

*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>elle</sup> : Benhellal Hassiba.**

**M<sup>elle</sup> : Ghazi Fatima.**

## **Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

**Sujet :**

**Etude Théorique Des Membranes Hybrides**

**Soutenu le : 5 octobre 2020**

**Devant le jury:**

<b>Pr D.Tourki</b>	<b>(professeur)</b>	<b>Président</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr L.Bouhadjar</b>	<b>(M.C.A)</b>	<b>Examineur</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr Aek .chougui</b>	<b>(M.C.A)</b>	<b>Encadreur</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr H. Sehil</b>	<b>(M.C.B)</b>	<b>Co .encadreur</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>

# *R*emerciements

*N*ant toute chose, nous tenons à remercier **Dieu** le tout puissant, de nous avoir donné la force, la patience et le courage pour réaliser ce travail. Ainsi nous remercions profondément notre encadreur Mr.**CHOUGUI. A** et notre co-encadreur Madame **SHIL. H** pour l'honneur qu'ils nous ont pris en charge, pour leur soutien, leur attention et leurs conseils.

*N*ous profonds remerciement s'adressent aussi à **pr. TOURKID** pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury.

*N*ous adressons aussi nos plus vifs remerciements à **Mr. BOUHADJAR L** d'avoir accepté d'examiner ce travail, nous sommes très honorés de sa présence dans ce jury.

*N*ous remercions également les ingénieurs de laboratoire de chimie **Mr .Larbi.A et Mr.Hadidi.A** pour leurs aides précieuses et ses encouragements.

*N*ous remercions les plus sincères à nos très chers parents, à qui nous devons une infinie reconnaissance pour leur soutien moral, matériel et réconfort qu'ils nous ont apporté.

*N*ous tenons à remercier tous les enseignants du département de chimies et compris les membres de l'administration qui nous ont aidés pendant toute notre scolarité universitaire.

*N*ous tenons à remercier tous nos collègues et nos amis au niveau du département de chimies ou dans d'autres départements.

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*À mes chers parents ma mère Halima et mon père Mohamed.*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*À mes frères : Abdelkader, Miloud.*

*À mes chères sœurs : Meriem, Amel, Souad, Naima, Amina, Nesrine.*

*À ma chère binôme Fatima ainsi à toute sa famille.*

*À mes très chères amie Chahrazed.*

*Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation, je pense notamment à Mlle SEHIL.H.*

*Sans oublier tous les professeurs que ce du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieure.*

*Hassiba*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*À mes chers parents ma mère et mon père.*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*À mes frères.*

*À mes chères sœurs.*

*À ma chère binôme Hassiba ainsi à toute sa famille.*

*À ma très chère amie Rima.*

*Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation, je pense notamment à Mlle SEHIL.H.*

*Sans oublier tous les professeurs que ce du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieure.*

*Fatima*



## Liste des abréviations

PVC :	Polyvinyle chloride
PS :	Polysulfones
PES :	Polyethersulfone
PVA :	Polyvinyle acétate
O :	Organique
I :	Inorganique
PH :	Potentiel hydrogène
T-O :	Tétraédres-octaédres
T-O-T:	Tétraédres-octaédres- tétraèdres
$Q_0$ :	Capacité d'adsorption du support (mg.g-1).
$C_0$ :	Concentration initiale du substrat (mg.L-1) à $t = 0$ .
$C_t$ :	Concentration du substrat (mg.L-1) à l'instant $t$ du processus d'adsorption.
V :	Volume de la solution (litre).
m :	Masse du support (g).
R :	Le pourcentage de la quantité du bleu méthylène.
$K_1$ :	Constante de vitesse d'adsorption (min-1).
$Q_t$ :	Quantité adsorbée à l'instant $t$ (mg/g).
$Q_e$ :	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
t :	Temps (min).
$Q_e$ :	La quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g).
$C_e$ :	La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).
K et n :	Les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.
n:	Coefficient de l'équation de Freundlich
$Q_e$ :	La quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g).
$C_e$ :	La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).
$Q_{max}$ :	La quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).
K :	La constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg).

## Liste des figures

<b>Figure .I.1:</b> Polymère a chaine linéaire .....	3
<b>Figure.I.2 :</b> Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel.....	3
<b>Figure .I.3 :</b> polymère réticulée .....	4
<b>Figure. I.4 :</b> structure chimique de chitosane .....	6
<b>Figure. I.5:</b> production et structure chimique de la chitine et du chitosane .....	7
<b>Figure.I.6 :</b> unités structurelles (abc) .tétraédriques et octaédriques .....	12
<b>Figure. I.7 :</b> Représentation schématique de la structure de la kaolinite.....	14
<b>Figure.I.8:</b> représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT .....	14
<b>Figure.I.9:</b> représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO .....	15
<b>Figure. I.10:</b> Membrane sélective (adapte d'après et al 1996).....	16
<b>Figure.I.11 :</b> les interactions ioniques possibles entre le groupe (-coo-) d'alginate de Sodium et le groupe cationique protoné (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) de chitosane.....	20
<b>Figure I.12:</b> schéma simplifié des trois mécanismes de formation d'un hybride organique – inorganique .....	22
<b>Figure II.1:</b> Formule chimique d'azoïque .....	25
<b>Figure II.2:</b> Formule chimique de l'antraquinone.....	25
<b>Figure II.3:</b> Formule chimique d'indigoïdes .....	25
<b>Figure II.4:</b> Formule développée du Bleu Capri .....	26
<b>Figure II.5 :</b> Formule développée du rouge Congo.....	26
<b>Figure.II.6:</b> Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2 .....	27
<b>Figure II.7 :</b> Les dangers des rejets textiles.....	29
<b>Figure II.8 :</b> Structure chimique du bleu de méthylène .....	30

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Propriétés biologique du chitosane .....	8
<b>Tableau I.2:</b> Classification structurale des matériaux hybrides organique inorganiques .....	21
<b>Tableu .II.1:</b> Propriétés physico- chimiques du bleu méthylène.....	31



## Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### CHAPITRE I :

#### Etude biographique polymère, chitosane, argile, membrane.

A.I. Polymère .....	2
A.I.1.introduction .....	2
A.I.2.définition d'un polymère .....	2
A.I.3.définition d'un monomère .....	2
A.I.4.classification des polymères .....	2
A.I.4.1.selon leurs structures (dimensionnalité).....	2
A.I.4.1.a.Polymère linéaire (monodimensionnel) .....	2
A.I.4.1 .b .polymères bidimensionnels.....	3
A.I.4.1.c.Polymère tridimensionnel (réticulé).....	3
A.I.4.2. Suivant leurs propriétés thermique .....	4
A.I.4.2.a.Polymères thermoplastiques.....	4
A.I.4.2.b.Polymères thermodurcissables .....	4
A.I.4.2.c.Les élastomères .....	4
A.I.4.3. Suivant leurs origines.....	5
A.I.4.3.a.Polymères naturels .....	5
A.I. 4.3.b. Polymères artificiels (ou régénérés).....	5
A.I.4.3.c.Polymères synthétiques .....	5
B.I.chitosane.....	6
B.I.1.Introduction .....	6
B.I.2.Extraction du chitosane .....	6
B.I.3. Propriété du chitosane .....	7
B.I.4.Les Applications du chitosane.....	9
B.I.4.1. Purification de l'eau usée .....	9
B.I.4.2.Additif pour papier .....	9
B.I.4.3.Agriculture .....	9
B.I.4.4. Domaine pharmaceutique.....	9
B.I.4.5. Les cosmétique.....	10

B.I.5. Les avantages et les inconvénients du chitosane.....	10
B.I.5.1. Les avantages .....	10
B.I.5.2. Les inconvénients .....	10
C.I. Argile.....	11
C.I.1. Introduction .....	11
C.I.2. Structure des minéraux argileux.....	11
C.I.2.1. La couche octaédrique.....	11
C.I.2.2. La couche tétraédrique.....	11
C.I.3. Propriétés des argiles.....	12
C.I.4. Les principaux types de minéraux argileux.....	12
C.I.4.1. La kaolinite.....	12
C.I.4.2. Les illites .....	12
C.I.4.3. Les Smectites .....	13
C.I.4.4. Les chlorites .....	13
C.I.5. Classification des minéraux argileux .....	13
C.I.5.1. Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7 Å.....	13
C.I.5.2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10 Å .....	14
C.I.5.3. Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14 Å .....	15
D.I. membrane.....	16
D.I.1. définition de membrane .....	16
D.I.2. Classification de membrane .....	16
D.I.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation.....	16
D.I.2.2. Classification d'après la morphologie.....	17
D.I.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes .....	17
D.I.2.4. Classification d'après la nature chimique .....	18
D.I.3. Les membranes à base de polymères .....	18
D.I.3.1. Les membranes à base de chitosane modifié .....	18
D.I.3.2. Membranes à base de chitosane réticulé .....	19
D.I.4. Membrane à base de mélanges de polymères .....	19
D.I.4.1. Membranes inorganiques .....	20
D.I.4.2. Membrane hybrides.....	21
D.I.5. Classement des matériaux hybrides .....	21
D.I.6. Les différents types d'hybrides polymères-argiles .....	22
D.I.6.1. Microcomposite ou conventionnel.....	22

D.I.6.2.Nanocomposite intercalé.....	22
D.I.6.3.Nanocomposite exfolié .....	22
D.I.7.les membranes composites ou nano composites argile-polymère.....	22

