

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



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

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. Bousta Nour Elhouda

M^{elle}. Bennammer Fatima

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet :

**Etude de l'adsorption du vert de méthyle par un
matériau hybride à base de chitosane**

Soutenu le : 27/06/2022

Devant le jury:

M^r. DEBDAB Mansour

Président

Pr à UNIV -Tiaret

M^r. BADAOUI Mohammed

Examineur

MCA à UNIV -Tiaret

Encadré par :

M^{elle}. SEHIL Hafidha

Année universitaire : 2021/2022



Remerciements

Nous tenons à remercier avant tous ALLAH le tout-puissant qui nous a donné la santé ; le courage, la volonté, et la patience pour réaliser ce travail

Un remerciement exceptionnel à notre encadreur M^{me}. SEHIL.H, d'avoir accepté de diriger ce travail.

Nous tenons mes vifs remerciements à M^r. DEBDEB.M, professeur de chimie à l'université de Tiaret. Qui a bien voulu juger ce travail et participer à ce jury.

Nous voudrions dresser notre remerciement le plus respectueux à messieurs BADAOUIL.M, maître de conférence à l'université de Tiaret .

Nous tenons à remercier tous nos collègues qui m'ont aidé .

Enfin, nous tenons également à remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail .

Nour

Fatima

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma chère mère et mon
cher père.*

- À mes sœurs : Malika et Mimouna

- À mes beaux-frères : Ali et Mostafa

- À mon amie Djahida.

Dédicaces

Je dédie ce travail.

À mes chers parents, la lumière de ma vie

À mes très chers frères et sœurs.

À tout ma famille.

À tous mes enseignants.

À tous chers amis.

À tous ceux qui m'ont aidé.

À tous les doctorants de ma promotion.

Nour El houda

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Introduction générale.....	1
Reference bibliographique.....	4
Partie théorique	
Chapitre I : Généralité sur les colorants et l'adsorption	
Introduction.....	5
I-1-Définition d'une matière colorante.....	6
I-2-Classification des colorants	6
I-2-1-classification chimique	6
a) Colorants azoïques	7
b) Colorants anthraquinoniques	7
c) Colorants polyméthiniques	7
I-2-2-Classification tinctoriale	8
➤ 1-Colorants acides ou anioniques.....	8
➤ 2-Colorants basiques ou cationiques.....	8
➤ 3-Colorants de cuve.....	9
➤ 4-Colorants réactifs.....	9
I-3-Utilisation des colorants.....	10
• Dans l'industrie.....	10
• Dans la chimie.....	10
• En biologie.....	10
I-4-Toxicité des colorants.....	11
I-5-Les procédés d'élimination des colorants	11
II-Adsorption	11
II-1-Definition	11

II-2-Les types d'adsorption	12
II-2-1-Adsorption physique (physorption).....	12
II-2-2-Adsorption chimique(chimisorption).....	13
II-3-Facteurs influençant sur l'adsorption	13
1-Facteur de pH.....	13
2-Facteur de température	13
3-Facteur de surface spécifique des adsorbant.....	13
4-Facteur de polarité.....	14
II-4-Les modèle cinétique d'adsorption	14
II-4-1-modèle de pseudo-premier ordre	14
II-4-2-modèle de pseudo-second ordre	15
II-5-Description du mécanisme d'adsorption	15
II-6-Modèle d'isotherme.....	16
II-6-1-Modélisation des isotherme d'adsorption	17
a)-Modèle de Langmuir	17
b)-Modèle de Freundlich	18
II-7-Type de courbe.....	18
1-courbe de type C	18
2-courbe de type L	19
3-courbe de type H	19
4-courbe de type S	20
II-8- Les adsorbant.....	20
Conclusion	20
Reference bibliographique.....	21-24
Chapitre II : les matériaux hybride	
Introduction	25
I-Définition	26

II-classification des matériaux hybride	26
II-1- synthèse des hybride de classe I	26
II-2-synthese des hybride de classe II	27
➤ synthèses « post » d'hybrides de classe II.....	27
➤ synthèses « ab initio » d'hybride de classe II.....	27
III-Chitosane	27
III-1-Définition	27
III-2-Proprietes de chitosane	29
III-2-1-Degre de Désacétylation(DD).....	29
III-2-2-Cristallinité	29
III-3-Production de chitosane	29
III-4-Priniciple application de chitosane	30
IV-Argile	31
IV-1-Classification d'argile	31
IV-2-Structure de l'argile	32
IV-3-Les propriétés d'argile	32
IV-4-Les types d'argile	33
IV-5-Utilisation de l'argile	33
Conclusion	34
Reference bibliographique	35-37.

Partie expérimentale

Chapitre I : synthèse et caractérisation du gel

Introduction	38
I-1-presentation des produit utilisé	39
I-2-synthese de gel.....	39
I-3-Les méthodes de caractérisation utilise	40
a) Le spectromètre infrarouge IR	41

b) Diffraction des rayons X (DRX).....	41
c) Taux de gonflement	41
II-résultat et discussions	41
II-1-diffraction des rayon X (DRX)	41
II-2-le spectre de DRX de l'argile	42
II-3- spectre de diffraction des rayons X de gel	43
II-4-spectroscopie infrarouge de chitosane pur	44
1II-5-Spectre infrarouge de l'argile.....	45
II-6-Spectre infrarouge de gel	46
II-7-taux de gonflement	46
Conclusion	47
Reference bibliographique	48
Chapitre II : l'adsorption	
Introduction.....	49
II-1- Adsorbat utilisé.....	50
II-2- Cinétique d'adsorption.....	50
II-2-1- Méthodes d'analyse	50
a)UV-visible.....	51
II-2-2 La courbe d'étalonnage.....	52
III-1 Etude de paramètre qui influence sur l'adsorption de VM	52
III-1-1 Effet de temps du contact.....	52
III-1-2 Effet de concentration sur la capacité de l'adsorption de VM	54
III-1-3 effet de pH.....	54
III-1-5 effet de masse	56
III-1-6 L'effet de Température	57
IV -Modalisation des isotherme d'adsorption	58
IV-1-Détermination de type d'isotherme.....	58

IV-1-1 Modèle de Langmuir.....	59
IV-1-2- Modèle de Freundlich	60
V-Modalisation des cinétique d'adsorption.....	61
V-1-Pseudo Premier ordre.....	61
V-2-Pseudo deuxième ordre.....	61
II-4-Régénération des supports.....	63
Conclusion.....	64
Reference bibliographique	66-67
Conclusion générale	68-69

Liste des tableaux

Tableau I-1 : principaux groupes de chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .

Chapitre II : Les matériaux hybrides

Tableau II-1 : classification structurale des matériaux hybrides organique-inorganique

Tableau III-5 : Principales applications du Chitosane en agroalimentaire (Crini et al., 2009)

Tableau IV-5 : l'utilisation d'argile

partie expérimentale

chapitre I Synthèse et caractérisation du gel

Tableau I.1 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Tableau II-2: la variation des valeurs d'intensité en fonction de 2θ

tableau II-4 présente les principales bandes du spectre du Chitosane

Le tableau II-5 présente les bandes de spectre IR de l'argile

Chapitre II L'adsorption

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

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

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

Tableau II-5 : Régénération de l'adsorbant

Listes des Figures

Figure I-1-2-1-a : représentation moléculaire d'un colorant azoïque.

Figure I-1-2-b : structure d'anthraquinonique

Figure I-2-2-1 : structure de colorant acide ou anionique.

Figure I-2-2-2 : structure de colorant basique ou cationique.

Figure I-2-2-3 : structure de colorant de cuve.

Figure I-4 : représentation schématique des effluents de l'industrie textile sur l'environnement .

Figure II-1 : représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur

FigureII-2-1 : schéma de l'adsorption physique

Figure II-3-3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La Figure II.5 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.

Figure II-6-2-a : modèle de Langmir.

FigureII-6-2-b : modèle de Freundlich

Figure II-7-1 : courbe de type C

Figure II-7-2 : courbe de type L

FigureII-7-3 : courbe de type H

FigureII-7-4 : courbe de type S

Chapitre II : les matériau hybride

Figure I-1 : Exemple de matériau hybride organique-inorganique

FigureIII-1 : structure chimique de la chitine et du Chitosane. R=H ou COCH₃

FigureIII-2 : Sources de Chitosane

figureIII-4 : méthode de production de la chitine et du Chitosane.

Figure IV-2-q : structure de l'argile(la couche tétraédrique formées de tétraèdres Si et quatre O)

Figure IV-2-b : structure de l'argile(la couche octaédrique formées d'Al, et de six OH).

FigureIV-4 : différent type d'argile

Partie expérimentale

Chapitre I synthèse et caractérisation du gel

FigureI-2 : réticulation de Chitosane

FigureII-1 : représentation graphique des rayons X du Chitosane.

Figure II-2: représentation de DRX de l'argile

Figure II-3 présente le diagramme de diffraction des rayons X du gel.

Figure II-5 : spectre d'analyse IR de l'argile Figure II-4: spectre IR de Chitosane

Figure II-6: spectre de infrarouge de EP (gel)

Chapitre II l'adsorption

Figure II-1 structure de vert de méthyle

Figure II-2-2 : courbe d'étalonnage de VM

Figure III-1-2 : graphe de pourcentage d'efficacité en fonction de t (min)

Figure III-1-2 : effet de la concentration de VM sur la capacité d'adsorption

figure III-1-3 : l'efficacité de pH

Figure III-1-4 : la variation du point isoélectrique

FigureIII-1-5 : capacité d'adsorption en fonction de masse de gel

Figure III-1-6 : variation de capacité en fonction de température

Figure IV-1: Isotherme d'adsorption de VM sur le gel à des concentrations variables en VM.

Figure IV-1-1 modèle de Langmir

figure IV-1-2 Modèle de Freundlich

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

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

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, le problème de la pollution de l'environnement n'a cessé d'augmenter ce qui affecte négativement les organismes vivants.

La pollution de l'environnement n'est plus un problème local, elle est devenue un problème global en raison de l'accumulation de ses effets et du report de la mise en œuvre des solutions.

La pollution de l'environnement se présente sous la forme de substances nocives qui attaquent l'air, l'eau et du sol. Les types de la pollution sont les suivants :

- la pollution de l'air : (ou pollution atmosphérique) est une modification de la composition de l'air par des polluants nuisibles à la santé et à l'environnement. Elle est parfois caractérisée par des mesures de polluants gazeux, particulaires, et peut être liquides présents dans l'air.

La pollution de l'atmosphère peut ainsi être vue comme une présence dans l'air, d'un ajout d'agents chimiques, biologiques ou physiques ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, au climat, ou aux biens matériels. Ces polluants proviennent des activités humaines ou de la nature (1).

- la pollution des sols : peut être définie comme une augmentation de la proportion de produits chimiques dans le sol, la présence de substances étrangères qui ne lui appartiennent pas ou une augmentation de la concentration de certains composants du sol par rapport à leur rapport naturel ce qui conduit à provoquer de nombreux dommages pouvant affecter les organismes non ciblés .

Les sources de pollution des sols se répartissent en deux volets dont l'un regroupe l'ensemble des polluants humains tandis que l'autre regroupe les sources naturelles telles que : une augmentation de la concentration de certains composants minéraux qui rend le sol toxique et impropre à l'usage dangers cachés pour l'environnement en raison de l'impossibilité de l'observer à l'œil nu et de l'impossibilité d'évaluer directement la contamination (2)

- la pollution de l'eau : se produit lorsque des produits chimiques et des substances étrangères sont ajoutés, qui ont des effets négatifs sur la vie des organismes vivants. Il convient de noter que cette eau peut atteindre environ 2 milliards de personnes dans le monde grâce à l'eau potable et il comprend des polluants comme (3) :

- ✓ métaux lourds tels que le mercure le plomb ;
- ✓ pesticides et engrais agricoles transmis par ruissellement de surface ;
- ✓ déchets chimique industriels ; par exemple la production des colorants est de 700000 tonnes par année dont 140000 tonnes sont rejetés dans les effluents(5).

