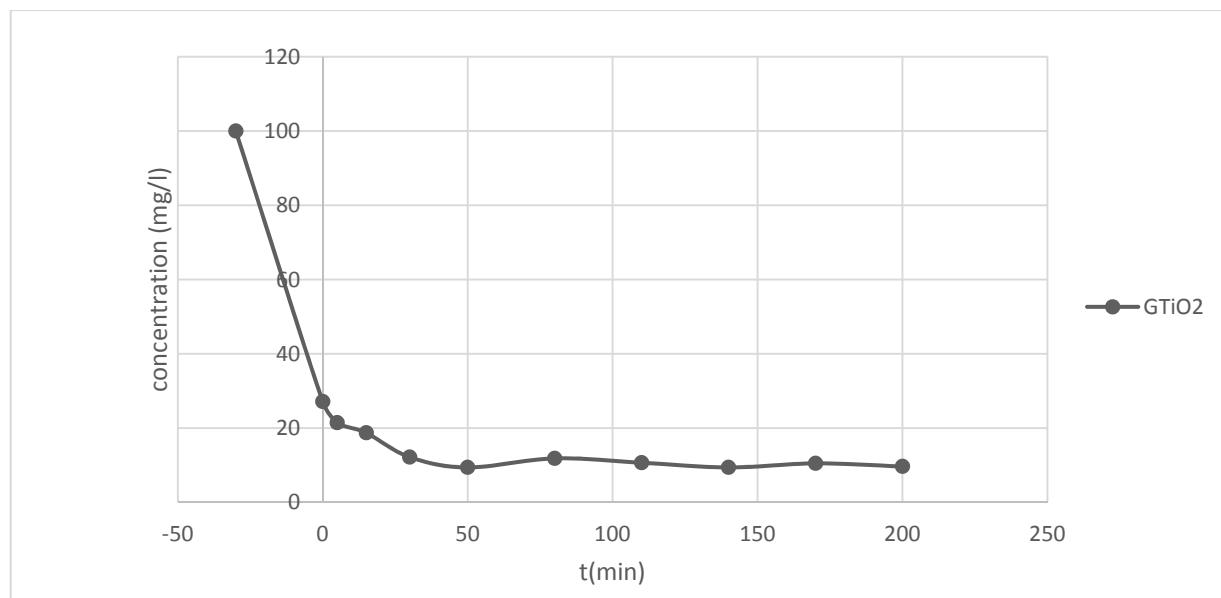


**Figure II.12 :** la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon GSOX.

Les résultats obtenus montrent que Dans l'intervalle de temps ( $t=0$  à  $t=200$  min), aucune décroissance significative de la concentration en solution, Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photocatalyse pendant toute les 200 minutes de teste et la forte diminution de la concentration de 100mg/l à 7mg/l est essentiellement due à l'adsorption (30 min avant irradiation).

### II .1.c. Adsorption et la photo dégradation de bleu de méthylène sur GTiO<sub>2</sub>

Dans le but d'études l'activité photocatalytique des nanocomposites chitosane /TiO<sub>2</sub>, on prépare une solution de BM de concentration de 100 mg/l et d'une masse de 0.04 g de GTiO<sub>2</sub>. la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps en présence ou non d'irradiation UV-visible est présenté dans la figureII.13.