## Chapitre II

### Etude bibliographique sur colorant, adsorption.

A.II. Colorant .....	24
A.II.1.Introduction.....	24
A.II.2.Définition.....	24
A.II.3.Classification des colorants .....	24
A.II.3.1.Classification chimique des colorants .....	24
A.II.3.1.a.Colorants azoïques .....	24
A.II.3.1.b.Colorants anthraquinoniques .....	25
A.II.3.1.c.Colorants indigoïdes .....	25
A.II.3.2.Classification tinctoriale .....	26
A.II.3.2.a.Colorants basiques ou cationiques .....	26
A.II.3.2.b.Colorants acides ou anioniques .....	26
A.II.3.2.c.Colorants à complexe métallique.....	27
A.II.3.2.d.Colorants réactifs .....	27
A.II.4.Toxicité.....	27
A.II.4.1.Toxicité sur la santé humaine .....	28
A.II.4.2. Toxicité des milieux aquatiques .....	28
A.II.5. Danger environnemental.....	28
A.II.6.L'utilisation des colorants.....	29
A.II.7.Rôle des colorants.....	29
A.II.8. Caractéristiques des colorants.....	30
A.II.8.1.Bleu de méthylène .....	30
A.II.9.Les propriétés bleu de méthylène .....	31
A.II.10.Toxicité du bleu de méthylène.....	31
B.II. Adsorption.....	33
B.II.1. Définition .....	33
B.II.2.Nature de l'adsorption .....	33
B.II.2.1.Physisorption.....	33
B.II.2.2.Chimisorption .....	33
B.II.3.La Cinétique d'adsorption (Calcule de capacité d'adsorption.....	34

B.II.4.les Modèles d'adsorptions.....	34
B.II.4.1.Modèle de la cinétique du pseudo- premier ordre .....	34
B.II.4.2.Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	35
B.II.5.Isothermes d'adsorption.....	35
B.II.5.1. Modèle de Freundlich .....	35
B.II.5.2. Modèle de Langmuir.....	36
B.II.6.Les paramètres influençant l'adsorption .....	37
B.II.7.Domaine d'application de l'adsorption.....	37
Références bibliographiques .....	38
Conclusion générale .....	50

*Introduction générale*



## Introduction générale

---

Depuis les quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans des secteurs d'activité aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, l'agroalimentaire, le domaine pharmaceutique, les biotechnologies, la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels...etc. Ce développement est lié aux avantages que les procédés à membranes présentent par rapport aux techniques de séparation conventionnelle.

Le traitement des eaux usées, domestiques et industrielles, est devenu une priorité pour tout secteur industriel et toute communauté urbaine [1]. Parmi les solutions possibles, les techniques membranaires occupent une place privilégiée grâce à leurs performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles.

Parmi les différents types de membranes (organiques, inorganiques ou hybrides), les membranes hybrides présentent de nombreux avantages [2].

Au cours des dernières années, beaucoup de recherches ont été consacrées à l'élaboration de nouveaux types des membranes organiques c'est-à-dire de nature polymère vu la facilité de synthèse et le prix relativement bas. Cependant, ces membranes ont une durée de vie limitée.

Des récents travaux de recherche depuis 1990 ont montré la possibilité d'utiliser les mélanges argile/polymère afin de synthétiser des membranes mixtes performantes à de faibles coûts. Liés à la protection de l'environnement.

En reliant la science des matériaux aux problèmes de pollution des eaux découle notre travail de recherche, sachant que à cause de l'épidémie de covid -19 on n'a pas pu accéder au laboratoire pour cette raison cette exposée est portée sur la collection des différentes informations collecter à partir des différentes informations collecter à partir des différentes sources.

Ce travail s'articule autour de deux chapitres :

- Le premier chapitre, présente une revue bibliographique sur les polymères, le chitosane, les argiles et les membranes.
- Le deuxième chapitre de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau, les colorants et la technique de l'adsorption.

Chapitre –I–

---

Etude bibliographique sur polymère, chitosane, argile, membrane.

## **A.I. polymère**

### **A.I.1.Introduction**

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leurs larges gammes de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelque fois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

### **A.I.2.Définition d'un Polymère**

Une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs) reliées par des liaisons covalentes [4].

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

### **A.I.3. Définition d'un monomère**

Un monomère est une molécule simple, et capable de se combiner à d'autres Molécules semblables ou différentes pour former un polymère [5].

### **A.I.4.classification des polymères**

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers Critères :

#### **A.I.4.1.selon leurs structures (dimensionnalité)**

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories

##### **A.I.4.1.a.Polymère linéaire (monodimensionnel)**

Il s'agit d'une structure simple où les motifs de répétition sont reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques [6].

Un polymère linéaire peut être représenté par le schéma de la figure(I.1).



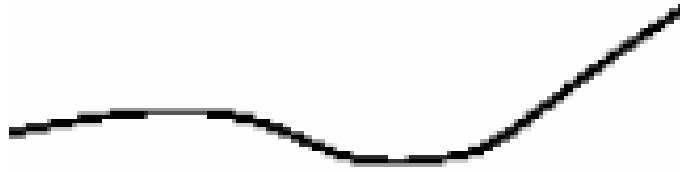


Figure .I.1: Polymère a chaine linéaire [6]

#### A.I.4.1.b.polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone, graphite, kératine...), ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples [5].

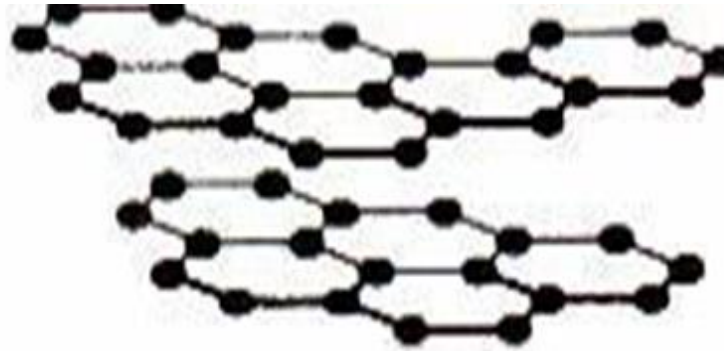


Figure.I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel [5]

#### A.I.4.1.c.Polymère tridimensionnel (réticulé)

Les chaînes polymères forment de réticulât ou du réseau tridimensionnel dans lesquels les liaisons peuvent être de nature covalente ou des interactions physique [7].

Ces polymères réticulés présentent alors les propriétés suivantes :

- Ils sont non solubles et non fusibles.
- Difficiles à recycler.
- Gonflables sous l'effet d'un solvant.

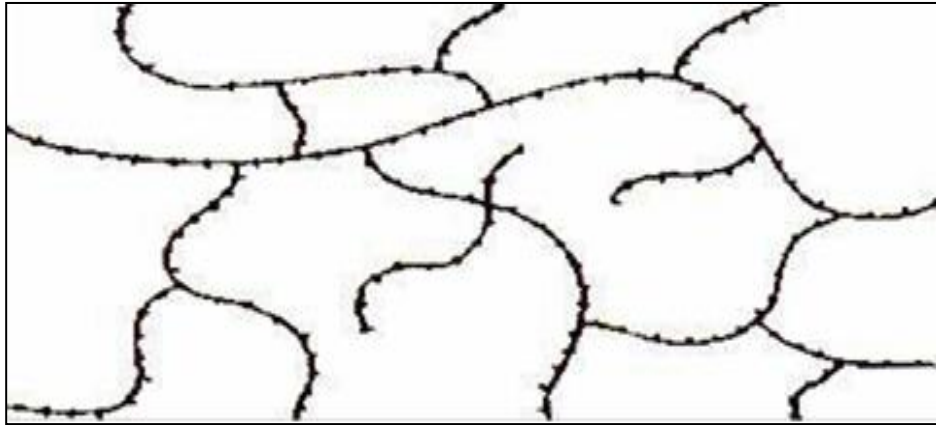


Figure .I.3 : Polymère réticulée [7].

#### A.I.4.2. Suivant leurs propriétés thermiques

##### A.I.4.2.a. Polymères thermoplastiques

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires [8].



##### A.I.4.2.b. Polymères thermodurcissables

Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [8].



##### A.I.4.2.c. Les élastomères

Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience.



Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [8].

#### **A.I.4.3. Suivant leurs origines**

##### **A.I.4.3.a. Polymères naturels**

Les polymères naturels sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, chitosane, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc [8].

##### **A.I.4.3.b. Polymères artificiels (ou régénérés)**

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 [8].

##### **A.I.4.3.c. Polymères synthétiques**

Les premiers polymères synthétiques obtenus à partir de la modification des polymères naturels ont commencé à apparaître afin d'améliorer leurs propriétés physiques pour pouvoir les utiliser. Ainsi, la bakélite est le premier polymère entièrement synthétique développé par le chimiste belge Leo Hendrik Baekeland en 1907 [9].

C'est un matériau très durable issu de matériaux peu coûteux tels que le phénol et le formaldéhyde.

## B.I. Chitosane

### B.I.1.Introduction

Le chitosane est un polysaccharide linéaire formé d'unités D-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques et de N-acétyl-D-glucosamine. Le chitosane est dérivé de la chitine, le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose. Elle est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards, ...), des cuticules des insectes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries [10].