D'une autre coté l'augmentation de consommation de l'eau. Elle est estimée à 400 milliard de m³ en 1900, elle s'élevait à 7000 milliard de m³ en 2001 (6).

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre. Elles font intervenir plusieurs procédés physicochimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la coagulation/ floculation et la biodégradation (7).

La technique de l'adsorption est la méthode la plus fiable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux (8).

L'objectif de notre travail est d'étudier l'élimination d'un colorant cationique (vert de méthyle) par la méthode de l'adsorption sur un matériau hybride à base de chitosane.

C'est dans ce contexte que nous avons fabriqué un gel hybride à base d'argile et chitosane. Par la suite, nous avons étudié l'effet des différents paramètres qui influe le processus d'adsorption de vert de méthyle tel que la concentration de colorant, le pH du milieu, la masse du gel et la température.

Ce travail sera présenté en quatre chapitres :

- Le premier chapitre concerne des rappels bibliographiques : les colorants, classification des colorants et l'adsorption.
- Le deuxième chapitre présente une recherche bibliographique sur les matériaux hybride.

- La deuxième section est représentée la partie expérimentale, constituée de deux chapitres est consacrée à la synthèse et la caractérisation de gel fabriqué puis l'élimination du vert de méthyle.

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

Reference bibliographique :

- (1) Dr.Mahendre Pratap Choudhary, Vaibhaw Garg, «Causes, conséquence et contrôle de la pollution de l'air », www.researchgate.net, récupéré le 16/01/2020.édité.
- (2) Natlia Rodriguez Eugenio, Michel Mclaughlin, Daniel Pennock(2018), LA POLLUATION DES SOLS UNE Réalité cachée, Rome : ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR L'ALIMENTATION ET L' AGRICULTURE page 1. Edité.
- (3)"pollution de l'eau" www.niehs.nih.gov, 15/04/2020, récupéré le 16/04/2020.2DIT2.
- (4) Bathias, C., "Matériaux composites». Dunod/ ed. L'Usine Nouvelle, ed. T.e. Ingénierie (2005), Paris.432 p.
- (5) M.N Belgcem,. And A Gandini, Surface modification of cellulose fibers; a review; proceedings of the Annual Meeting of the adhesion Society, composite hydrogels for tissue engineering application; J Mater Sci : Mater Med(2011)22 :279-288. 27th (2004). : p.483-486.
- (6) Z Xia. Ji Chengdong ; K.L .Andrew ;G Chan. SERGEI. K.azarain; A.Ruys ; F. Dehghani; Fabrication of chitosan/ poly (e-caprolactone)
- (7)BOUSNOUBRA Ibtissem, étude comparative de la photo dégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, Université Mentouri-CONSTANTINE ,08/12/2010, P8 ,9.
- (8)M.HEMATI, l'adsorption industrielle, institut national polytechnique de Toulouse, n°44, p 3.

Introduction

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels (1). Ces rejets sont extrêmement hétérogènes. Leurs compositions chimiques varient en fonction des procédés mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimique de nature différente : matière organique (hydrocarbures, phénol, pesticides, colorants,) et minérales (les métaux lourds, radioéléments, fluorures, ...) à divers degrés de toxicité.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires.

Selon un rapport publié en 2000 par la fédération des industries de textile, la consommation en pigment et colorant de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes /an.

L'alimentation en eau des unités de textile ayant des activités de teintures et d'impression se fait à partir des réseaux de distribution publics avec un total de 4808700m³ /an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763000m³ /an(2).

La grande diversité des effluents requiert un traitement spécifique pour chaque type de polluants. Dans notre étude nous nous intéressons plus particulièrement à l'élimination des colorants industriels en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

I-1- Définition d'une matière colorante

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380nm_750nm) (3). 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 donc les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure (4). De manière générale, les colorants sont constitués d'un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc.) (5). Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Les chromophores sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible. Ainsi, la couleur du colorant est due à la présence des chromophores (6). Les autochromes sont des groupements saturés responsables de la solubilité du colorant dans l'eau (7). La molécule colorante est le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée) (8). Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires (9). Le tableau ci-dessous montre les différents groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I-1 : principaux groupes de chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (10)

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I-2-Classification des colorants

Les colorants présentent diverses structures, ils sont classés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre (11).

I-2-1 Classification chimique

Le classement chimique des colorants repose sur la nature des groupements chromophores de ces molécules (12).

a)- Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzénique (13). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan d'application, ils représentent plus de 50% de la production mondiale (14). Selon le nombre de chromophores Azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïque, les bis azoïque et les poly azoïques (15). Ils se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs, réactifs solubles dans l'eau, dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau (16).

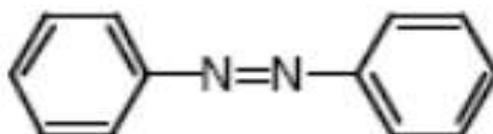


Figure I-1-2-1-a : représentation moléculaire d'un colorant azoïque

b) Colorants anthraquinonique :

Le colorant anthraquinonique d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants tri-azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou Amino (17). Ces colorants sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose (18).

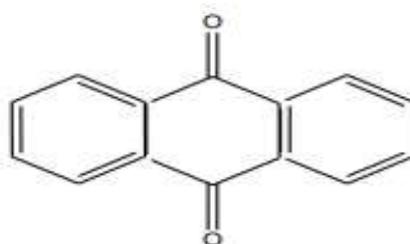


Figure I-1-2-1-b : structure d'anthraquinonique

c) Colorants polyméthiniques

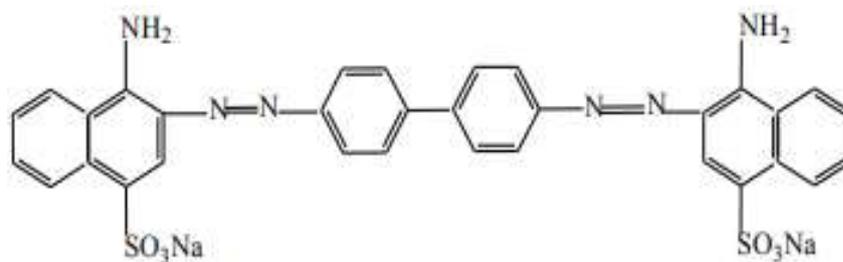
Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine (N) substitué (19).

I-2-2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorants dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant /substrat .On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes(20).

➤ 1-Colorants acides ou anioniques

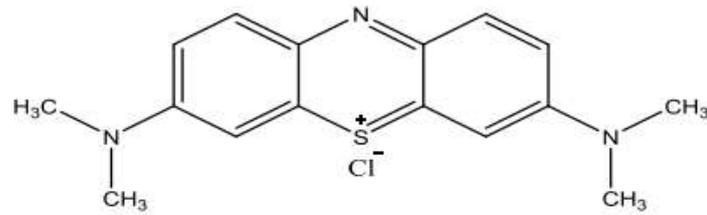
Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes anionique sulfonates (NaSO_3^-) ou carboxylates (NaCOO^-) (21). Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant(22).L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements Amino des fibres textiles(23).Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo(24).



FigureI-2-2-1 : structure de colorant acide ou anionique.

➤ 2-Colorants basiques ou cationiques

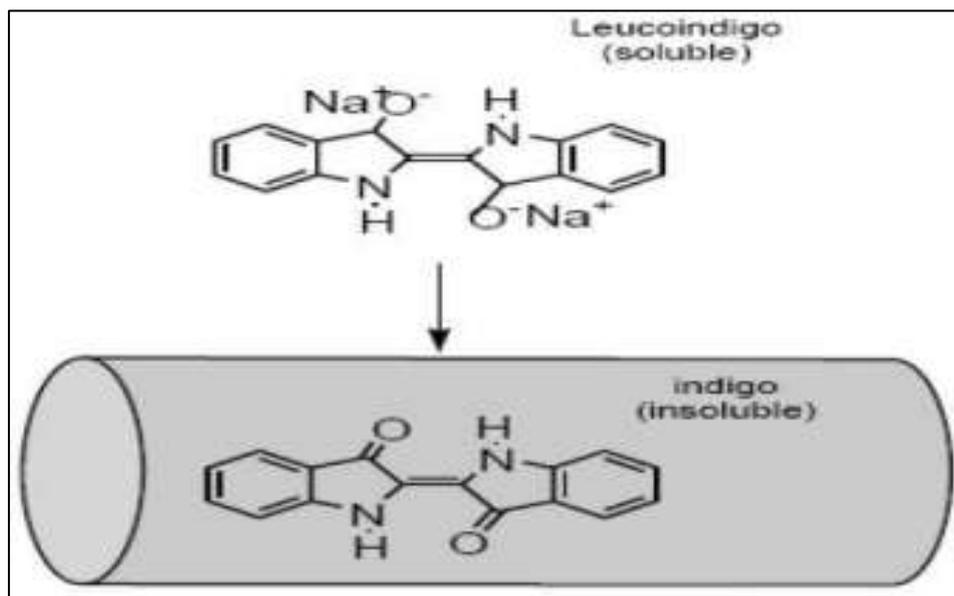
Les colorants basiques sont des sels, des composé présentent des groupes Amino ($-\text{NH}_2$) ou imino ($=\text{NH}$), salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau (24). Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres(11). La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinonique ou azoïque(25),un exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri (20).



FigureI-2-2-2 :structure de colorant basique ou cationique.

➤ 3-Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés, sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosique. La teinture se termine par l'oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaire) (12).



FigureI-2-2-3 : structure de colorant de cuve

➤ 4-Colorants réactifs

Elle est constituée la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement(14). Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines (25).

Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les (OH) de la cellulose et les(NH₂)et(NH) des polyamides(15).

I-3-Utilisation des colorants :

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,... (28).

- **Dans l'industrie :**

- ✓ -Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques
- ✓ -Dans l'industrie des matières plastiques.
- ✓ -Dans l'industrie cosmétique
- ✓ -Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

- **Dans la chimie :**

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage .on trouve les indicateurs de PH, redox, indicateurs de complexo métrie.

- **En biologie :**

On utilise des colorants lors d'observation microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule.Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones (28).

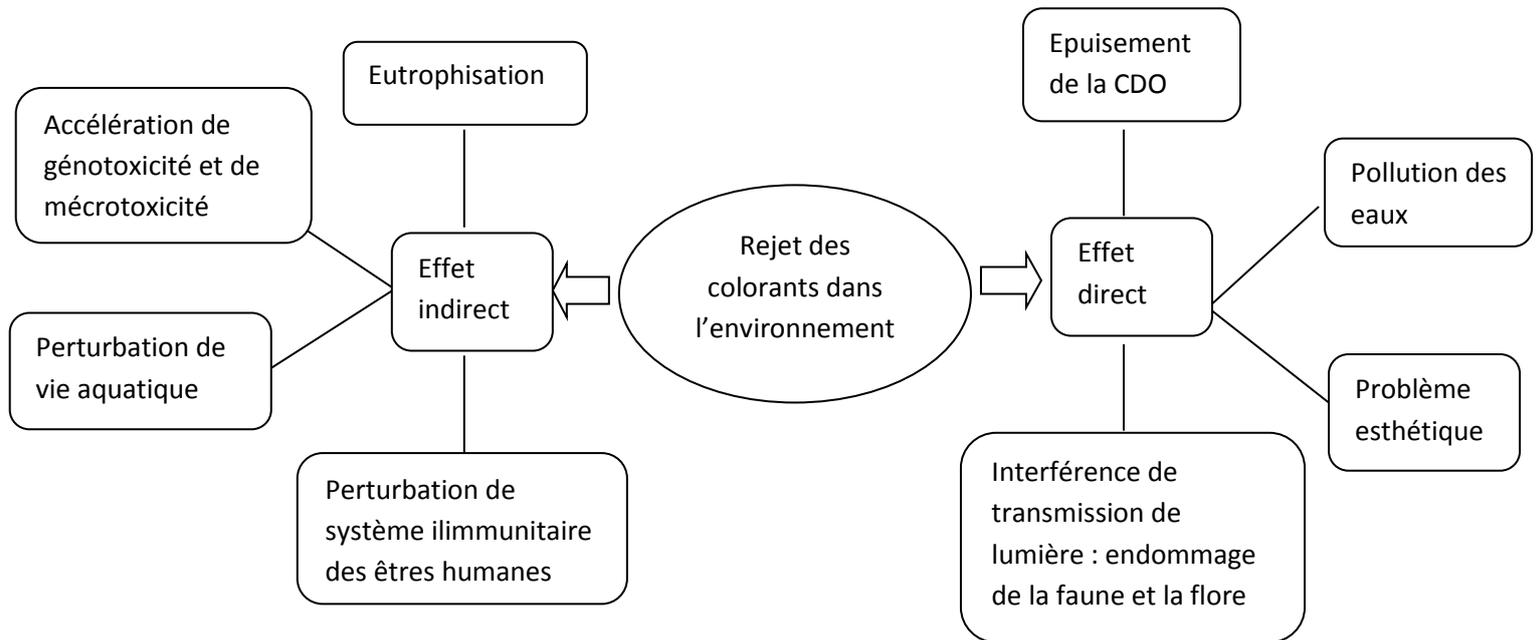
I-4-Toxicité des colorants :

Figure I-4 : représentation schématique des effluents de l'industrie textile sur l'environnement (30).