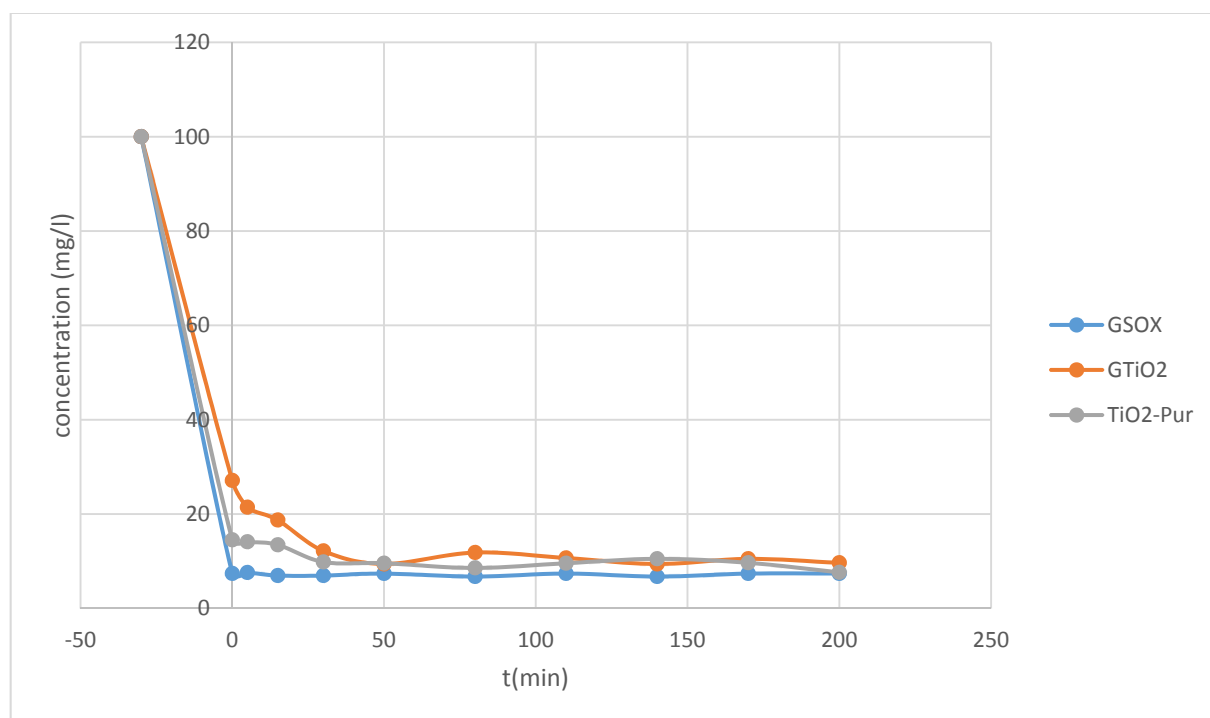
**Figure II.13 :** la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon GTiO<sub>2</sub>.

Les résultats de l'expérience effectuée montrent que, lorsqu'on irradie la solution à  $t=0$ , il y a une légère dégradation du colorant par photocatalyse pendant les 50 minutes d'irradiation, ceci est justifié par la diminution de la concentration du BM de 27mg/l à 7mg/l. Mais, la forte diminution de la concentration de 100mg/l à 27mg/l est essentiellement due à l'adsorption.

## II .2. Etude comparative de la photocatalyse

### II .2.a. L'étude comparative de photocatalyse des différents échantillons

L'étude comparative de l'activité photocatalytique des différents échantillons avant et après irradiation par UV-visible a été testée dans une solution aqueuse du colorant BM de concentration 100 mg /l et d'une masse de 0.04 g pour tous les échantillons. La figureII.14 représente la variation de la concentration résiduelle de BM en fonction du temps pour GSOX GTiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> pur.



**Figure II.14 :** la variation de la concentration de BM reste en fonction du temps pour échantillon GSOX et GTiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Pur.

La courbe de variation de la concentration du colorant en fonction du temps a montré que l'échantillon GSOX, ne manifeste aucune activité photocatalytique pas plus que d'adsorption. La forte diminution de la concentration BM observée avec l'échantillon GSOX en absence de toute irradiation est essentiellement due à l'adsorption et non pas à la photocatalyse. En revanche, l'échantillon GTiO<sub>2</sub> manifeste une faible activité photocatalytique lorsqu'on irradie la solution de  $t = 0$  à  $t = 50$  min, La faible diminution de la concentration BM observée avec l'échantillon GTiO<sub>2</sub> par a pour ou GSOX revient aux interactions entre le gel et l'oxyde qui influe sur l'adsorption de BM sur la surface. Dans de tels procédés, le comportement de nanocomposites GTiO<sub>2</sub> est plus favorable que l'utilisation directe de poudre des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>-Pur. Ces trois courbes montrent que la diminution de la concentration de BM avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 50 minutes.