En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

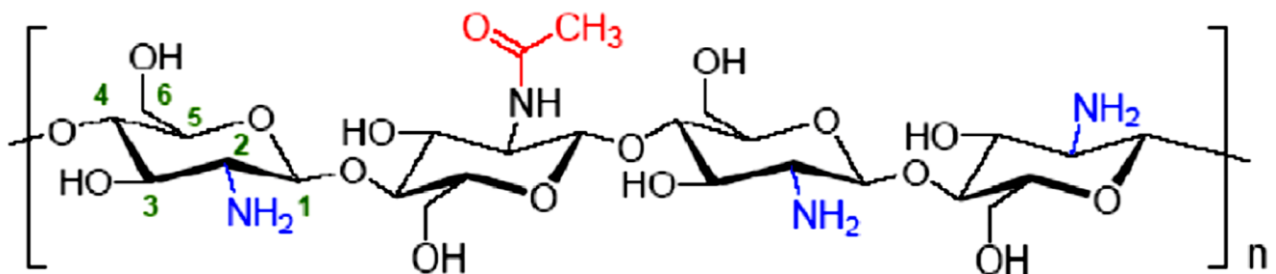


Figure. I.4 : Structure chimique de chitosane [11]

### B.I.2.Extraction du chitosane

La production commerciale de chitosane utilise la chitine provenant des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes [12, 13].

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane, La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la Chitine pour avoir des groupes amines.

D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [14].

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- ✓ voie chimique : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou [NH<sub>2</sub> – NH<sub>2</sub>]) [15].
- ✓ voie enzymatique : avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine [16].

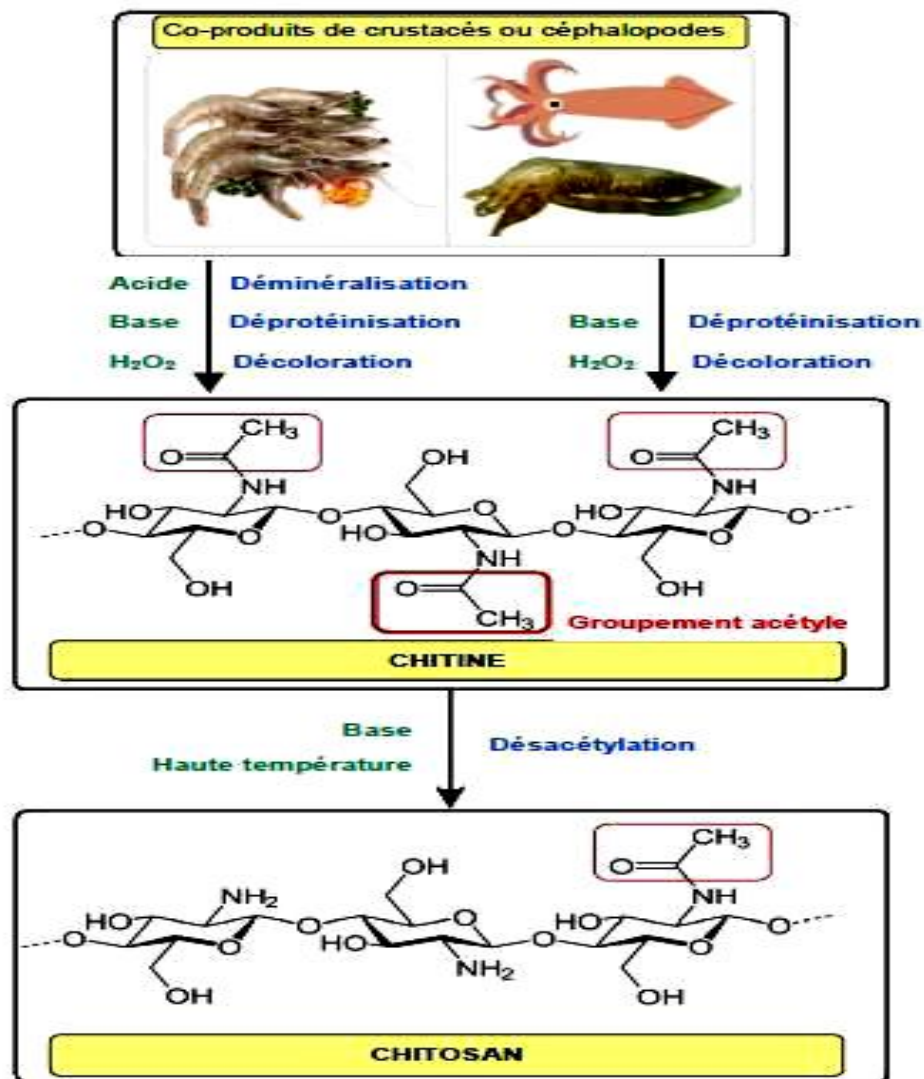


Figure. I.5: production et structure chimique de la chitine et du chitosane [16].

### B.I.3. Propriété de chitosane

Les chaînes macromoléculaires de chitosane sont caractérisées par leur masse moléculaire et leur degré d'acétylation. La troisième caractéristique importante porte sur la cristallinité du polymère (le chitosane est une substance semi-cristalline). D'un point de vue chimique, sa structure est similaire à celle de cellulose. Par contre, la présence d'une fonction amine primaire de PKa proche de 6,3 (le PKa est fonction du DA) en position 2 du noyau glucopyranose confère au chitosane des propriétés chimiques et physico-chimiques qui en font un polymère possédant un ensemble de propriétés remarquable. Le chitosane est à la fois une macromoléculaire polyaminée et polyhydroxylée qui devient un polyélectrolyte lorsque le groupement aminée est protoné (il se solubilise en milieu acide).

Il possède alors un fort potentiel en raison de son caractère polycationique qui le distingue des autres polymères naturels qui sont général anioniques [17-18-19].

Ce biopolymère présente également propriété biologiques variées. Les propriété intrinsèques du chitosane influent sur sa solubilité en milieux aqueux ,son hydratation ,sa structure tridimensionnelle , sa viscosité ,son aptitude à participer dans des interactions ioniques, sa capacité à lier des molécules organiques et des sels des métaux lourds et autres, et sa facilité à subir des modifications chimiques qui permettent de créer une multitude de dérivées aux physico-chimiques et biologiques variées [20].

**Tableau I.1.Propriétés biologique du chitosane [20]**

<b>Propriétés</b>	<b>Description</b>
Physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Polyamine linéaire, hydrophile</li> <li>– Structure semi-rigide, réactive</li> <li>– Matériau brut non poreux</li> </ul>
Polyélectrolytes en milieux acide	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Polymère cationique à forte densité de charge</li> </ul>
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Matériau non toxique</li> <li>– Substance biocompatible</li> <li>– Bio résorbable et biodégradable</li> <li>– Activité antibactérienne et antifougingue</li> <li>– Agent hypocholestérolémiant</li> <li>– Activité hémostatique</li> <li>– Stimule la croissance cellulaire</li> </ul>
Filmogènes : interactions avec d'autres substances	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Complexation /chélation</li> <li>– Propriétés de coagulation /floculation et d'adsorption</li> <li>– Propriétés de rétention d'eau</li> <li>– Propriété d'adhésion</li> </ul>

#### **B.I.4.Les Applications du chitosane**

##### **B.I.4.1.Purification de l'eau usée**

La plus large utilisation du chitosane est dans la clarification des eaux usées et des Effluents. La prise de conscience des problèmes écologiques et sanitaires liés aux métaux lourds et les pesticides, et leur accumulation dans la chaîne alimentaire a incité la nécessité d'une purification rigoureuse de l'eau industrielle avant sa décharge pour l'utilisation [21].

Grâce à sa structure moléculaire unique, le chitosane a une affinité élevée pour certaines classes de colorants, y compris les colorants sulfurés et les colorants à base de Naphtol. Il est aussi utilisé dans la séparation des colloïdes et les particules dispersées dans Les déchets de transformation d'aliments [21].

##### **B.I.4.2.Additif pour papier**

Le chitosane confère une résistance à l'état humide au papier. L'utilisation de Chitosane donne de meilleures caractéristiques de finition de papier [21].

##### **B.I.4.3.Agriculture**

Le chitosane et ses dérivés ont des propriétés antifongiques et protectrices des Plantes, déclenchant un mécanisme de défense chez les plantes contre les infections et les attaques de parasites, même à de très faibles concentrations. Il est utilisé sous forme de solution ou de revêtement de la semence. Il agit à différents niveaux, en renforçant le système racinaire et en épaississant la tige. Il agit aussi tel un fertilisant en accélérant la germination et la croissance des plantes [21].

Nous pouvons résumer l'utilisation du chitosane dans ce domaine comme :

- Agent additif de conservation de fruits et de légumes.
- Agent antimicrobien pour éviter la détérioration des aliments.
- Agent moussant dans l'industrie de boissons [22].

##### **B.I.4.4.Domaine pharmaceutique**

Les propriétés biologiques, de biocompatibilité et bio-activité du chitosane Permettent de nombreuses applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques. Il trouve de ce fait des applications en tant que revêtement d'objet mis en contact avec le sang comme les prothèses vasculaires ou les valves cardiaques [21].

Le chitosane accélère la cicatrisation des plaies, ces propriétés cicatrisantes sont également utilisées pour fabriquer des fils de structure et des dispositifs chirurgicaux utilisés comme pansement lors d'opération ou de peaux artificielles utilisables dans le traitement des grands brûlés.

Des études récentes tendent à montrer que le chitosane exerce un effet bénéfique sur le renforcement du système immunitaire, le contrôle du niveau de cholestérol et du sucre dans le sang, le chitosane diminue le risque d'hypertension et de cancer tout en stimulant les fonctions hépatiques et immunitaires et règle le transit intestinal [22].

Le chitosane possède toutes les caractéristiques requises pour fabriquer des Lentilles de contact idéales, avec une clarté optique. Dans les crèmes dentaires, il prolonge la durée de conservation de pâte et contribue également à la régénération de gencives défectueuses [21].