I-5-Les procédés d'élimination des colorants :

Plusieurs procédés physiques, chimique ,photochimiques et électrochimiques ont été utilisé pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxique et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité (29).

II –Adsorption :**II -1- Définition :**

L'adsorption est un phénomène de l'interface qui est de deux types physique ou chimique, permet de modifier les concentrations de la surface de deux phases homogènes. C'est une technique de séparation utilisée pour la purification des gaz et des cinq types d'interface : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/solide, solide/solide, liquide/liquide.

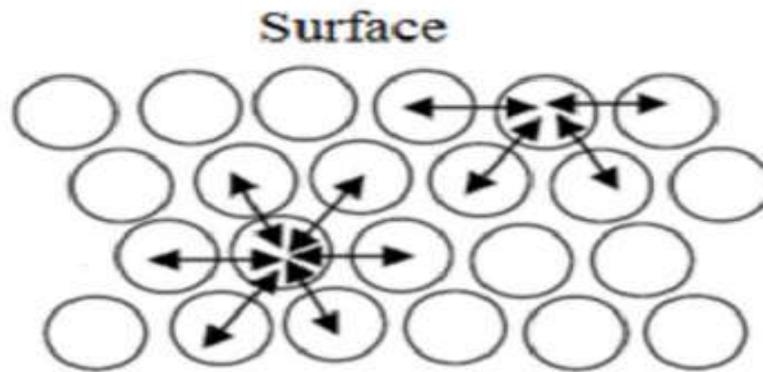


Figure II-1 : représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur

II -2- Les Types d'adsorption :

Selon la nature de l'interaction de adsorbat-adsorbant, on a deux types de adsorption sont les suivant :

II -2-1-Adsorption physique (physisorption) :

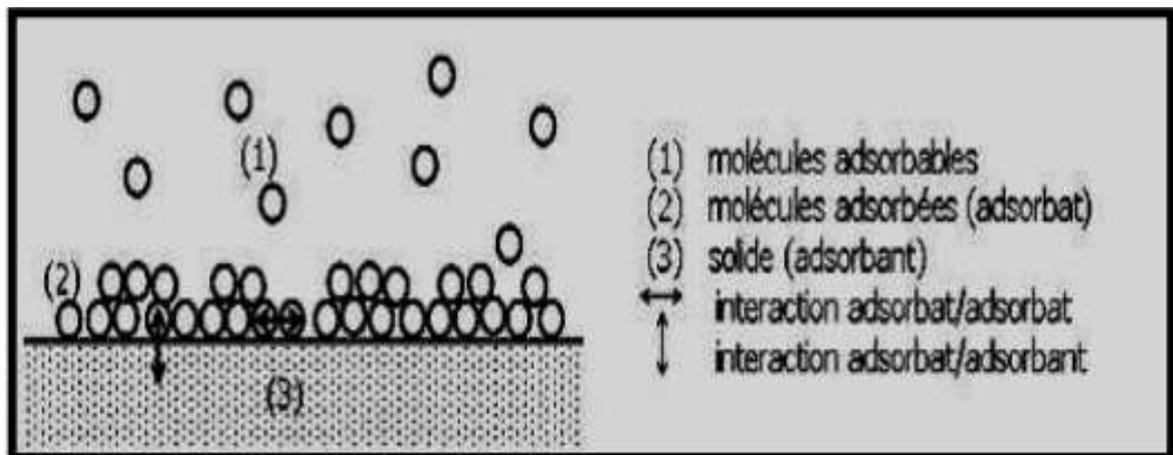


Figure II-2-1 : schéma de l'adsorption physique

Adsorption physique se produit par a des faibles interactions entre les molécules. Cette physisorption est le résultat d'interactions physique non –spécifiques (forces de Van der weels) : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et forces d'orientation de Keesom) et d'interaction spécifique comme les forces électrostatiques pour les adsorbant contenant des ions (zéolithe) ou présentant de groupement de surface (charbons). Résultant donc des forces intermoléculaires de faible énergie (inferieure a $50 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir les totalités de la surface de l'adsorbant (32).

II -2-2-Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption est irréversible due à une liaison covalent ou ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 8 à 20 kcal/mol (33).

Le tableau II-2 suivant donne la différence entre l'adsorption physique et chimique(34)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Température	- basses température	-plus élevée
-Chaleur d'adsorption	-5cal/mol environ	-10cal/mol environ
-Liaison	-physique : Vander waals	-covalent
-Cinétique	-rapide, réversible	-lente, irréversible
-Spécificité	-non spécifique	-très spécifique
-Désorption	-facile	-difficile
-Couche fermée	-Mono ou Multicouche	-uniquement Monocouche

II -3-Facteurs influençant sur l'adsorption :

1-Facteur de PH :

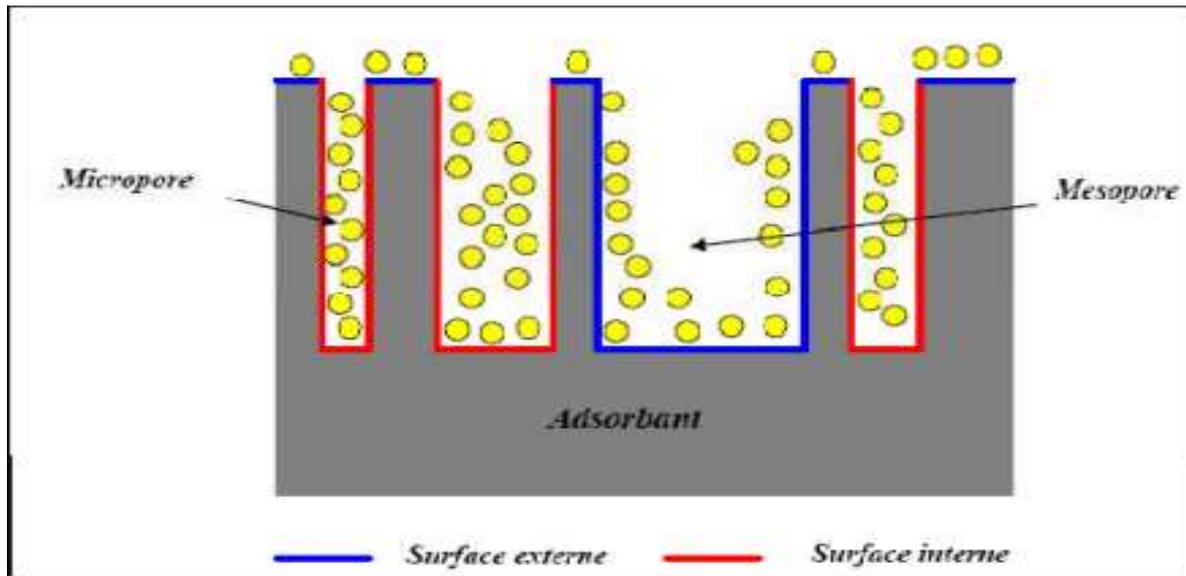
C'est l'un des facteurs les plus important dans les études d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...).Donc, il est judicieux de connaitre l'efficacité de l'adsorption a différents pH (35).

2-Facteur de température :

L'adsorption est un phénomène exothermique qui dégagée la chaleur d'où les résultats sont les meilleur a des températures relativement basses (36).

3-facteur de surface spécifique des adsorbants :

L'adsorption est le processus superficiel qui a lié directement à la surface. L'adsorption augment avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant (37).



FigureII-3-3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

4-facteur de polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant soit de polarité voisine (38).

II-4-les modèles cinétiques d'adsorption :

Les modèles d'adsorption donnent des informations sur le mécanisme d'adsorption, sont les suivants :

II- 4-1-modèles du pseudo-premier ordre :

Lagergrén (1898) a été créé ce modèle cinétique du pseudo-premier ordre, la relation est :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I-1)$$

D'où :

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

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

k_1 : la constant de vitesse d'adsorption (heurs⁻¹)

-après intégration l'expression est :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 t$$

II -4-2- modèle du pseudo second ordre :

Le modèle de deuxième ordre permet de suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide (39) , la relation de ce modèle est :

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2 (q_{ee} - q_t)^2 \quad (I-2)$$

D'après l'intégration de l'expression (I-2), on obtient la forme suivant :

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{k_2 q_{ee}^2} + \frac{1}{q_{ee} t}$$

q_e , q_t la quantité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g) et la quantité d'adsorption à l'instant t respectivement.

t : temps de contact

k_2 : constant de vitesse

II-5 Description du mécanisme de l'adsorption :

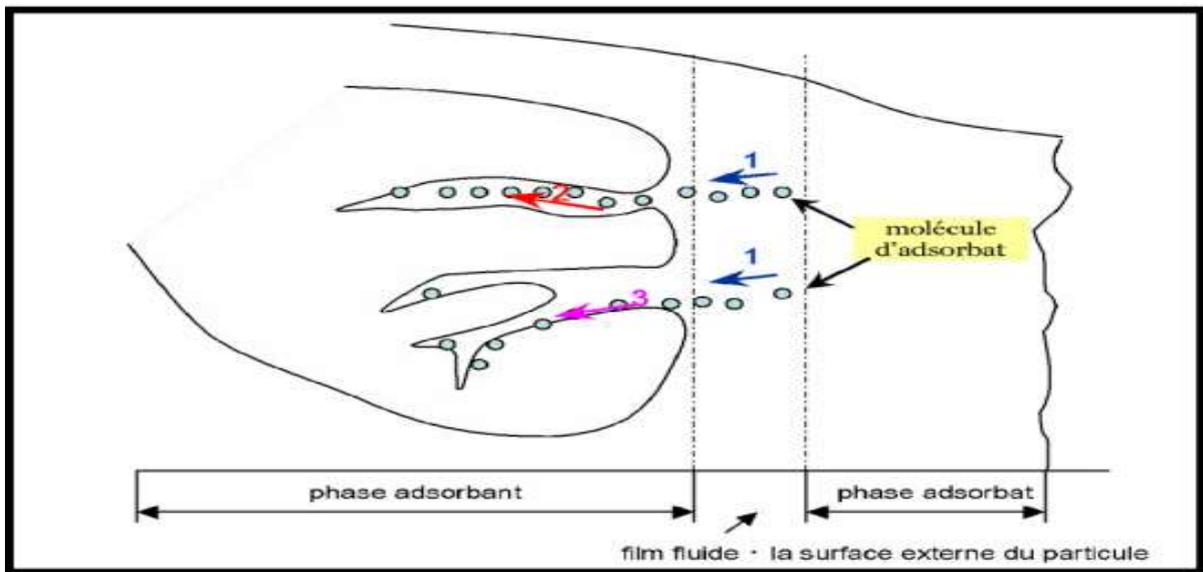
Le mécanisme de l'adsorption se fait par plusieurs étapes :

-diffusion externe : c'est le transfert de masse qui permet de transférer la matière de solution vers la couche limite.