### II .2.b. L'étude comparative de photocatalyse de différentes concentrations

L'étude comparative de l'activité photocatalytique de différentes concentrations du colorant BM avant et après irradiation par UV-visible et d'une masse de 0.04 g de GTiO<sub>2</sub>.

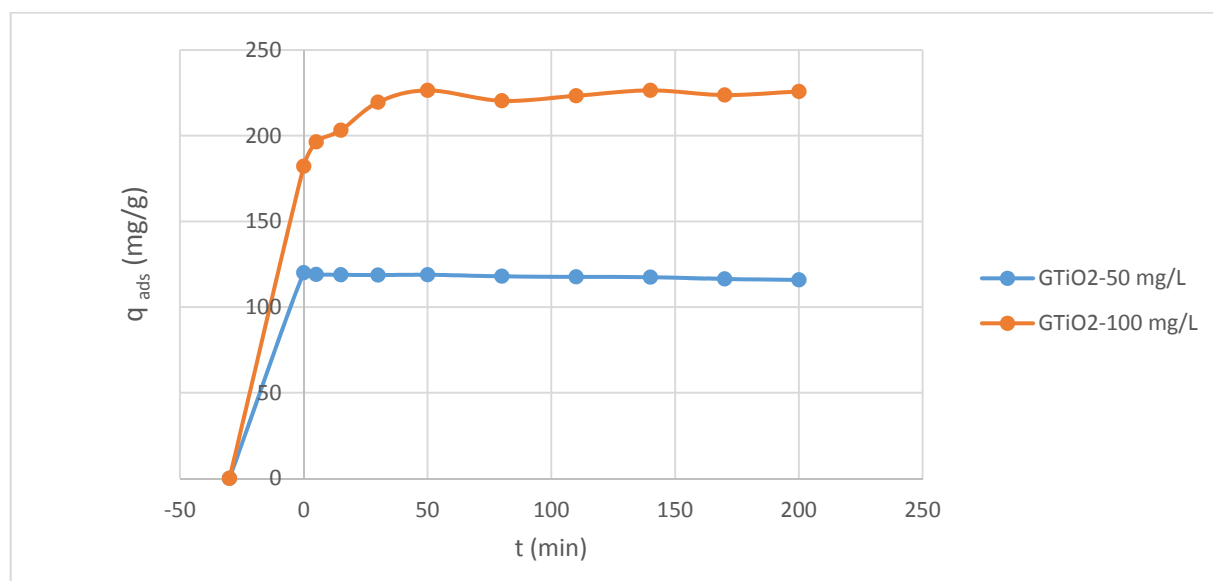


Figure II.15 : Quantité adsorbée de BM par GTiO<sub>2</sub> en déferente concentration.

Ces deux courbes montrent que dans les mêmes conditions, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de BM dans la solution.

### Conclusion

Après cette étude expérimentale réalisée dans le but de tester la performance de notre gel (GTiO<sub>2</sub>) préparé pour la dépollution des eaux usées. A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le pourcentage de l'élimination du **BM** en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur les gels est atteint 90 % au bout de **7 minutes**.
- La modélisation de la cinétique de sorption du BM par la variation de la concentration de MB, montre que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre.
- la classification des isothermes d'adsorption du BM sur le (GTiO<sub>2</sub>) est du type C.
- 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.
- 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.