#### **B.I.4.5. Les cosmétique**

Le chitosane est utilisé dans les crèmes et les lotions et quelques-uns de ses dérivés sont aussi utilisés dans la préparation des vernis à ongles. Le chitosane dépolymérisé et la carboxyméthyle chitine ont été utilisés comme éléments actifs dans des produits tels que le shampoing et le revitalisant vu la viscosité de leurs solutions aqueuses, leur caractère filmogène, leur capacité de rétention d'humidité et leur adoucissement de la peau et des cheveux [21].

#### **B.I.5. Les avantages et les inconvénients du chitosane**

##### **B.I.5.1. Les avantages**

- Polymère naturel peu coûteux [23].
- Capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants [23].
- Rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées [23].
- Excellentes propriétés de diffusion [23].
- Effluent traité de haute qualité [23].

##### **B.I.5.2. Les inconvénients**

- Capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide, du degré de désacétylation et du Ph [23].
- Exige de la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption [23].



## C.I. Argile

### C.I.1.Introduction

L'argile est une matière première utilisée déduits longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définies et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par les minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquents sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates [24].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont dimension moyenne est de  $2\mu\text{m}$  environ [25].



### C.I.2.Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dans le squelette et essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

#### C.I.2.1.La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés [26].

#### C.I.2.2.la couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [26].

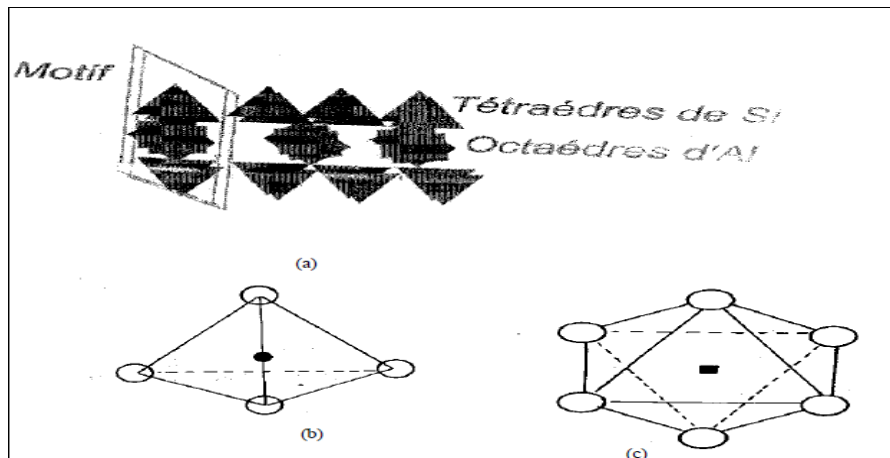


Figure.I.6 : Unités structurales (abc) .tétraédriques et octaédriques [26].

### C.I.3.Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

1. Formes et surfaces spécifiques [26].
2. Capacités d'adsorption d'eau et de gonflement [26].
3. Multiples possibilités d'échanges cationiques [26].
4. Activité des argiles [26].

### C.I.4.Les principaux types de minéraux argileux

#### C.I.4.1.La kaolinite

À une couche d'octaédres et une couche de tétraédres, l'épaisseur du feuillet élémentaire est de 0.7nm. Ces feuillets élémentaires adhèrent assez fortement entre eux par leurs faces basales, des liaisons hydrogènes existantes entre les hydroxyles de la base d'un feuillet et les oxygènes du haut du feuillet en dessous [27].

#### C.I.4.2.Les illites

Cette argile est pauvre en magnésie, mais fortement calcique. Elle est d'une qualité inférieure à la montmorillonite, mais très efficace du fait de son pouvoir d'absorption [28].

#### **C.I.4.3.Les Smectites**

Ancienne famille des montmorillonites forment une famille nombreuse, bâtie sur le même modèle que les illites, mais l'empilement des feuillets élémentaires est désordonné : chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent.

Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement. Peuvent se loger dans cet espace inter foliaire des cations divers [29].

#### **C.I.4.4.Les chlorites**

Les chlorites sont connus dans les schistes cristallins, les roches hydrothermales et les altérations de nombreux silicates [28].

Il existe une grande variété, en raison des multiples substitutions homéotypiques possibles dans la structure [30].

#### **C.I.5.Classification des minéraux argileux**

On distingue parmi les minéraux argileux trois grands groupes (1/1, 2/1 et 2/1/1), leur distinction a été établie en fonction de la composition chimique, de l'épaisseur des feuillets, de la grandeur de l'espace interfoliaire et de la valeur de la capacité d'échange de cations [31].

##### **C.I.5.1.Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7 Å**

Le Feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche Octaédrique. Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations  $Al^{3+}$ , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principe de substitution isomorphe.

Donc le feuillet est neutre et sa capacité d'échange cationique est très faible (0,03 à 15 méq/100 g) (cas des kaolinites) [31].

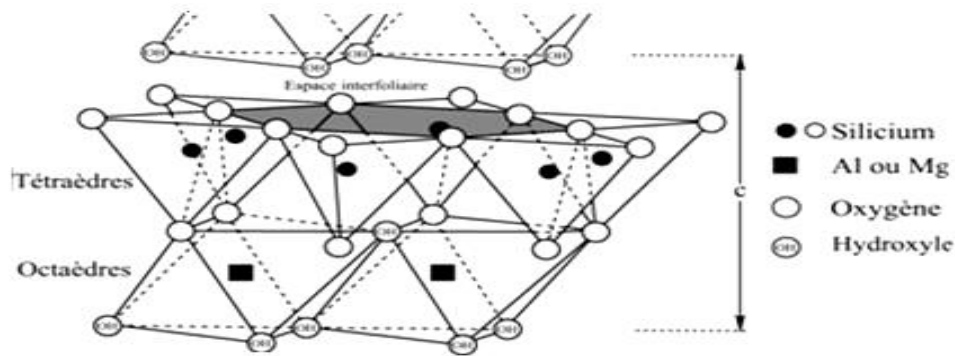


Figure. I.7 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite [31]

### C.I.5.2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10 Å

Ce type correspond aux illites, smectites et vermiculites ; il comporte trois couches : deux couches tétraédriques de silice, encadrant une couche octaédrique alumineuse ; mais cette couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types : Le premier type est dioctaédrique telles que les illites et les smectites (montmorillonites, saponites, beidellites et les nontronites) et le second type est trioctaédrique (cas des vermiculites) [30].

La couche est dite trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents et dioctaédrique si seuls deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents.

La plupart des espèces de ce groupe sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des feuillets chargés avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaire.

Ces feuillets, séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une capacité d'échange cationique élevée (45 à 140 meq/100g) [31].

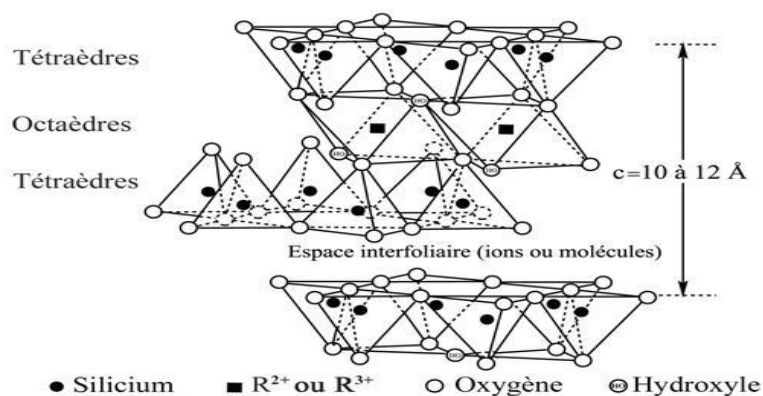
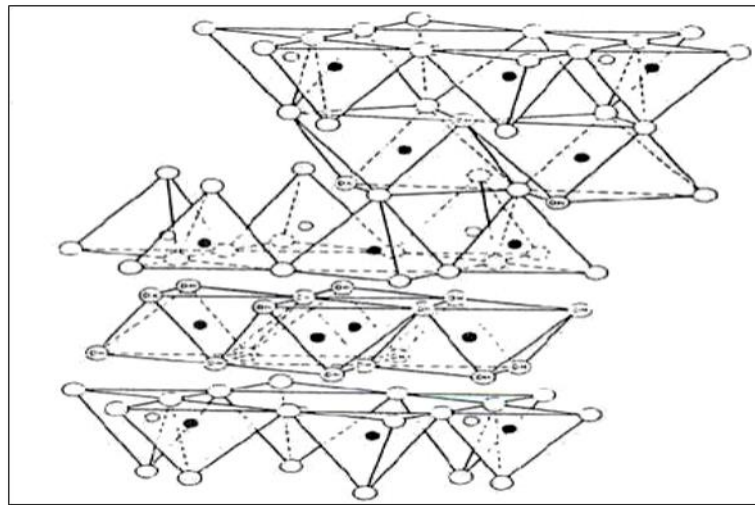


Figure. I.8 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT [31].

### C.I.5.3. Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14 Å

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites).

Ces trois groupes caractérisent les phyllithes vraies, un quatrième groupe est représenté par les pseudophyllites, ou argiles fibreuses, telles que la sépiolite et la palygorskite [31].



**Fig. I.9 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO [31].**

## D.I. membrane

### D.I.1.définition de membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substance dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert. Les critères de séparation des particules des molécules et /ou des ions peuvent être [32] : La dimension, la forme, la nature chimique, l'état physique, la charge, etc.