-diffusion interne : c'est le transfert qui permet de remplir les pores par le fluide

- Diffusion de surface : Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (40)

La Figure II.5 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 (41) .



La Figure II.5 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 (41).

II-6-Models d' isotherms:

Le model isotherm s'explique dans ce cas par une courbe qui décrit la relation entre la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante, l'équation de la courbe est : $Q_e = f(C_e)$. on mesure la quantité de soluté (Q_e) par l'équation suivant :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) * V}{m} = \frac{x}{m}$$

D'où :

C_0 : la concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

V : volume de solution (L)

m : la masse d'adsorbant (g)

I I-6-2 Modélisation des isothermes d'adsorption :**a) Modèle de Langmir :**

Ce type de modèle est utilisé pour une adsorption mono-moléculaire pour avoir une monocouche, il est par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (42). La relation de ce modèle est la suivant :

$$q_e = q_m \frac{(k_L \cdot C_e)}{(1 + k_L \cdot C_e)}$$

Sachant que :

q_e : Quantité adsorbée par unité de masse en (mg/g)

C_E : Concentration à l'équilibre en (mg/l)

q_m : Quantité maximale d'adsorption théorique adsorbée par unité de masse de solide en (mg/g)

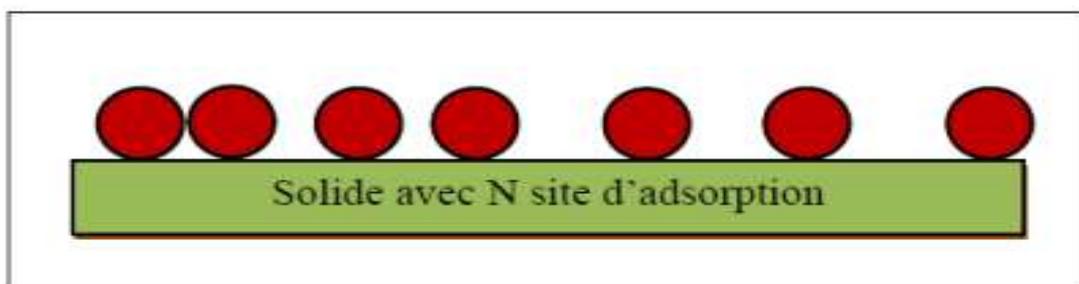
K_L : constant de l'équilibre, elle dépendant de la température qui exprimée l'énergie d'adsorption : plus K_L est élevée plus l'affinité est forte

La linéarisation de l' équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e + \frac{1}{q_m k_L}$$

Pour la représentation de graphe on a avoir une droit de pente $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine

$$1/(K_L \cdot q_m)$$



FigureII-6-2-a : modèle de Langmir

b) Modèle de Freundlich :

ce modèle est basé sur une équation empirique, qui permet de fixer la quantité de soluté par l'adsorbant. L'équation est de la forme suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{(1/n)}$$

Où :

K_f : constante de Freundlich caractérisant l'efficacité d'adsorbant sur le soluté

$1/n$: constant de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour l'adsorbant

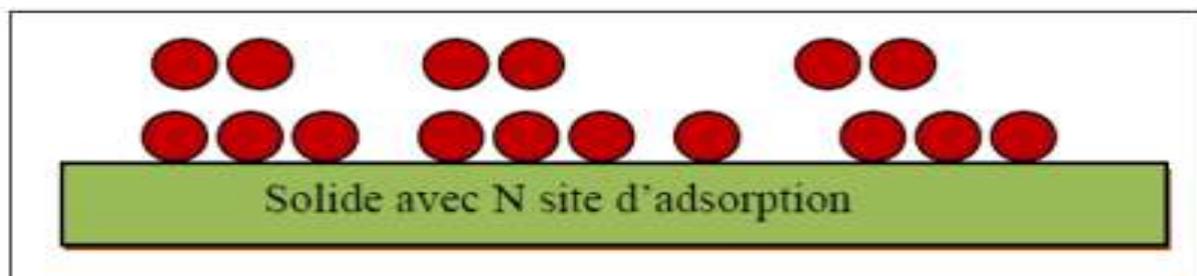
q_e : Quantité adsorbée par unité de masse en (mg/g)

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

La linéarisation de l'équation donnée par :

$$\text{Log } q_e = \text{log } k_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$$

Le graphique s'agit d'une droite où la pente est $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_f$.



FigureII-6-2-b : modèle de Freundlich

II-7 type de courbe :**1- Courbe de type C :**

La phase liquide et la phase solide sont distribuées de façon linéaire.

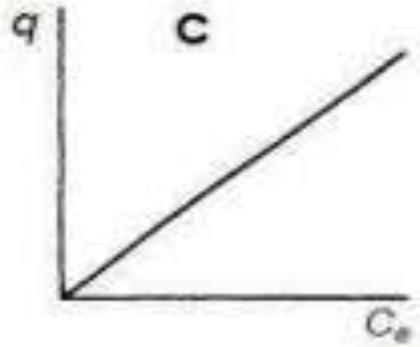


Figure II-7-1 : courbe de type C

2-Courbe de type L :

Les molécules sont disposées en seule couche sur la surface de solide. On peut décrire mathématiquement par l'équation de Langmuir ou de Freundlich.

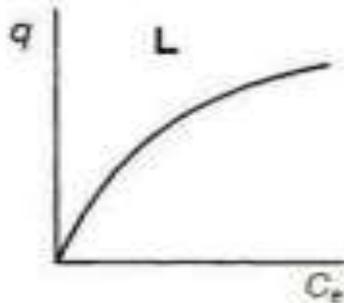


Figure II-7-2 : courbe de type L

3-Courbe de type H:

C'est un cas particulier des isothermes de type L ,

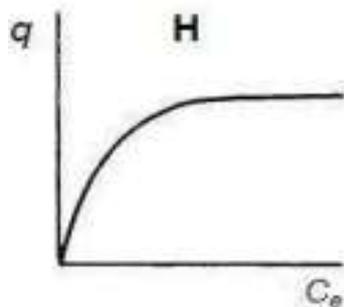
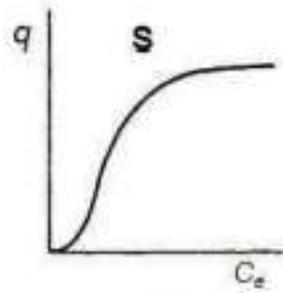


Figure II-7-3 : courbe de type H

4-Courbe de type S :

FigureII-7-4 : courbe de type S

II-8- les adsorbant :

Les adsorbant industriels ont généralement des surface spécifique au-delà de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (40,41). Il contient plusieurs adsorbant tel que :

- Les Zéolites
- Les alumines
- Gels de silice
- Argile

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons essayé de faire une étude bibliographique sur les colorants, les types des colorants, l'adsorption,

Selon ce chapitre, l'adsorption est définie comme étant une réaction superficielle. Pour éliminer les polluants organiques et colorants, on trouve physisorption et chimisorption.

Parmi les adsorbants le plus connue sont la zéolite, les aluminium et l'argile.

Référence Bibliographique :

- (1) MELQUIOT, P, BERTOLINI, G, Atlas& dictionnaires : 1.001 mots et abréviation de l'environnement durable .Lyon : Ed .RECYCONSULT ,190 p, 2003.
- (2) Centre d'activité Régionales pour la production propre (CAR/PP). Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne ; 2002.
- (3) Bouafia, caractérisation d'une matière colorante, 2010.
- (4) Nozet et Majault (propriété d'une matière colorante
- (5) Heddi, la constitution d'un colorant, 2014
- Université (6) Demirbas, définition sur le groupe chromophore, 2009.
- (7) Gupta and Suhas, définition sur le groupe auxochromes, 2009.
- (8) Derradji, l'arrangement d'une molécule colorante, 2012.
- (9) Mansour et al, la différence des colorants, 2011.
- (10) Hammami, classification des groupes chromophores et auxochromes par intensité croissante ,2008.
- (11) Benamraoui F. Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture .Magister : Ferhat Abbas. SETIF ,2014 .
- (12) Mansour HB, Boughzala O, Barilier, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement .Revue des sciences de l'eau /journal of Water Science .2011 ,24(3) :209-38.
- (13) Naidji L. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister : Université Mentouri .CONSTANTINE ,2010.
- (14) Madani Ma. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)...Mémoire Master : Université Mohamed Khaider .BISKRA ,2014 .
- (15) Reffas A .Etude l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café .Thèse : Université Mentouri .CONSTANTINE ,2010.
- (16) Barka L' élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur Tio₂ supporté .Thèse : Université Ibn Zohr. AGADIR .2008.
- (17) Hammami S Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée application à la dépollution des rejets industriels .Thèse : Université paris-Est et Tunis El Manar. TUNIS ,2010.

- (18) Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique orange en milieu aqueux homogène hétérogène. Thèse : Université Mentouri. CONSTANTINE.
- (19) Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire Magister : Université Moloud Mammeri. TIZI OUZOU, 2011.
- (20) Reffas A. Etude de l'adsorption de colorant organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse : Université Mentouri. CONSTANTINE, 2010.
- (21) Barka NL. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse : Université Ibn Zohr. AGADIR, 2008.
- (22) Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ Supporté. Thèse : Université Ibn Zohr. AGADIR, 2008.
- (23) Reffas A. Etude de l'adsorption de colorant organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse : Université Mentouri. CONSTANTINE, 2010.
- (24) Reffas A. Etude de l'adsorption de colorant organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse : Université Mentouri. COSTONTINE, 2010.
- (25) Saidi FZ. Elimination du Bleu de méthylène par des procédés d'oxydation Avancée. Mémoire Magister : Université Abou Bakr Belkaid. TLEMCEEN, 2013.
- (26) Machado FM, Bergmann CP, Fernandes THM et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. J Hazard Mater 192:1122–1131, 2011.
- (27) Elferink JGR, Booij HL. The action of some triphenylmethane dyes on yeast and erythrocyte membranes. *Arzneimittelforschung* 25: 1248-52, 1975. [17] Bradley W. () Triarylmethane dyes. Royal Institute of Chemistry Lectures, Monographs and Reports, Part
- (28) Melle ZEMOURI K et Melle ZOUGAGH D. Etude de l'adsorption de colorant organique (Bleu de Méthylène et Méthylène Orange) sur les coquilles de noix de coco. Mémoire de Master : Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, 2018/2019.
- (29) Boulal A, Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation. Mémoire Master : Université des sciences et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf. ORAN, 2013-2014.

- (30) Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environment chemical Engineering*, 2(2014)557-572.
- (31) Ben Mansourh, Boughazala OU et al(2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. 'Revue des sciences de l'eau/ *Journal of water science*24(3) :209-238.
- (32) I.BENHMED "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique". Ecole Doctorale Mécanique, énergétique, Génie civil et procédés. Toulouse,(2015) .
- (33) S .Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister , Université Mohamed Cherif Messaadia – Souk- Ahras- Algérie,2013.
- (34) N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012
- (35) S.Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expérience, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie ,2012. [54] :A.L.Spongberg, J.D. Witter, Ph.
- (36) C.H. Giles, D.Smith, J.Colloid Interf.Sci.47(1974)755-765.
- (37) Hawleys condensed chemical dictionary 11th edition
- (38) F.BOUDRAHEM et H.AMIROUCHE, étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif préparé à partir du marc de café et modélisation par plans d'expérience, mémoire de fin d'études,(2004).
- (39) Trejo-O'Reilly, J.-A.Cavaille, J.Y., Belgacem, N.M., and Gandini, A., 'Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials". *Journal of Adhesion*, 67 (1998). 1-4: p.359-374.
- (40) J.Bouaziz, B. elleuch, R.ElGarbi , Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenu à partir du sable tunisien. *Soc. Tunisie vol.III(6)*, (1993), 411.
- (41) F.Mokhtari. Synthèse et caractérisation d'argile pontées à l'aluminium et au titane. Thèse de magister Université d'oran Essenia (1991).
- (42) KAFLN a(2013) : Traitement des eaux usées Touggourt par l'argile de bildet Omar Mémoire de master. Université Kasdi Merbah, Département Génie des procédés, Ouargla, Algeria.
- (43) family bailey, S.W. *Reviews in mineralogy. Hydrous Phyllosilicates((Exclusive of Micas)*, vol. 19.Mineralogical Society of America, WashingtonDC.1988.