A la fin de ce chapitre une série de résultats consacrent la photocatalyse a montré :

- aucune dégradation photocatalytique du colorant ne se produit en absence du  $\text{TiO}_2$ .
- L'Hydrogel  $\text{GTiO}_2$  manifeste une faible activité photocatalytique lorsqu'on irradie la solution par une lampe UV-visible.
- Les interactions entre le gel et l'oxyde influent sur l'adsorption de BM sur la surface.
- le comportement de nanocomposites  $\text{GTiO}_2$  est plus favorable que l'utilisation directe de poudre des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ -Pur.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Ouasif<sup>\*</sup> SY, M. L. Bouamrani, M. Talbi T. Aïnane, M. El Kouali ETUDE COMPARATIVE DU PHENOMENE D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE SUR DEUX MATERIAUX ADSORBANTS NATURELS Phys Chem News 58 ( 03 June 2010; Université Hassan II-Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik B.P. 7955, 20702 Casablanca, Maroc.
- [2] HOUDA MLNE, M, KHEIRA eD. Elimination des colorants textiles par un matériau d'origine naturelle: apuxqtuuvë,Kdp,Mtcnfqwp,,`uctqy; 2017.
- [3] Faouzia MB. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. : UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE) 2014.
- [4] Hicham MA. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques: UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1; 2018.
- [5] DJEBAR R. ETUDE DE LA DECOLORATION DU (BM) EN MILIEU HETEROGENE ET HOMOGENE BADIJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY UNIVERSITE BADIJIMOKHTAR-ANNABA; 2019.
- [6] SOUAD G. L'ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE: Université Mohamed Khider – Biskra 2015.
- [7] Québec MdTd. CARACTÉRISATION DES PARTICULES FINES D'UN MATÉRIAU GRANULAIRE DE FONDATION PAR L'ESSAI AU BLEU DE MÉTHYLÈNE Université laval; 2008.
- [8] WAHIBA MeHFMM. Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot: UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID -TLEMCEN; 2019.
- [9] Soumia MY, karima MK. Etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes.: UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA; 2017.
- [10] Mira Abdallah<sup>1</sup>, Akram Hijazi<sup>\*1</sup>, Mostafa Hamieh<sup>2</sup>, Mohamad Alameh<sup>1</sup>, JoumanaToufaily<sup>2</sup>, Hassan Rammal<sup>1</sup>. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus. J Mater Environ Sci. 2016.

- [11] Widad MCOkMD. Elimination de polluant organique(phénol) par adsorption sur argile naturelle: Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued; 2018.
- [12] oula BHZe. Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet organiques UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGL; 2017.
- [13] Souheila MB. Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras; 2013.
- [14] Zhang Z., O'Hara I.M., Kent G.A., Doherty W.O.S., Ind. Crop. Prod. 42 (2013) 41.
- [15] Freundlich H.M.F. *IECF*, (1906) 385- 470.



***CONCLUSION GENERALE***

### CONCLUSION GENERALE

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Le problème est encore plus graves dans le cas des effluents d'industrie textile qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé pour l'environnement car ces rejets sont très toxiques et ont des charges polluantes très élevées. Les procédés classiques utilisés dans les stations de traitement des eaux usées ne sante pas efficaces et pour cela, il faut chercher d'autre procédés moins coûteux et qui permet une dépollution complète de ces rejets[1].

D'après les études réalisées dans ce domaine, nous avons orienté notre axe de recherche vers la combinaison de deux procédés, la photocatalyse hétérogène, et l'adsorption sur des solides.

Généralement, l'utilisation d'adsorbants conventionnés dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de leur capacité élevée d'adsorption et leur grande surface spécifique. Toutefois ces adsorbants sont très couteux, pour cette raison une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants plus respectueux de l'environnement tels que le chitosane du fait de leur forte densité de charge, les dérivés de chitine sont capables d'interagir avec les MES, les microorganismes .Cette propriété est utilisée pour piéger les composés dangereux, pour les éliminer ou les doser. Le chitosane est également employé pour recycler les effluents de l'industrie textile en retenant des pigments. Ses bonnes propriétés ont été observées pour le traitement des eaux usées en utilisant du chitosane comme flocculant[2].