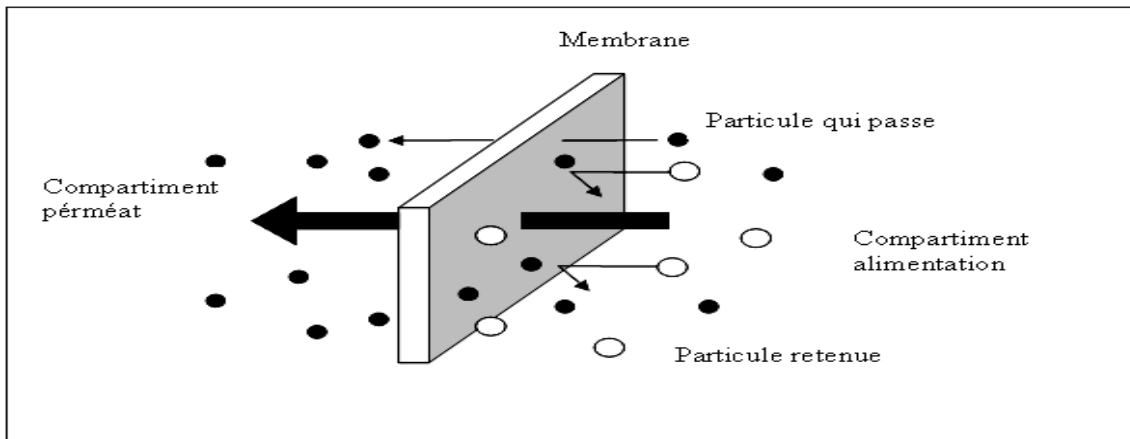


Figure. I.10: Membrane sélective [33]

### D.I.2.Classification de membrane

Nous avons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donné repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (Perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à une séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [34].

#### D.I.2.1.Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique.

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses : les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

- Microfiltration : un diamètre de pores supérieur à 50nm.
- Ultrafiltration : un diamètre de pores compris entre 2 à 50 nm.
- Nano filtration : un diamètre de pores inférieur à 2 nm.
- Membranes non poreuses : ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane.
- Membranes échangeuses d'ions : ces membranes sont considérées comme un type spécial de membranes non poreuses. Elles sont constituées de gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses des cations) [34].

#### **D.I.2.2.Classification d'après la morphologie**

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope).
- Membrane à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membrane anisotrope), on peut distinguer deux sous-types de membrane asymétrique :
  - Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase).
  - Membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
    - Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter, cette couche confère à la membrane sa sélectivité.
    - Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique [34].

#### **D.I.2.3.Classification d'après la géométrie de préparation des membranes**

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes.
- Membranes cylindrique.
- Tubulaires.
- Creuse.

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules [34].

#### **D.I.2.4. Classification d'après la nature chimique**

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [28], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites soit à partir de polymères ou de matériaux inorganiques.

Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Les dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme très hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption.
- Les polyamides : ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore).
- Les polysulfones (PS) et les polyethersulfone (PES) : qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [34].

#### **D.I.3. Les membranes à base de polymères**

##### **D.I.3.1. Les membranes à base de chitosane modifié**

L'usage pratique du chitosane a été particulièrement confiné aux formes non modifiées. Pour un accès dans son utilisation, la modification chimique des chaînes du chitosane a été proposée pour produire de nouvelles matières.

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : un groupe aminé et deux groupes hydroxydes primaires et secondaires. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés surtout sur le groupe amine [35].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution et la grandeur des pores et les propriétés d'adsorption/désorption. Parmi ces méthodes : la formation de mélange physique avec d'autres polymères [36] ou/et la modification chimique



par greffage. La formation des réseaux de polymère interpénétré [37] et la méthode de réticulation [38].

#### **D.I.3.2.Membranes à base de chitosane réticulé**

Le développement des procédures de réticulation des polysaccharides cationiques, comme le chitosane, a augmenté leurs champs d'application. [39] Les polysaccharides peuvent être réticulés par une réaction entre les groupes amines ou hydroxydes des chaînes polymériques avec un agent de réticulation pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [40].

La réticulation fixe deux unités structurales qui peuvent appartenir ou non à la même chaîne polymérique de chitosane [39].

Et forme un pont entre les chaînes polymériques. Ces unités structurales peuvent être des groupes amines ou hydroxyles [41].

Les groupes aminés de chitosane sont plus actifs que les groupes hydroxyles et peuvent être attaqués plus facilement par le réticulant.

La réticulation est influencée par plusieurs paramètres : la Température, le poids moléculaire, le pH et surtout la concentration de l'agent de réticulation. La réticulation est favorisée à haute Température et à poids moléculaire élevée. De plus, puisque la réticulation exige particulièrement des unités réactives désacétylées, un haut degré de désacétylation de chitosane est favorable.

La réticulation des membranes de chitosane leur confère des propriétés plus attrayantes (améliore la résistance mécanique et renforce la stabilité chimique du chitosane dans les solutions acides) et permet l'adaptation de ces membranes en fonction des applications choisies.

#### **D.I.4.Membrane à base de mélanges de polymères**

La synthèse des mélanges de polymères beaucoup d'avantages par rapport aux polymères primaires, puisque des caractéristiques spécifiques peuvent être obtenues systématiques en variant la composition de ces mélanges, en plus la réalisation de ces mélanges n'est pas coûteuse par rapport à la formation des copolymères. Quoique la réalisation des mélanges n'est pas possible que si la chimie des polymères mélangés est relativement proche [42].

Les mélanges de polymère possèdent les propriétés intrinsèques : chimiques, physiques, mécaniques, et morphologiques de chacun d'eux. Les avantages de chaque polymère peuvent être combinés en mélangeant deux polymères.

Les mélanges de polymères sont généralement liés par des liaisons physiques, contrairement aux copolymères où les liaisons sont chimiques. La figure I.11 montre les interactions entre les groupes carboxyliques d'alginate de sodium et les groupes amines de chitosane (attraction ionique).

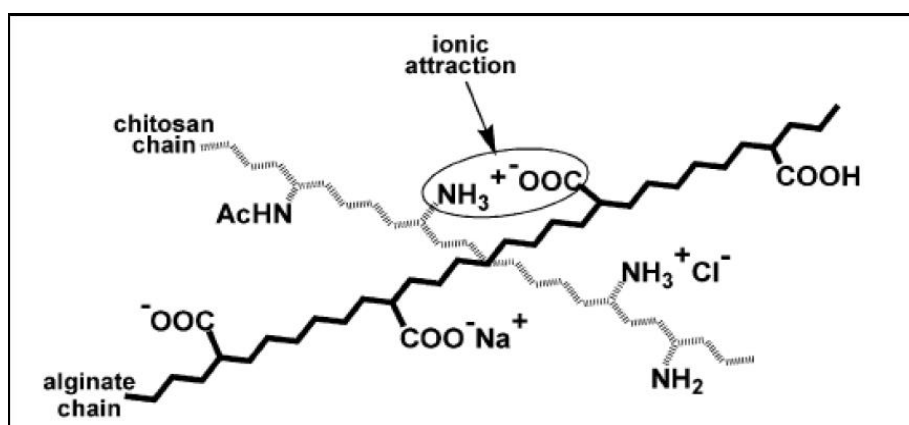


Figure.I.11: Les interactions ioniques possibles entre le groupe ( $-COO^-$ ) d'alginate de Sodium et le groupe cationique protoné ( $NH_3^+$ ) de chitosane [43].

Les mélanges de deux polymères de charges opposés forment des membranes à haute densité et peuvent avoir comme conséquence une sélectivité plus élevée [42].

Les membranes de mélange chitosane-acide polyacrylique et de mélange chitosane-alginate de sodium sont des membranes de mélange Polyélectrolytes utilisées pour la séparation et la déshydratation des alcools [44].

Les membranes des mélanges de polymères qui ne sont pas de charges opposés [44]. Sont largement étudiées, telles que les membranes du chitosane/PVA. En raison des excellentes propriétés du chitosane et du PVA, les membranes du mélange de ces deux polymères présentent un intérêt particulier pour les applications de pervaporation et de déshydrations et montrent des applications industrielles prometteuses [45].

#### D.I.4.1. Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques sont, quant à elles, constituées de matériaux minéraux, principalement céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane, la zircone. Ces dernières

présentent une résistance mécanique, chimique et thermique beaucoup plus importante que ces homologues organiques ce qui leur permet d'être utilisées dans des conditions extrêmes.

Malgré un coût de production supérieur, les membranes céramiques ont su trouver leur place dans le paysage industriel car leurs propriétés ont permis d'envisager de nouvelles applications plus spécifiques aux procédés membranaires [46].

#### D.I.4.2. Membrane hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique, mais également des comportements nouveaux [47].

Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort, la matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère [48].

Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou fibres en plus faibles quantités que la matrice [49].

#### D.I.5. Classement des matériaux hybrides

La structure des matériaux hybrides peut être subdivisée en deux classes, et cela en fonction des modes d'arrangement entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I).

**Tableau I.2:** Classification structurale des matériaux hybrides organique inorganiques [50,51].

Classe	Interaction entre O et I	Structure
Classe I	– Faible : Interactions électrostatiques	– Incorporée : O et I ou I dans O
Classe II	– Fortes : Liaisons covalentes – Faibles liaisons covalentes, ionique ou de coordination et interaction électrostatiques.	– Greffée : O-I – Greffée et incorporée : I et /ou O dans O-I

### D.I.6. Les différents types d'hybrides polymères-argiles

#### D.I.6.1. Microcomposite ou conventionnel

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des micros composites.