- (44) Ptterson SH & Murray HH (1983) Clays. In : Lefond SI ed. Industrial minerals and rocks, 5th ed. New York, American institue of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, pp585-651.
- (45) A.S.K.Kumar, R.Ramachandran, S.Kalidhasan, V.Rajesh,N. Rajesh, Potentialapplication of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effectveadsorbent foe hexavalent chromium, chem.. Eng. J. 211 (2012) 396-405.
- (46) argile et minéraux argileux :propriétés physico-chimique par Abdelhadi EL HACHMI – Université Abdelmalek Essaadi Master fondamentale 2013.
- (47) Schoonheydt, R.A., Johnston, C., T., &Bergaya, F .Clay mineras and their surfaces, Surface and interface Chemistry of Clay Minerals, 1-21.2018.
- (48) M.Harrat, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, Diplome de Magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla-Algérie, 2007.
- (49) H.Ali, E. Khan, Environmentale chemistry in the twenty-first century, environnementale chemistry Letters, 15 (2017) 329-346.
- (50) JF.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Bumerdes-Algérie, 2006/2007.

Introduction

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Certains hybrides, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganique ou des agents de charge sont dispersés dans des composants organiques (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optique et mécanique. Cependant le concept de matériaux hybrides « organique-inorganique » est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce qui a décalé la recherche vers des nano composites plus sophistiqués et des structures originales. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides « organique-inorganique ». On peut citer, par exemple, utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique(1), les systèmes catalytiques (2), le domaine médical ou pharmaceutique (3).

Au cours de notre investigation dans ce travail de master, nous nous sommes intéressés aux composés hybrides à base

I-Définition:

Un matériau hybride est définie comme une composé constitué d'une deux phase une phase organique et une phase inorganique au niveau nanométrique ou moléculaire. Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux (4). La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des nouveaux comportements (5). Il y'a deux classe de matériaux hybride organique-inorganique selon les interactions.

II- Classification des matériaux hybrides :

Une classification simple, basée sur la nature des liens et des interactions entre le composant organique et inorganique a été proposé (6).

La classification se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre la phase organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les principales classes sont regroupées dans le tableau 1 (7,8)

Classe	Interaction entre O et I
Classe I	-Faibles : interaction électrostatique (interaction de Van Der Waals)
Classe II	-Fortes : liaison covalentes -Fortes et Faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électronique.

Tableau II-1 : classification structurale des matériaux hybrides organique-inorganique.

II-1-Synthèse des hybrides de classe I :

Dans les hybride de classe I la cohésion entre les phases organique et inorganique est assurée par des interactions faibles (de type Van der Waal, ou électrostatique) (9). Ce mode de cohésion favorise l'utilisation de méthodes de synthèse post création (comme l'interaction, ou la polymérisation in situ) (10,11,12).

- synthèse par intercalation
- synthèse par polymérisation in situ
- synthèse par précipitation

II-2-Synthèse des hybrides de classe II :

dans ce type d'hybrides, la cohésion entre les phases organique et inorganique n'est plus assurée par des interaction faibles comme précédemment, mais par des interaction fortes (de types ionique, ou covalent)(13). On peut obtenu ce type de synthese par deux méthodes tel que :

➤ **synthèses « post » d'hybrides de classe II :**

Dans ces stratégies –qualifiées d'échanges-les molécule cationique (typiquement Alkylammomiums, le polydiallyldiméthyl-ammonium(PDDA), Le polyvinylbenzylaammonium(PVA)). Doivent préalablement échanger les cations compensateurs de l'inter feuillet du phyllosilicate. Puis elles se stabilisent aux feuillets phylliteux chargés négativement (14,15).

➤ **synthèses « ab initio » d'hybride de classe II :**

comme on l'a vu précédemment, cette stratégie de synthèse consiste à réalise l'hybride directement, sans partir de feuillets phylliteux déjà formés. La difficultés d'une telle méthode réside donc dans la réalisation du phyllosilicate lui-même, puisque qu'elle se fait dans la nature à forte température et pressions qui ne sont pas favorables à la réalisation d'une matériaux hybride (16.17)

III- Chitosane :**III-1-Definition :**

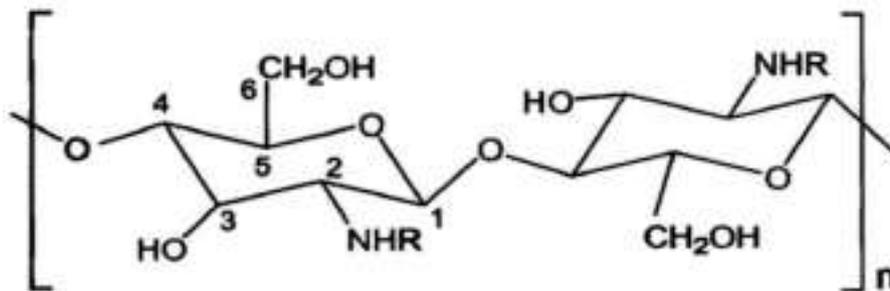
Est un composé bio polymère, le Chitosane est la drivé principale de la chitine, c'est le produit dés acétylé de la chitine, c'est un polysaccharide naturel présent dans le crabe, les crevettes, le homard, les méduses de corail, etc. (18)

Le Chitosane est de nature cationique, cette propriété lui permet de former des complexes électrostatiques ou des structures multicouches (19).

Le Chitosane est un polysaccharide copolymère linéaire biocompatible, biodégradable et non toxique, constitué de (1-4)-amino-2-désoxy-D-glucose (D-glucosamine) et de 2-acétamido- 2-désoxy-D-glucose (Nacétyl-D-glucosamine) et a la même structure que la cellulose (composée de 1 à 4 unités D-glucose liées) (20).

Le Chitosane est le dérivé N-dés acétylé de la chitine, bien que cette N-dés acétylation ne soit jamais complète, qui possède un certain nombre de groupes Amino exposés, ce qui en fait un

polysaccharide poly cationique(19). En raison de sa propriété gélifiante, il a été utilisé dans la conception de systèmes d'administration de médicaments (20).



FigureIII-1 : structure chimique de la chitine et du Chitosane. R=H ou COCH₃



FigureIII-2 : Sources de Chitosane(21)

III-3 Propriétés de chitosane :

III-3-1-Degré de Désacétylation (DD) :

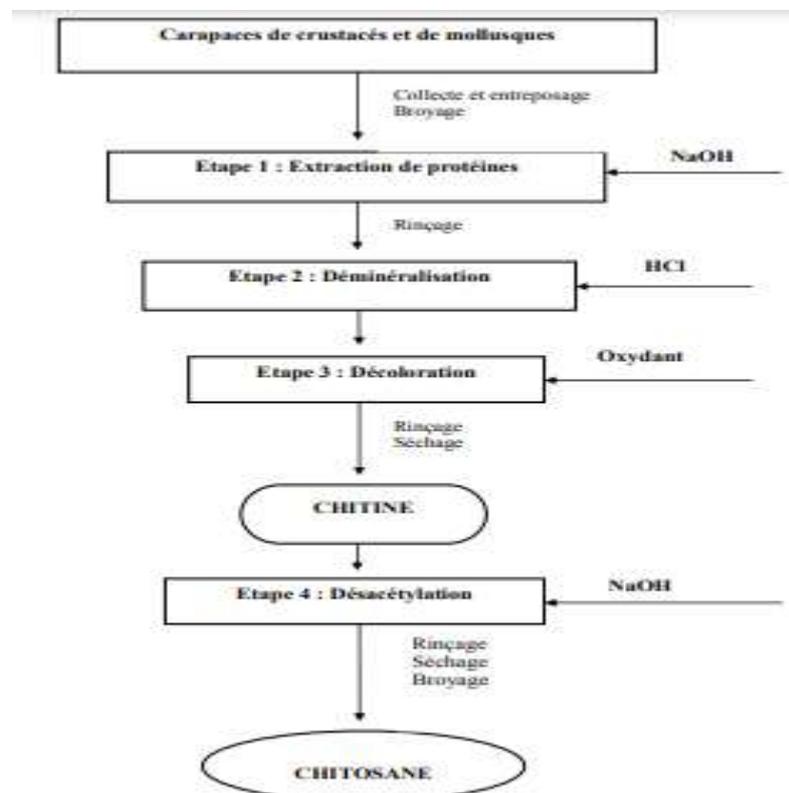
Le degré de dés acétylation est le principal paramètre qui distingue la chitine du Chitosane. Il est défini comme le rapport molaire des unités D-glucosamine et N-acétyle-D-glucosamine dans la structure du polymère.

Etant donné que le degré de dés acétylation dépend principalement de la méthode de purification et des conditions de réaction, il est donc essentiel de caractériser le Chitosane en déterminant son DD avant son utilisation

III-3-2-Cristallinité :

Le Chitosane est une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique, deux types de structure sont connus : le Chitosane I (sous forme de sel) correspondant à un faible degré de dés acétylation DD (60%). Il est plus désordonné que le Chitosane II (forme amine libre) qui possède un fort degré de dés acétylation DD (90%) (22-23).

III-4-Production de chitosane : se fait par trois étape (24)



figureIII-4 : méthode de production de la chitine et du Chitosane. (24)

III-5 Principales applications du Chitosane :

Le Chitosane est un bio polymère d'une importance croissante pour l'industrie et qui a des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement. Ses propriétés exceptionnelles expliquent l'engouement pour cette macromolécule naturelle, extraite des carapaces de crustacés, considérée il y a encore peu comme des déchets.

Il s'est avéré que ce coproduit d'origine marine, très bon marché, peut participer à l'élaboration de nombreux produits commerciaux à haute valeur ajoutée et pratiquement, tous les domaines d'applications industrielles, de la pharmacie à l'agroalimentaire, en passant par l'environnement, l'agriculture, le textile, la papeterie et les cosmétiques, sont concernés.

Tableau II-5. Principales application du Chitosane en agroalimentaire (Crini et al., 2009) (21) .

Domaine d'application	Exemples d'applications
Agroalimentaire <ul style="list-style-type: none"> • Alimentaire • Emballages 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation) ✓ Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande ✓ Stabilisation de la couleur et des arômes ✓ Clarification et désacidification des liquides alimentaires ✓ Préservation des aliments (antibactérien, antioxydant) ✓ Extraction du fer (mauvaise odeur dans les viandes) ✓ Support d'immobilisation d'enzymes ou de cellules (fromagerie, domaine diététique, aquaculture) ✓ Emballages biodégradables (comestibles)
Agriculture <ul style="list-style-type: none"> • Agricole • Animale 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Enrobage de semences (encapsulation) ✓ Immobilisation cellulaire (horticulture) ✓ Fongicide « bio-pesticide » ✓ Fertilisant, protection des cultures, traitement des sols ✓ Augmentation des rendements ✓ Films biodégradables (protection des récoltes, des feuillages) ✓ Alimentation animale ✓ Vaccination animale

IV- L'argile :

C'est de la famille de l'aluminosilicate hydraté sont des produits naturels, Utilisés pour le séchage. En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse(25).