Afin d'améliorer leurs propriétés, ils sont généralement mélangés à d'autres matériaux pour former des composites constitués d'une matrice polymère chargée par des renforts, notamment les oxydes métalliques tel que dioxyde de titane. Ce type de composites suscite un formidable intérêt dans le domaine de traitement des eaux.

Dans cette optique, nous avons élaboré et caractérisé un nouveau matériau organique / inorganique hydrogel nanocomposites à base de chitosane susceptibles de donner lieu à des applications potentielles, en qualité d'agents absorbants de colorants industriels. Les matériaux synthétisés ont été caractérisé par DRX et taux de gonflement.

- L'ensemble des résultats de DRX montrent l'influence de la réticulation sur la morphologie de la structure cristalline.

- DRX a confirmé la réticulation et le piégeage de  $\text{TiO}_2$  au sein de réseau de copolymère synthétisé.
- L'Etude du gonflement des hydrogels dans l'eau montre que nos matériaux subissent un taux de gonflement trop élevée.
- L'hydrogel nanocomposites  $\text{GTiO}_2$  à base de chitosane est un super-absorbent.

Dans la seconde partie, nous avons évalué la performance des hydrogels fabriqués pour éliminer le BM. Les tests d'adsorption ont servi à établir l'affinité de gel vis à vis du colorant (BM) pour optimiser son élimination. L'ensemble des résultats obtenus montre que :

- l'adsorption du BM par les deux adsorbants est rapide et l'efficacité maximale atteinte 1200 mg/g après 7 minutes d'adsorption.
- Les données expérimentales montrent, selon le classement de GILES et Coll, que l'isotherme est de type C.
- L'étude de l'influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption du BM 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.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du BM sur  $\text{GTiO}_2$ .

La troisième partie de ce travail, est consacrée à l'étude de la combinaison de deux procédés, la photocatalyse hétérogène et l'adsorption. Ces études montrent que :

- le comportement de nanocomposites  $\text{GTiO}_2$  est plus favorable que l'utilisation directe de poudre des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ -Pur.

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 :

- augmenter le pourcentage de  $\text{TiO}_2$  incorporé dans l'hydrogel pour augmenter l'activité photocatalytique.
- tester la radiation solaire.
- 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'autres traitements chimiques afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ce matériau.
- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux réels.

### Références bibliographiques

- [1] MOUHOU B.T.B. Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de phosphates de Djebel-Onk: Université A. MIRA - Béjaïa 2015.
- [2] A. A. Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymère et leurs applications dans l'environnement  
Université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM 2014.



## Résumé

Dans le cadre de notre mémoire, nous nous sommes intéressés à l'application des matériaux nanocomposites basés sur l'association de polymères (l'hydrogel à base de chitosane) et des oxydes métalliques en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux usées par l'industrie textile. Nous avons élaboré deux nouveaux matériaux, le premier nanocomposite avec propriétés spécifiques, issues de la synergie entre celles de deux matériaux l'un organique (le chitosane) et l'autre inorganique (dioxyde de titane) et le deuxième hydrogel à base de chitosane. La caractérisation des matériaux par DRX et taux de gonflement se révèlent nécessaires pour la compréhension des résultats et l'évaluation de leurs propriétés et d'expliquer leurs comportements. L'analyse de DRX a montré la réticulation du chitosane par STMP et le piégeage des particules de  $TiO_2$  au sein de réseau polymérique et le taux de gonflement a prouvé que l'hydrogel nanocomposite est un super-absorbent. Par la suite, nous avons combiné les deux procédés Photocatalyse sous irradiation artificielle (lampe à UV-visible) et adsorption afin de tester la puissance de nos matériaux synthétisés sur l'élimination du bleu de méthylène. Les résultats expérimentaux d'adsorption ont montré une élimination remarquable dès les 7 premières minutes et des capacités d'adsorption plus de 1000 mg/g. Les données expérimentales étaient bien modélisées par une équation cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Freundlich décrivait d'une manière satisfaisante le phénomène. En revanche, les résultats de photocatalyse ont présenté une faible activité photocatalytique de l'hydrogel nanocomposite à cause de faible teneur de  $TiO_2$ .