#### D.I.6.2. Nanocomposite intercalé

Une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

#### D.I.6.3. Nanocomposite exfolié

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère. La délamination pour effet de maximiser les interactions polymère/argile, en augmentant considérablement la surface de contact par développement des propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [52].

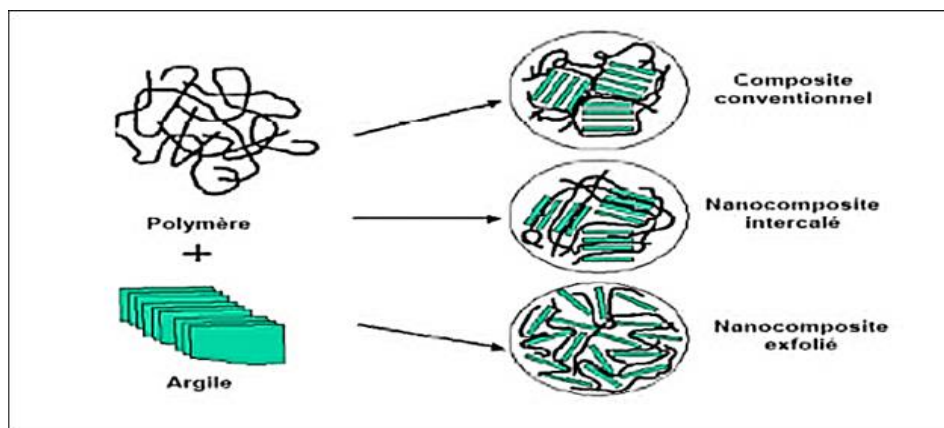


Figure I.12: Schéma simplifié des trois mécanismes de formation d'un hybride organique –inorganique [50].

### D.I.7. Les membranes composites ou nano composites argile-polymère

Le mélange de polymère à l'état fondu et d'argile solide ne peut pas former spontanément un nano- composite [53].

Dans ces systèmes immiscibles, la faible interaction physique entre les composants organique et inorganique donne de faibles propriétés mécaniques et thermiques. En revanche, de fortes interactions entre le polymère et l'argile dans les nano composites argile-polymère

permettent la dispersion des deux phases à l'échelle nanométrique, conférant aux nanocomposites des propriétés améliorées et parfois nouvelles par rapport au polymère de départ.

Cette interaction peut être augmentée en modifiant l'état de surface d'un des deux composants de départ ou les deux.

Chapitre –II–

---

Etude bibliographique sur colorant, adsorption.

## **A.II. Colorant**

### **A.II.1. Introduction**

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou nom : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour le milieu aquatique et cause de sérieux problèmes à l'humanité. La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux. La problématique de ces contaminants repose sur le fait qu'ils sont très utiles, cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement.

Dans ce chapitre nous présentons, quelques généralités sur les colorants, le Blue de méthylène et sur l'adsorption comme une technique de dépollution.

### **A.II.2.Définition**

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et sont en général organiques. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [54].

### **A.II.3.Classification des colorants**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [55 ,56].

#### **A.II.3.1.Classification chimique des colorants**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe Chromophore.

##### **A.II.3.1.a.Colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo

(-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono azoïques, les bisazoïques et les poly azoïques (figure II.1) [57].

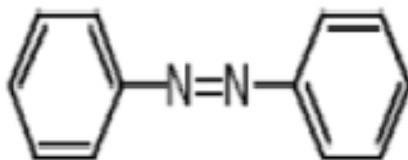


Figure II.1: Formule chimique d'azoïque[57].

#### A.II.3.1.b. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants Azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure II.2) [58].

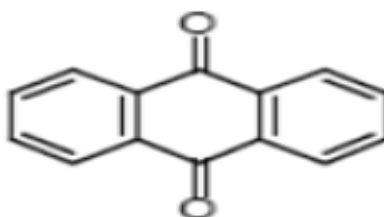


Figure II.2: Formule chimique de l'antraquinone [58].

#### A.II.3.1.c. Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure II.3) [59].

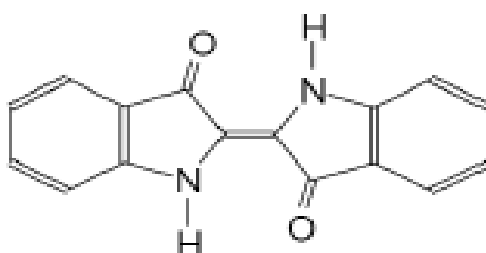


Figure II.3: Formule chimique d'indigoïdes [59].



### A.II.3.2. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes

#### A.II.3.2.a. Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [60].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons

Le Bleu Capri (figure II.4) [61].

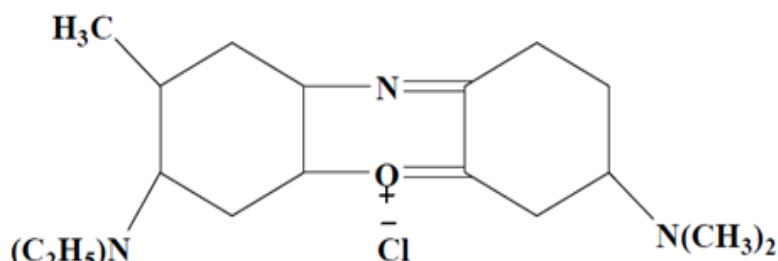


Figure II.4: Formule développée du Bleu Capri[61].

#### A.II.3.2.b. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [62]. Et sa formulation représente dans la figure (II.5).

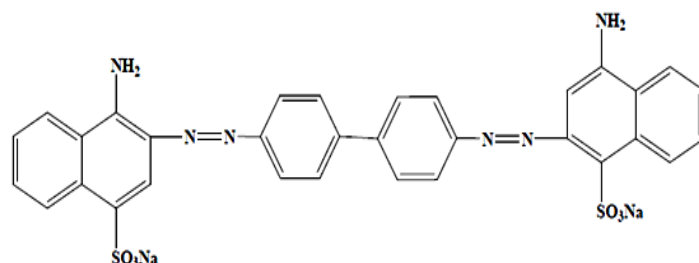


Figure II.5 : Formule développée du rouge Congo [62].

### A.II.3.2.c. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des Anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [60].

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir Section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [63].

Et sa formulation représente dans la figure (II.6).

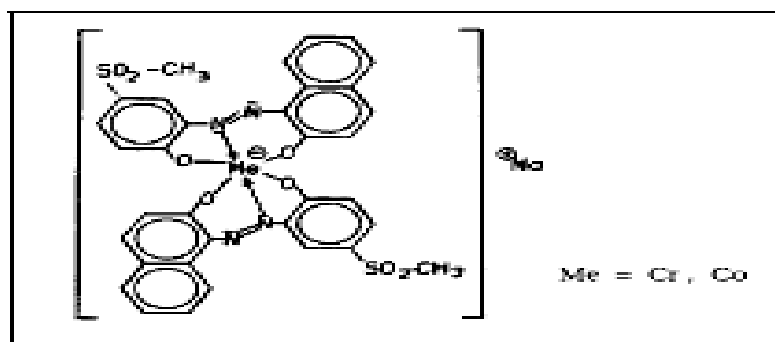


Figure.II.6: Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2[63].

### A.II.3.2.d. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [64].

## A.II.4. Toxicité

### A.II.4.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques,

anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge) [65].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [66].

#### **A.II.4.2. Toxicité des milieux aquatiques**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [67].

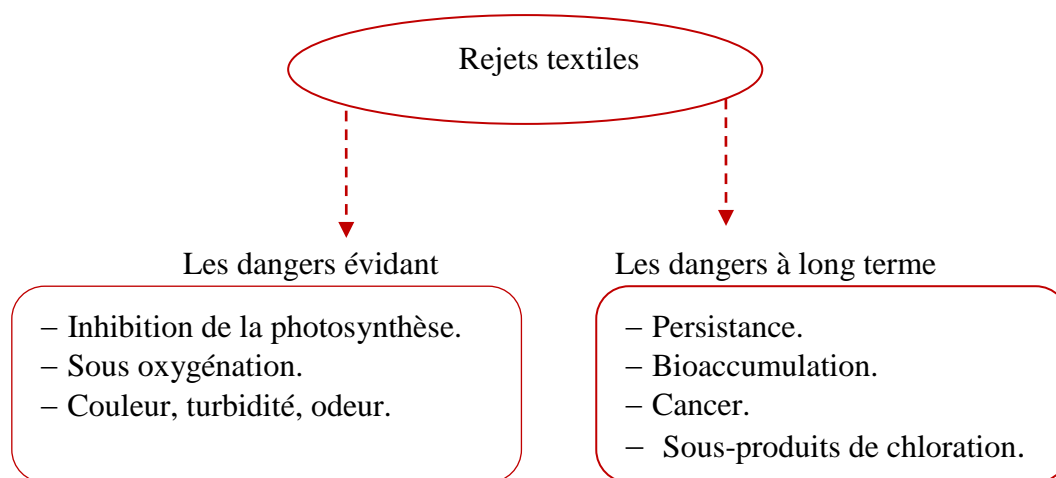
De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

#### **A.II.5. Danger environnemental**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau. L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales [68].

On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes. Aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [69].

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.



**Figure II.7 : Les dangers des rejets textiles [68].**

#### **A.II.6.L'utilisation des colorants**

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des Produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme : Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [60].

#### **A.II.7.Rôle des colorants**

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des Additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment; la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- Pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- Pour assurer l'uniformité de la couleur.

–Pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [70].

### A.II.8. Caractéristiques des colorants

#### A.II.8.1. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$  et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des xanthes [71,72].

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (II.8).

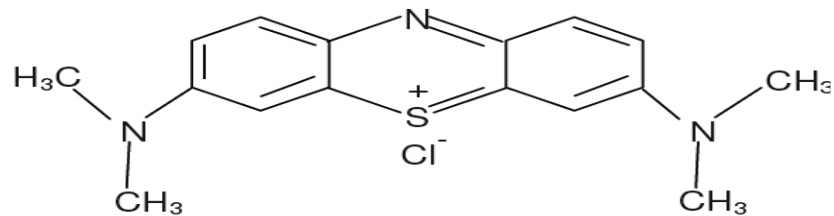


Figure II.8 : Structure chimique du bleu de méthylène [71 ,72].

**A.II.9. Les propriétés bleu de méthylène****Tableaux .II.1. Propriétés physico- chimiques du bleu méthylène [71,72]**

Propriétés		Réf
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium	
Famille	Colorant basique	
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS	
Masse molaire (mg/l)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
Ph	5,9	[73]
PKa	3,8	Directive 2001/58/CE
λ max (nm)	665 ou 662	[74] [73]

**A.II.10. Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [75].

Dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [76].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les Organismes vivants [77] et les eaux [78].

L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux. [78,79].
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [78] et augmentation de la fréquence cardiaque [80].
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [81], nausée, transpiration Prodiges, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [78, 80,81].

## **B.II. Adsorption**

### **B.II.1. Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [82].

### **B.II.2. Nature de l'adsorption.**

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

#### **B.II.2.1. Physisorption**

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

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [83].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [84].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [85].

#### **B.II.2.2. Chimisorption**

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

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.



- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [83].

### B.II.3. La Cinétique d'adsorption (Calcul de capacité d'adsorption)

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [86-87].

$$Q_o = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Sachant que :

$Q_o$  : Capacité d'adsorption du support (mg.g-1).

$C_o$  : Concentration initiale du substrat (mg.L-1) à  $t = 0$ .

$C_t$  : Concentration du substrat (mg.L-1) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

$V$  : Volume de la solution (litre).

$m$  : Masse du support (g).

Le rendement d'élimination des colorants est défini par [88] :

$$R\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} * 100 \quad (2)$$

$R$  : le pourcentage de la quantité du bleu méthylène.

### B.II.4. les Modèles d'adsorptions

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 Lagergreen (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire [89].

#### B.II.4.1. Modèle de la cinétique du pseudo- premier ordre

L'équation de Lagergreen [90] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_s - Q) \quad (3)$$

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites  $Q = 0$  à  $t = 0$  et  $Q_t = Q$  à  $t = t$  donne :

$$\ln \frac{Q_s - Q_t}{Q_s} = K_1 \cdot t \quad (4)$$

Où :

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

$Q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ ).

$Q_s$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).

$t$  : temps ( $\text{min}$ ).

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction :

$$\ln(Q_s - Q_t) = \ln(Q_s) - K_1 \cdot t$$

Où  $(-K_1)$  et  $\ln(Q_s)$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

#### B.II.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_s - Q_t)^2 \quad (5)$$

Avec  $K_2$  constante de vitesse du pseudo-second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{Q_t} = 1/(K_2 \cdot Q_s^2) + \frac{1}{Q_s} \quad (6)$$

La quantité adsorbée  $Q_s$  et la constante de vitesse  $K_2$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . [91] .

#### B.II.5. Isothermes d'adsorption

##### B.II.5.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites

d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par [92] :

$$Q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Avec :

$Q_e$ : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g).

$C_e$ : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

$K$  et  $n$  : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = \ln K + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (8)$$

La représentation graphique donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$ . Ces deux paramètres définissent des termes liés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant. L'extrapolation de cette équation pour  $C_e = C_0$ , à condition que  $C_0$  est constante (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_{max}$ ) dans le domaine de concentration étudié.

### B.II.5.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise. L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté.

Le modèle est défini par la relation suivante [92].

$$Q_e = Q_{max} \cdot [(K \cdot C_e)/(1 + K \cdot C_e)] \quad (9)$$

Avec :

$Q_e$  : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g).

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

$Q_{max}$  : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $K \cdot C_e$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q_e$  tend vers  $Q_{max}$ .

$K$  : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_e$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation Directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = Q_{max} \cdot k \cdot C_e \quad (10)$$

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/Q_e = [(1/Q_{max} \cdot K) \cdot (1/C_e) + (1/Q_{max})] \quad (11)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_{max} \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_{max}$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $Q_{max}$  et  $K$  [93,94].

### B.II.6. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [95].

### B.II.7. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est Utilisée dans les cas suivants [96] :

- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux.

- [1] Ali Said, Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux 13 Novembre 2015
- [2] M<sup>elle</sup> Hamidi Amina, Etude bibliographique sur les techniques de la filtration membranaire, 2012/2013.
- [3] Berind J et Catherine J. :« les procédés membranaires pour le traitement de l'eau ». Document technique, France, décembre 2002. <http://www.fndae.fr>. Consulté le : 15/02/2013.
- [4] Michel Fontanille, édition Dunod, Paris (2002), P 4,21-23, 35, 277.
- [5] cours de Pr. Benrabaa Rafik (IAP : institut algérien du pétrole), 2015.
- [6] Atmani Abderaouf, Comportement , mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium (PEHD 5502/CaCO<sub>3</sub>) 2016/2017.
- [7] C.A.Fnch. « Exposé de chimie macromoléculaire ». Structure chimique des polysides 165pp .Gauthier-Villars : paris, 1965.Polymer, vol 7, p : 536(1966).
- [8] M<sup>elle</sup> Bouzid Latifa, modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS 2012/2011
- [9] C. F. Kettering, Leo Hendrik Baekeland 1863-1944, National Academy of Sciences of USA, Bibliography Memoirs, Vol. XXIV, (1946).
- [10] Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properti. Polym. (2003), 44: 7939-7952.
- [11] Nugraha Edhi Suyatama ,Développement de films biodegradables à base de chitosane : études du mélange chitosane /PLA,de la plastification et de la compatibilisation . thèse de doctorat, université de Reims ,juin 2006.
- [12] Shahidi F et Abuzaytoun R, Chitin, chitosan, and co-products : Chemistry, production, applications and health effects. Advances in Food and Nutrition Research, 49, (2005), 93-135.
- [13] Skjak-braek G, Anthonsen T, Sandford p- Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier London and New York (1989).
- [14] Aranaz I, Mengibar M, Harris R, Panos I, Miralles B, Acosta N, Galed G. et Heras A. Functional characterization of chitin and chitosan. Current Chemical Biology, 3, (2009) 203-230.
- [15] ke liang b. chang, gengia tsai, john lee, wen- rong fu : heterogeneous ndeacetylation of chitin in alkaline solution. Carbohydrate research 303 (1997) 327- 332.
- [16] Iason Tsigos, Aggeliki Martinou, Dimitris Kafetzopoulos and Vassilis Bouriotis, Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology, TIBTECH JULY, (2000).

- [17] Kurita K – Chitin and chitosan : functional biopolymers from marine crustaceans *Marine Biotechnology*, 8, (2006), 203-226.
- [18] Shahidi F et Abuzaytoun R, Chitin, chitosan, and co-products : Chemistry, production, applications and health effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, 49, (2005), 93-135.
- [19] Desbrieres J, Chitine et chitosane. *Actualite Chimique*, 11/12, (2002), 39-44.
- [20] Crini G, Badot P.M, Morin-Crini N, Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, *re126*, 2, (2009).
- [21] Ben Dhieb Fatima(2014) «développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide poly lactique et de chitosane ».Université de Laval.
- [22] Chachou Fatima «synthèse de la magadiite et des composites magadiitepolysaccharides –Tests antibacteriens ».These de Magister. Universite d'Oranbase d'acide poly lactique et de chitosane ».Université de Laval(2014).
- [23] Kedou M., Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de Chitosane, mémoire de magister de l'université de Boumerdes, 2008.
- [24] S.Cailere E, S.Henni Minélogie des argiles, MassonetCie1963.
- [25] G.M.Hernandez, Géologie des argiles, Tome 1, Masson 19954.
- [26] Harrat Mohamed, contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, 31/01/2007.
- [27] Harrat Mohamed. "Contribution A l'amélioration Du Procédé De Fabrication De La Céramique Etude Sur Site : Unité Maghreb Céramique De Touggourt ".Thèse de magister de l'université de Kasdi Merbah Ouargla. P 5,9.
- [28] Ihadjadene virginie. "Utilisation de l'argile Dans un service de soins Hospitalier". Formation Hippocratus Phyto-aromathérapie. p5-6 2012.
- [29] Bouaziz Ala-Eddine. "Contribution A L'étude Géologique Des Argiles Maestrichtiennes Le Long De La Limite Nord-Ouest De l'Oued Bou Sellem, Sétif, Algérie". Mémoire de magister de l'université de Badji Mokhtar Annaba 2-10-11.2012.
- [30] Souiki Souheila. " Les argiles du bassin de Mila – constantine: Composition minérale, chimique, caractéristiques géotechniques Et répartition des gisements". Mémoire de magister de l'université de Mentouri Constantine 42.2007.
- [31] M<sup>elle</sup> Chabane Hadjer, Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila(Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile, 2015/2016.
- [32] M<sup>elle</sup> Neched Amel, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggai 2008/2009.