L'argile contient des quantités essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et de faibles quantités de sodium (Na) , et de potassium (K), et souvent de quantités non négligeable de ferre (Fe), magnésium (Mg) (26).

La qualité de l'argile et ses utilisations industrielles dépendent en grande partie du type et de la proportion de minéraux argileux qu'elle contient(27).Les minéraux argileux sont très stables dans l'environnement humide et oxydant qui prévaut à la surface de la terre ou à proximité. Ils sont produits dans la nature principalement par l'interaction des roches avec l'eau, l'oxygène, etc. Par l'altération chimique, l'altération hydrothermale et d'autres processus naturels(28).

La modification de l'argile par traitement acides, calcinations, fonctionnalisation et mise en pilotes son t parmi les nombreux moyens utilisés par les chercheurs pour améliorer son utilisation au-déla de son application sous forme naturelle(29).

IV-1 Classification d'argile :

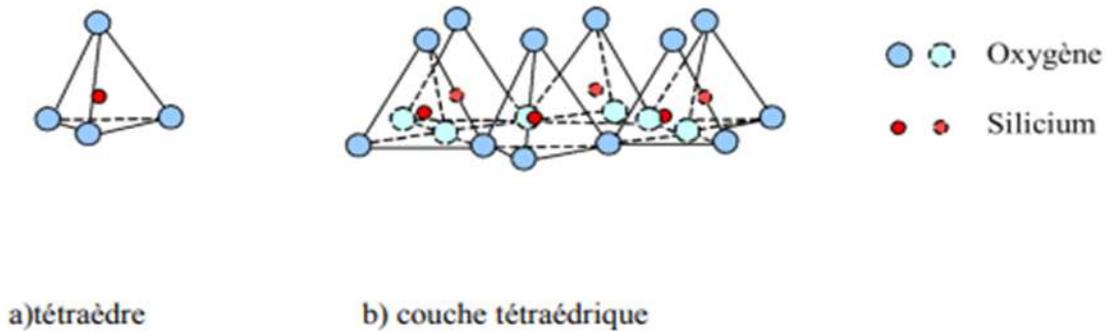
il existe des différentes classifications d'argile. On distingue quatre classes :

- ✓ **Minéraux à 7Å** :le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7Å(30).
- ✓ **Minéraux à 10 Å** :le feuillet est constitué de deux couches tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å(30).
- ✓ **Minéraux à 14Å** : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couche octaédrique inter foliaires (30).
- ✓ **Minéraux inter stratifiés** : l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultant du mélange régulier ou irrégulier d'argile(30).

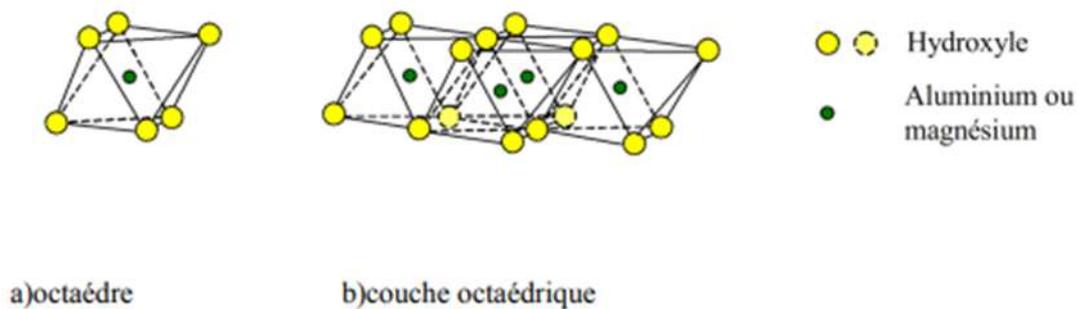
IV-2-Structure de l'argile :

L'association de deux unités structurales formée un feuillet qui est la base de la particule d'argile, ces feuillets sont la base de la couche structurale tétraédrique et octaédrique

Les couches structurales sont à leurs tours formés d'unités structurales de base par empilement d'ions ou hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte (.31,32).



FigureIV-2 : structure de l'argile(la couche tétraédrique formées de tétraèdres Si et quatre(O)



FigureIV-2 : structure de l'argile (la couche octaédrique formées d'Al, et de six OH).

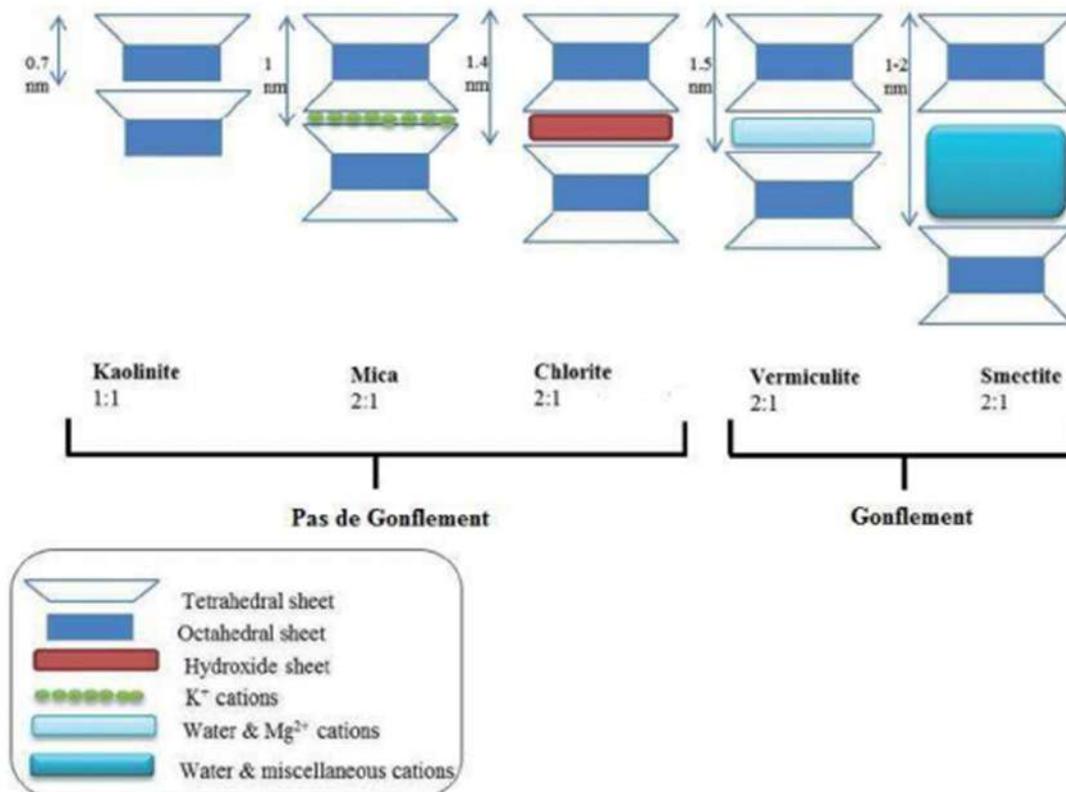
IV-3 Les propriétés d'argile :

- Structure d'argile
- L'épaisseur de la couche
- Capacité d'échange de cations (CEC)
- Surface spécifique

- Densité de charge de la couche
- Gonflement

IV-4 Les types d'argile :

D'après les propriétés d'argile, on a cinq groupe d'argile sont les suivant :



FigureIV-4 : différent type d'argile (33).

IV-5 Utilisation de l'argile :

Le tableau suivant montre l'importance de l'argile et leur application dans différent domaine(31)

TableauIV-5 : l'utilisation d'argile.

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	*Liant et enrobage du forage. *Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire	*Clarification et purification des vins. *Décoloration des huiles. *Filtration des bières.
Industrie pharmaceutique cosmétique	* Liant des pommades. * Adsorbant de matières pharmaceutique.
Industrie	*Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	*Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	*Support des pesticides
Engrais	*Additif d'engrais
Production végétale	*Am élaboration du rendement de sol
Matériau de construction	*Ingrédient du ciment.
Pétro chimie	*Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants *Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	*papier pour impression et production spéciale.

Conclusion :

Dans ce chapitre , nous avons essayé d'étudier les matériaux hybrides qui présente un grand intérêt car ils permettent de combiner les propriétés du matériaux inorganique avec celle du polymère.

Référence Bibliographique :

- (1) O. Trindade; N. Brian; Pickett, Chem. Mater. 13, 3843-63858, (2001).
- (2) A. N. Shipway, E. Kats, I. Willner, Chem. Phys. Chem. 1, 18-52, (2000).
- (3) M. C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev., 104, 293-346, (2004)
- (4) Zhang H., Zhang Z., Yang J.-L., Friedrich K., Temperature dependence of crack fracture toughness of various nanoparticles filled polyamide 66, Polymer, 2006, 47, 679-689.
- (5) C. DECKER, T. NGUYEN THI VIET et H. LE XUAN, EUR. Polym. J. Vol. 32, No. 5, pp. 559-567, 1996.
- (6) Sanchez, C. et Ribot, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. 1994. New Journal of Chemistry. Vol. 18, p. 1007-1047.
- (7) H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 73, (1986).
- (8) J. Livage "De l'art du feu à la chimie douce", Académie des Sciences, 2002,
http://www.academiesciences.fr/conferences/seances_solennelles/pdf/discours_livage_17_06_02.pdf.
- (9) C. Sanchez and F. RIBOT? Design OF Organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry, Vol 18, p 1007, (1994).
- (10) R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Polymer nanocomposites: status and opportunities, MRS Bulletin, (2001), Vol.
- (11) R. Schöllhors, Intercalation system as nanostructured functional materials, Chem. Mater., Vol. 8, p 1747, (1996).
- (12) F. Leroux and J. P. Besse, Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites, Chem. Mater., Vol. 13, pp. 3507-3515, (2001).
- (13) C. Sanchez and F. Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry. Vol. 18, p 1007, (1994).
- (14) Liebau, Structural chemistry of silicates, Springer-Verlag, (1985). Structure et propriétés physico-chimiques, 2^{ème} ed, Masson, (1982).

- (15) Caillière, Hénin and Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tome 1:Struc
- (16) L.Y. Zhou, Z. Wang, Liu, Q. Huang, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II) and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, *J. Hazard.Mater.*161 995–1002,2009.
- (17) Venkatesan, J.; Kim, S.K. Chitosan composites for bone tissue engineering—an overview. *Mar. Drugs*, 8 2252–2266, 2010.
- (18) T. W. Wong, L.W.Chan, S. B. Kho, and P.W. SiaHeng, “Designof controlled-release solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave,” *Journal of Controlled Release*, vol. 84, no. 3,pp. 99–114, 2002.
- (19) Etude de l’adsorption du colorant Vert Malachite (VM) Sur une argile modifiée par Chitosane, diplôme en master en chimie, 2019/2020 Saida- Alegria.
- (20) Younes, I., & Rinaudo, M. (). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, 13(3), 1133–1174.
- (21) Kurita K – Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, 8, (2006): 203-226
- (22) G.Jak.winterowdand.A. Paul.Sandford, chitin and Chitosane, etited by Alistair.M.Stephen.food polysaccharides and their application. EditionMarcel. Dekker. New York. 1995.
- (23) Synthèse, caractérisation et modification du Chitosane. Application dans l’élimination du bleu de méthylène par adsorption, DAHMANI Khalida ZADI Khadra 2018/2019 – BOUIRA Algérie.
- (24) Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G, Badot P, (2009). Chitine et Chitosane ; Préparation, propriétés et principales applications ; In Chitine et Chitosane du bio polymère à l'application ; Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté ; (pp. 19-54).
- (25) KAFLN a(2013) :T raitement des eaux uséed Touggourt par l’argile de bildet Omar Mémoire de master. Université Kasdi Merbah, Département Génie des proc2des, Ouargla, Algeria.

1(26) family bailey, S.W. Reviews in mineralogy. Hydrous Phllosilicates((Exclusive of Micas), vol. 19.Mineraloical Society of America, WashingtonDC.1988.