**Mots clé :** Nanocomposites, chitosane, dioxyde de titane, adsorption, colorant, photocatalyse.

## Abstract

As part of our thesis, we were interested in the application of nanocomposite materials based on the combination of polymers (the hydrogel based on chitosan) and metal oxides as adsorbents in the treatment of wastewater by textile industry. We have developed two new materials, the first nanocomposites with specific properties, resulting from the synergy between those of two materials, one organic (chitosan) and the other inorganic (titanium dioxide) and the second hydrogel based on chitosan. The characterization of materials by XRD and swelling rate are necessary for the understanding of the results and the evaluation of their properties and to explain their behavior. XRD analysis showed the crosslinking of chitosan by STMP and the tolling of  $TiO_2$  particles within the polymer network and the swelling rate proved that the nanocomposite hydrogel is a super-absorbent. Subsequently, We combined the two processes Photocatalysis under artificial irradiation (UV-visible lamp) and adsorption in order to test the power of our synthesized materials on the elimination of methylene blue. The experimental results of adsorption showed remarkable elimination from the first 7 minutes and adsorption capacities over 1000 mg / g. The experimental data were well modeled by a pseudo-second order kinetic equation, and the Freundlich isotherm satisfactorily described the phenomenon. In contrast, photocatalysis results showed low photocatalytic activity of nanocomposite hydrogel due to low  $TiO_2$  content.

**Keywords :** Nanocomposites, chitosan, titanium dioxide, adsorption, dye, photocatalysis.

## ملخص

كجزء من أطروحتنا، كنا مهتمين بتطبيق المواد النانوية المركبة على أساس مزيج من البوليمرات (الهلاميات المائية أساسه الكيتوزان) وأكاسيد المعادن كمواد ماصة في معالجة مياه المستعملة في صناعة الانسجة. قد طورنا مادتين جديدتين، أولهما مركبات نانوية جديدة بخصائص محددة، ناتجة عن التآزر بين مادتين، إحداهما عضوية (الكيتوزان) والأخرى غير عضوية (ثاني أكسيد التيتانيوم)، والثانية الهلاميات المائية على أساس الكيتوزان. يعد توصيف المواد بواسطة XRD ومعدل التورم ضروريين لفهم النتائج وتقييم خصائصها وشرح سلوكها. أظهر تحليل XRD تشابك الكيتوزان بواسطة STMP وتقطيع جسيمات  $TiO_2$  داخل شبكة البوليمر وأثبت معدل التورم أن الهلاميات المائية النانوية المركبة فائقة الامتصاص. بعد ذلك، قمنا بدمج العمليتين التحفيز الضوئي تحت الإشعاع الاصطناعي (المصباح المرئي للأشعة فوق البنفسجية) والامتصاص من أجل اختبار قوة المواد المصنعة لدينا على التخلص من الأزرق الميثيلين. أظهرت النتائج التجريبية للامتصاص إزالة ملحوظة من أول 7 دقائق وقدرة امتصاص تزيد عن 1000 مجم / جم. تم نمذجة البيانات التجريبية جيدًا بواسطة معادلة حركية من الدرجة الثانية الزائفة، ووصفت متساوي الحرارة لفرانكلش هذه الظاهرة بشكل مقبول. في المقابل، أظهرت نتائج التحفيز الضوئي انخفاض نشاط التحفيز الضوئي للهلاميات المائية النانوية المركبة بسبب انخفاض محتوى  $TiO_2$ .

**الكلمات المفتاحية:** مركبات النانو، الكيتوزان، ثاني أكسيد التيتانيوم، الامتصاص، الصبغة، التحفيز الضوئي.