- [33] H.NguyenThi.Étudedesmécanismesdeconsolidationetd'abrasiondudépôtal'interfacemembrane/suspensiondanslecasd'unefiltrationtangentiellede milieux complexes, Thèse dedoctorat,2012.
- [34] Rinaudo M.Chitin and chitosan : properties and applications .prog polym sci 2006 ; 31 :603-632.
- [35] W.Y.Chuang, T.H.Young, C.H.Yao .W.Y.Chiu, properties of the poly (vinyl alcohol) /chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, Biomaterials 20(1999) 1479-1487.
- [36] C.Peniche, W.Arguelles –Monal, N.Davidenko, R.Sastre, A.Gallardo, J.S.Roman, self – curing membranes of chitosan /PPA IPNs obtained by radical polymerization .preparation, characterization and inter polymer complexation, Biomaterials 20(1999) 1869- 1878.
- [37] C.K.Yeom, K.H lee, pervaporation separation of water –acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, j .Membr .sci, 109(1996)257-265.
- [38] R.Barreiro-Iglesais, R .Coronilla, A .C .A.Concheiro, C.Alvarez-Lorenzo : preparation of chitosan beads by simultaneous cross- linkig /insolubilisation in basic pH behaviour .Eurpean journal of pharmaceutics sciences 24(2005)77 84.
- [39] Varna AJ, Deshpande SV, Kennedy JF.Metal complexation by chitosan and its dérivatives .Carbohydr polym 2004 ; 55 :77-93.
- [40] J.Berger, M.Reist, j .M. Mayer, O.Felt, N.A.Peppas,R, R, R, R, R, R, R .Gurny : structure and interactions in covalenty and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedicale applications .European journal of pharmaceutics and Biopharmaceutics(2004)19-34.
- [41] P.P.Baroni, R, S.Veiera, E.Meneghetti, M., M.,Beppu : Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crossliked chitosane membranes, j.Hazard .Mater(2007).
- [42]M<sup>eme</sup> .Meriem Keddou .Elaboration ,Caractirisation et application de membrane polymere abase de chitosane;2008.
- [43] Chiou MS, li HY. Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on Chemical crosslinked chitosan beads, Chemosphere ,50(2003)1095-105.
- [44] Y.X.Xu, M .Kim, M.A.Hanna, D.Nag .Chitosan-starch composite film : preparation and chacterization .Industrial Crops and products 21(2005) 185 192.
- [45] Isadora Rodrigues, Maria Madalena de Camargo Forte, Denisa schrman Azambuja, Katia R.L.Castagno .synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol /chitosan.Reactive & Functional polymers 67(2007)708- 715.

- [46] Enligner Anthony, «estimation des propriétés électriques/ électrocinétiques/ diélectriques et des performances de séparation d'ions métalliques de membranes d'ultrafiltration et/ou de nanofiltration», thèse de doctorat, Université de Franche-Comté(2015).
- [47] J.Jabbour, II(2007).
- [48] N.G Saller, H.GLASAEL, R.MEHNET (2002).
- [49] C. Bich, TD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2005).
- [50] Caillere, Tome 2, 2<sup>ème</sup> E d, (1982).
- [51] A .Gaudon, Université de Limoges, (2005).
- [52] Bourgigot, Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics, Vol. 41, N. 24, 3188-3213, December 15 (2003).
- [53] Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T. Structure and thermal/mechanical properties of poly (ethylene oxide)-clay mineral blends Polymer 1997, 38, 5115-5118.
- [54] Ben Aissa A. Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-, 2010/2011
- [55] Guettari S. Benkhatou K. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [56] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l'université Paris-Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.
- [57] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane- Bentonite, Mémoire de Magistère, Universite Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.
- [58] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dradic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.
- [59] Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine-,5/12/2010.
- [60] Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par Oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2013/2014.



- [61] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, commission Européenne, Novembre 2002. PDF.
- [62] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents Procèdes d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 31/10/2012.
- [63] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, (2004) N°100, 4ème trimestre.
- [64] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [65] Chloé B. Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux enfants, Travail de Maturité, Le 7/11/2011.
- [66] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des reactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [67] K. E., Noll., V., Gouranis, Hou. "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA(1992).
- [68] A, Manceau, H. Marcus, and Tamura, N. Quantitative speciation of heavymetals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: Fenter (2002).
- [69] Willmott Nj, Guthrie Jt, Nelson G (1998).
- [70] Ahmed M.N., Ram R.N., *J. Env. Pollut*, (1992).
- [71] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaider-Biskra, Juin 2014.
- [72] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnescences mechanisme, 15thword conference on non-destructive Testing 15-21 october (2000), rome.
- [73] Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benziane A.: Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *Science Lib éditions Mersenne* : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706 (2012).
- [74] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of Methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [75] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000).
- [76] P. Barriot, V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2<sup>ème</sup> édition (1999).

- [77] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, Thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [78] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [79] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of Methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [80] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of Methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic Materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [81] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass Int. *J.Environ.Sci.Technol.* (2012) sous presse.
- [82] A, Swiatkowski., M. Pakula. “Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions”. (2004). Vol. 42, pp. 3057-3069.
- [83] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [84] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [85] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [86] Gode F. and Pehlivan E., A comparative study of Twochelatingionexchangersesins for the removal of chromium (III) fromaqueous solution, *J. Hazard. Mater* (2003), 100, p : 231–243.
- [87] Gupta V.K., Mittal A., Jharec D. and Mittal J. Batch and bulkremoval of Hazardouscolouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottomash as adsorbent, *RSC Adv.* (2012), 2, p: 8381–8389.
- [88] Mlle:Benamraoui Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture ,2014.
- [89] M<sup>elle</sup> Hachemi Fatiha, M<sup>elle</sup>, Mortad Wahiba, Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d’escargot ,2019.
- [90] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gel osterstoffe, *K sven. Vetenskapsak. Handl.* (1998), 24, 1-39.
- [91] Weber W.J, Morris J.C Kinetics of adsorption on carbonfrom solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, (1963), 89, p: 31-60

- 
- [92] Scacchi C., Bouchy M., Foucaut J.F., O. Zahraa et Fournet R. Cinétique et Catalyse, 2<sup>ème</sup> Edition, Lavoisier, (2011). p : 373.
- [93] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic Parameters of the Batch biosorption of lead (II) ions onto *Chlorellavulgaris*, *Process Biochem.* (2002), 38, p : 89–99.
- [94] Chouchane T., Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique, Thèse de doctorat, Université de Annaba(2009).
- [95] Schrotter J-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [96] Slasli M A, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.

*Conclusion générale*



## **Conclusion générale**

---

Cette présente étude a pour objectif, la synthèse des membranes hybrides argile/polymère et leurs applications dans le traitement des rejets liquides.

Nous avons divisé notre étude en deux parties:

Dans la première partie on a présenté les méthodes de préparation des membranes polymérique et les membranes composites (polymère - argile), ainsi que la détermination de leur efficacité dans l'élimination des polluants organiques.

À travers La deuxième partie de cette étude, nous pouvons tirer la conclusion suivante : concernant l'efficacité des membranes composites, l'élimination des polluants organiques par des membranes composites est plus efficace que celle des membranes polymériques, grâce aux capacités d'adsorption des argiles qui augmentent l'effet de l'élimination.

## ملخص

تعتبر عمليات الاغشية احدى التقنيات الجديدة التي يمكن أن تلعب دورا مهما لأنها يمكن استخدامها لمعالجة مياه الصرف الصحي و انتاج مياه الشرب . تفتح العمليات الغشائية امكانيات جديدة في استغلال مصادر المياه, ولاسيما المحيطات، التي كان من الصعب في السابق استخدامها لأسباب تقنية او اقتصادية .

الهدف من هذا العمل هو تصميم عملية هجينة وتطبيقاتها في معالجة النفايات السائلة. النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بكفاءة الاغشية, المركبة, فان التخلص من العضوية عن طريق الاغشية الهجينة اكثر كفاءة من الاغشية البوليميرية، وذلك بفصل قدرات امتصاص الطين التي تزيد من تأثير الإزالة .

**الكلمات المفتاحية:** غشاء، هجين، تلوث، معالجة، تصريف.

## Résumé

Les procédés membranaires font partie des nouveaux techniques qui peuvent jouer un rôle important car ils peuvent être utilisés pour traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Les procédés membranaires ouvrent des nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans, qui étaient difficilement utilisables auparavant pour des raisons techniques ou économiques.

L'objectif de ce travail est de concevoir un procédé hybride et leurs applications dans le traitement des rejets liquides.

Les résultats obtenus sont : concernant l'efficacité des membranes composites, l'élimination des polluants organiques par des membranes hybrides est plus efficace que celle des membranes polymériques, grâce aux capacités d'adsorption des argiles qui augmentent l'effet de l'élimination.

**Mots clés :** Membrane, hybride, pollution, traitement, rejet.

## Abstract

Membrane processes are one of the new techniques that can play an important role because they can be used for the treatment of wastewater and for the production of drinking water. membrane processes open up new possibilities in the exploitation of water sources, especially the oceans, which were previously difficult to use for technical or economic reasons.

The objective of this work is to design a hybrid process and their applications in the treatment of liquid waster.

The results obtained are: concerning the efficiency of composite membranes, the elimination of organic pollutants by hybrid membranes is more efficient than that of composite membranes, the elimination of organic pollutants by hybrid membranes is more efficient than that of the adsorption capacities of clays which increase the effect of elimination.

**Keywords :** Membrane, hybrid, pollution, treatment, rejection.