(27) Pttersion SH & Murray HH (1983) Clays. In : Lefond SI ed. Industrial minerals and rocks, 5th ed. New York, American institue of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, pp585-651.

(28) A.S.K.Kumar, R.Ramachandran, S.Kalidhasan, V.Rajesh,N. Rajesh, Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effectveadsorbent foe hexavalent chromium, chem.. Eng. J. 211 (2012) 396-405.

(29) argile et minéraux argileux :propriétés physico-chimique par Abdelhadi EL HACHMI – Université Abdelmalek Essaadi Master fondamentale 2013.

(30) Schoonheydt, R.A., Johnston, C., T., &Bergaya, F .Clay mineras and their surfaces, Surface and interface Chemistry of Clay Minerals, 1-21.2018.

(31) M.Harrat, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, Diplome de Magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla-Algérie, 2007.

(32) H.Ali, E. Khan, Environmentale chemistry in the twenty-first century, environmentale chemistry Letters, 15 (2017) 329-346.

(33) JF.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007.

Introduction

Des matériaux composites argiles / Chitosane ont été déjà étudiés. Plusieurs travaux ont utilisé ces matériaux dans l'adsorption des colorants. La variation du rapport argile / Chitosane influence l'environnement chimique du composite et favorise l'adsorption (1- 2). L'ajout de l'argile renforce la structure du Chitosane et augmente sa stabilité chimique (3).

Le Chitosane peut être réticulé par formation de liaisons covalentes avec un agent réticulant. Dans notre part, nous avons choisi de réticuler le Chitosane en utilisant l'Epichlorohydrin (EPI)

Plusieurs travaux ont montré que la réticulation par l'Epichlorohydrin engendre une forte capacité d'adsorption par rapport aux autres réticulant. Cette réticulation stabilise le Chitosane et de meilleures propriétés mécaniques sont aussi observées (2-4). L'avantage de l'utilisation d'EPI réside dans le fait qu'il n'affecte pas le groupement amine du Chitosane et donc ne réduit pas son efficacité d'adsorption

Cette partie du mémoire est consacré à la préparation d'un hydrogel hybride Chitosane / argile réticulé par EPI et caractérisé par IR, DRX et le taux de gonflement.

I-1 Présentation des produits utilisés

- **Chitosane** : ALDRICH Chemistry
- **Acide acétique**: prolabo
- **Sodium chloride (Na Cl)** : BIOCHEM CHemopharma
- **Sodium hydroxyde (NaOH)** : Sigma-Aldrich
- **Acide acrylique (C₃H₁O₂)** : BIOCHEM CHemopharma
- **vert de méthyle**: SIGMA ALORICH
- **Epichlorohydrin** : Sigma-Aldrich
- **L'Argile** : utilisé pour cette étude est l'argile de Djebel Debbagh.

Le gisement de Djebel Debbagh se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma. L'altitude au-dessus de la mer varie de 700 à 1060 m. Le gisement est encaissé dans les cavités karstiques. Actuellement on connaît 74 cavités sur l'ensemble du gisement. Selon les caractéristiques physiques du minerai : couleur, composition et structure, il existe 3 types naturels : minerai veine, minerai détritique et le minerai halloysite.

L'argile de type halloysite que nous avons utilisé pour fabriquer le gel est de couleur grise, onctueuse au toucher, utilisée essentiellement pour la fabrication de produits céramiques traditionnels et de briques réfractaires. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P.F.*
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

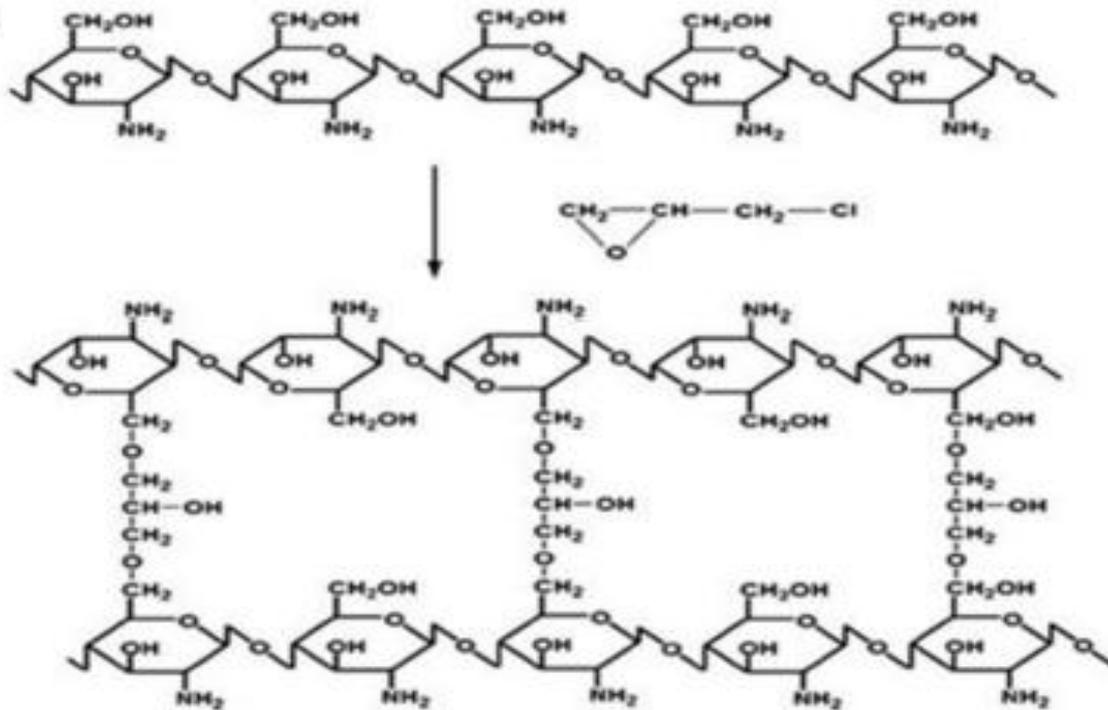
I-2 synthèse du gel

Pour fabriquer le gel, nous avons utilisé le pourcentage (70/30) % Chitosane / Argile.

Le mélange Chitosane / argile est placé dans un bécher contient 25ml d'acide acétique de 5% V/V, ce mélange est porté sous agitation jusqu' à solubilité totale du Chitosane. Après que nous avons ajusté le pH du milieu à 10 par une solution de NaOH 1M, un volume de 0,647ml de l'Epichlorohydrin a été ajouté au milieu réactionnel. Après 24h, l'hydrogel produit a été versé dans un excès d'éthanol comme non solvant pendant 3 heures pour déshydrater. Ensuite, l'éthanol a été décanté et le produit a été cisailé en petits morceaux. De nouveau, l'hydrogel a

été conservé dans 100 ml d'éthanol pendant 24 h. Enfin, l'hydrogel filtré est séché à l'étuve à 60 °C pendant 10 h. Après broyage, le gel en poudre était stocké à l'abri de l'humidité.

La figure suivante présente la réticulation du Chitosane par Epichlorohydrin :



FigureI-2 : réticulation de Chitosane

I-3-Les méthodes de caractérisation utilisées :

a) La spectrométrie infrarouge (IR):

Va être sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région d'IR du spectre électromagnétique et convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Cette absorption de rayonnement IR par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de nombre d'onde (4000 à 600 cm^{-1}) ; l'intérêt de celle c'est est de visualiser et identifier les échantillons organique et inorganique.

b) Diffraction des rayons X (DRX) :

consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans solide suivant des plans cristallins.

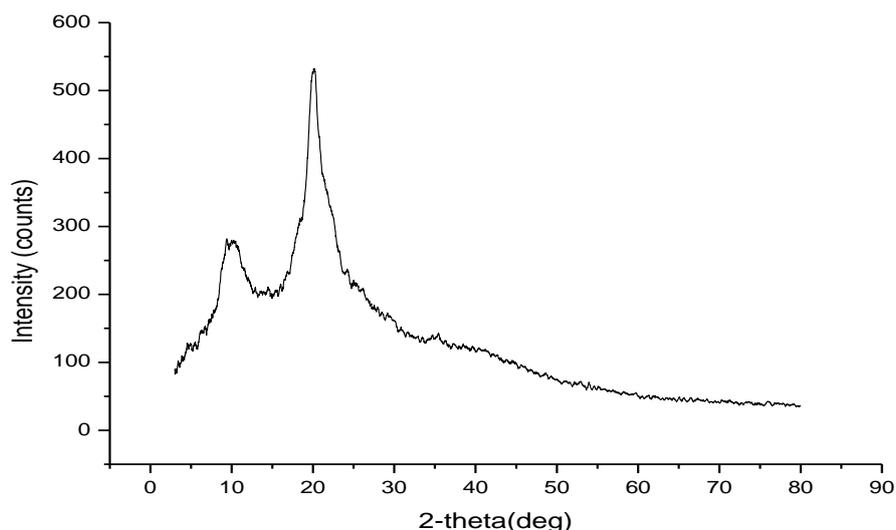
d) Taux de gonflement :

Le gonflement des réseaux de polymère réticulés en présence d'un solvant est une phénomène d'une grande importance théorique et pratique ayant par exemple des applications dans les transferts de masse, les séparation par membrane, l'extraction organique au domaine biomédicale. Dans le domaine des polymères, le gonflement des réseaux est une méthode standard pour déterminer la densité de réticulation des réseaux et est parfois utilisé pour déterminer le paramètre d'interaction polymère-solvant (5).

II-Résultat et discussion :**II-1- Diffraction des rayons X (DRX):**

Les diffractogrammes des figures I-1, 2 et 3 sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

La figure II-1 présente le diagramme de diffraction des rayons X du Chi pur.



FigureII-1 : représentation graphique des rayons X du Chitosane.

La diffraction des rayons X sur poudre de Chitosane montre la présence de régions cristallines

avec deux pics principaux à 10° et 20° attribués aux plans (0 2 0) et (1 0 0) [21], respectivement. En effet, Le diagramme de diffraction du Chitosane (fig. II-1) à montrer la structure semi-cristalline du Chitosane avec un pic de faible intensité à $2\theta = 09.16^\circ$ et un large pic à 20° avec une forte intensité.

II-2 Le spectre de DRX de l'argile : est représenté sur la figure II-2

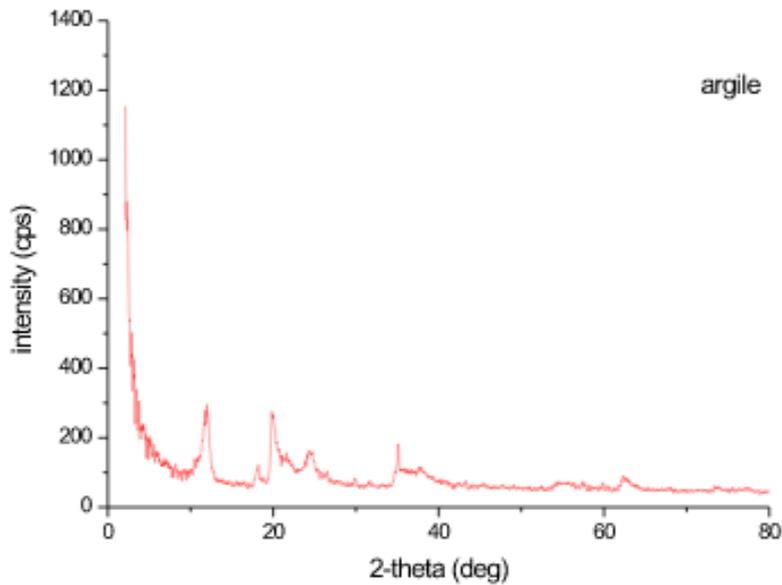


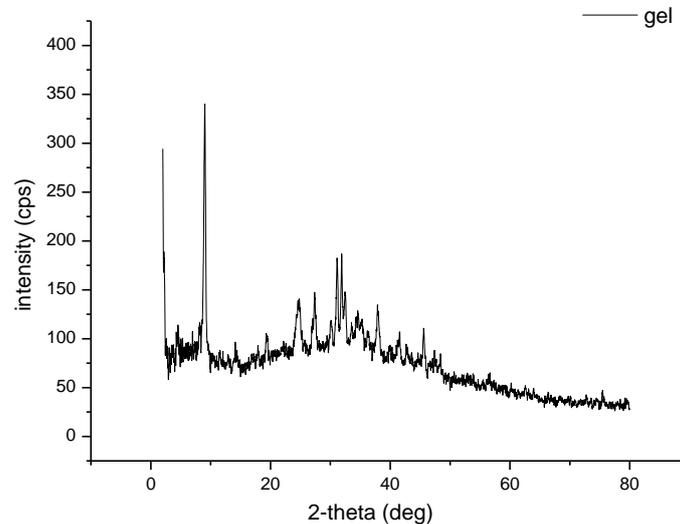
Figure II-2: représentation de DRX de l'argile

Les résultats d'analyse par DRX de l'argile sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II-2

Intensity (cps)	2-theta(deg)	Phase
300	12	Montmorillonite
110	19	Montmorillonite
290	20	Montmorillonite
190	25	Quartz
200	36	Calcite
105	38.7	Kaolinite
99	62	Calcite

Tableau II-2: la variation des valeurs d'intensité en fonction de 2-theta

II-3-Spectre de diffraction des rayons X du gel :

La figure II-3 présente le diagramme de diffraction des rayons X du gel.

En comparant Les deux diffractogrammes de Chitosane pur (figI-1) et de Chitosane modifié (fig. II-3), nous remarquons que le Chitosane après modification, a changé sa morphologie de la structure semi-cristalline vers une structure totalement cristalline, ce qui peut être expliqué par le fait que la réticulation du Chitosane par le EPI donne un polymère plus cristallin.

D'après la comparaison des deux diffractogrammes de l'argile pur et gel, on constate la disparition des pics à $\theta = 12$, 20 , et 62 , cela signifie la destruction des feuillets de Montmorillonite qui montre l'intercalation de l'argile avec Chitosane.

On remarque aussi l'apparitions de nouveaux pics à $\theta = 27$, 30 , 32 , 38 , 41 , 43 et 45 qui prouve la modification de la structure des matériaux de départ.

II-4- Spectroscopie Infrarouge (IRTF) de chitosane pur :

Une analyses par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée pour examiner les groupes fonctionnels de la poudre du Chitosane pur et modifié. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . L'indexation des bandes caractéristiques des différents échantillons est faite à l'aide des données bibliographiques. La figureII-4 Présente le spectre infrarouge de Chitosane pur.

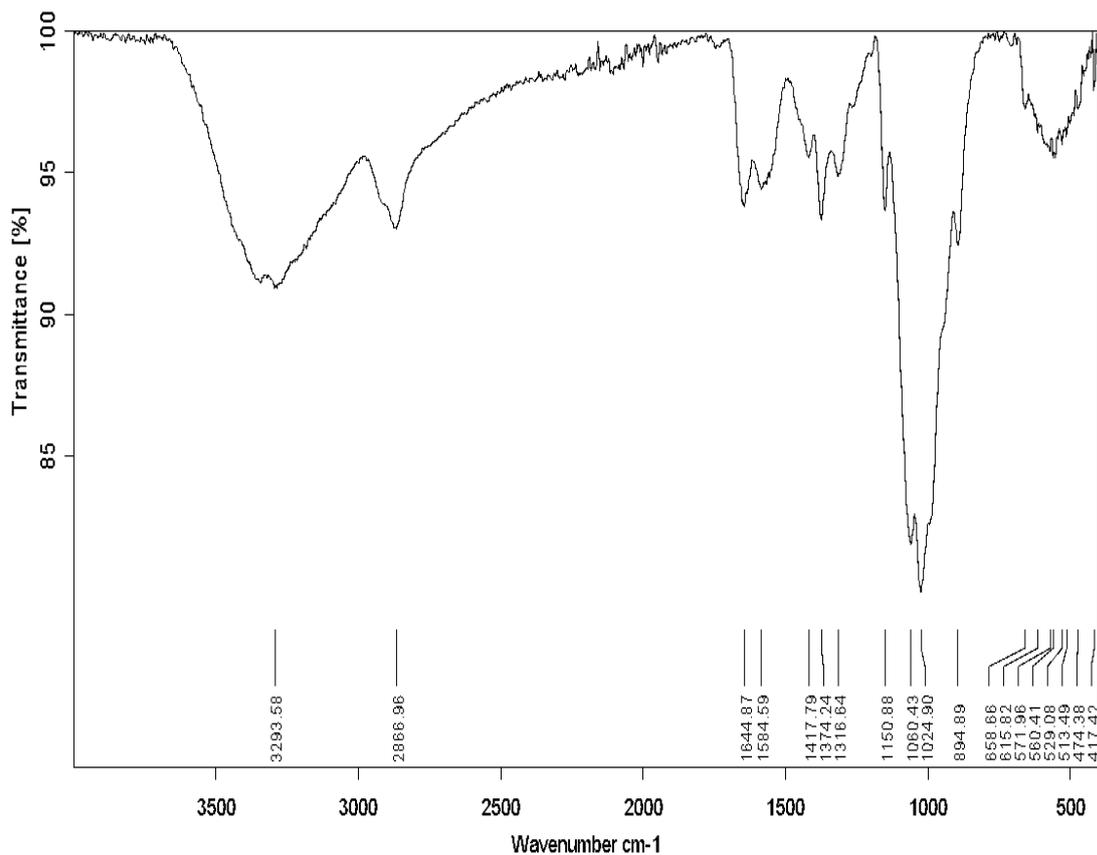


Figure II-4: spectre IR de Chitosane.

Le tableau II-4 présente les principales bandes du spectre du Chitosane (6)

λ (cm^{-1})	Type de vibration
3293.58	large bande caractéristique des groupes OH et NH (vibrations d'élongation)
2866.96	bande d'allongement caractéristique pour les groupes C-H
1644.87	bande moyenne caractéristique des groupes NH ₂
1584.59	bande caractéristique de vibration et d'allongement de la liaison N-H
1417.79	bande caractéristique des groupes C-O-H

1374.24	bande caractéristique des groupes C-O-H
1316.64	bande caractéristique des groupes C-O-H
1024.90	bande caractéristique des groupes C-O-C

II-5-Spectre IR de l'argile :

La figure II-5 présente le spectre IR de l'argile.

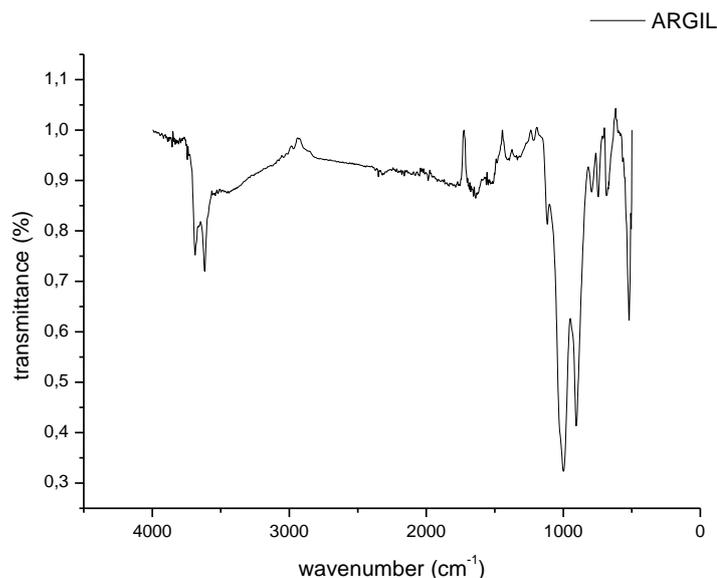


Figure II-5 : spectre d'analyse IR de l'argile

Le tableau II-5 suivante présente les bandes de spectre IR de l'argile

λ (cm ⁻¹)	Type de vibration
3600-3700	Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles
1000	Les vibrations de valence de la liaison Si-O
900	Vibration de déformation de la liaison Si-O-Al
500	Vibration de déformation de la liaison Si-O-Mg

II-6-Le spectre IR du gel synthétisé : est représenté sur la figureII-6 suivante :

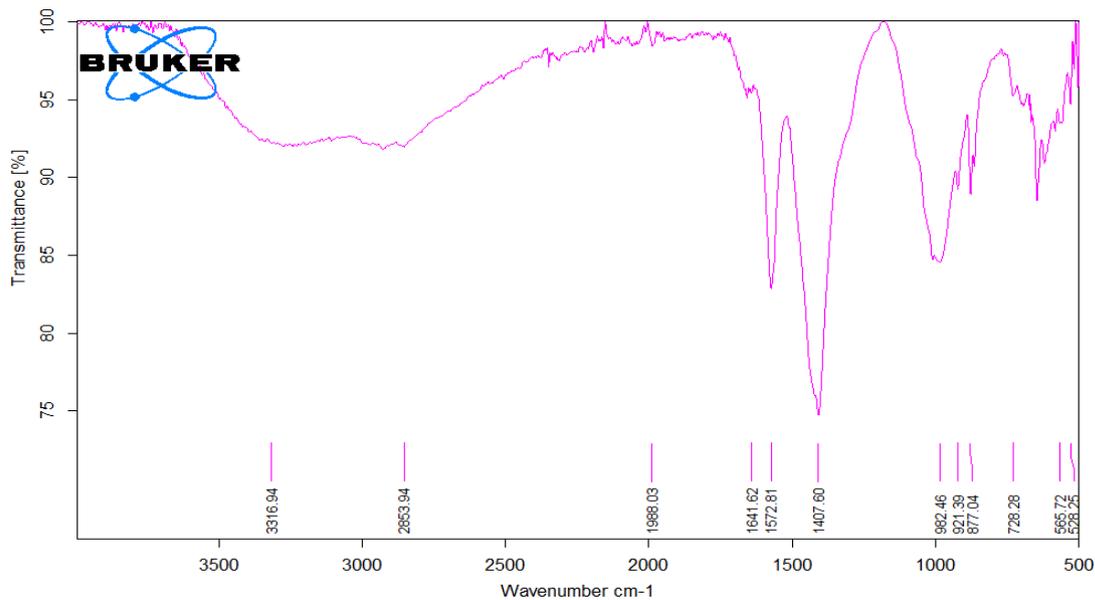


Figure II-6: spectre de infrarouge de EP (gel)

L'analyse infrarouge du Chitosane modifié a été effectuée pour vérifier la mise en place des nouveaux groupes fonctionnels. En effet le spectre IR a montré un nouvelle bande centrée vers 728 cm^{-1} qui est attribuée à $(-\text{CH}_2-)_n$, cette bande nous confirme la réticulation du Chitosane par EPI.

Sur le même spectre, on remarque la disparition des bandes à $1000, 900, 500\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la structure de l'argile, cela confirme les résultats trouvés par DRX et que les feuillets d'argile ont été intercalé par le Chitosane. Par contre, on remarque la présence de la bande caractéristique de la liaison NH qui a été centré entre $1560\text{ et }1640\text{ cm}^{-1}$, et qui confirme que l'EPI a réagi avec les groupes OH et non pas avec les groupes Amino de Chitosane.

II-7-Taux de gonflement:

Le gel synthétisé a été aussi caractérisé par le taux de gonflement. Le taux de gonflement a été déterminé par gonflement dans de l'eau distillé (détermination de la masse du gel à l'état gonflé par gravimétrie) suivi d'une précipitation dans de l'acétone et d'un séchage dans une étuve à 45°C (détermination de la masse du gel à l'état sec).

En utilisant l'équation suivante, nous avons calculé le taux de gonflement pour.

$$Q = (m_t - m_0) * 100 / m_0. \quad (\text{I-1})$$

$$Q = \frac{m_g - m_0}{m_0} \times 100$$

D'après les résultats trouvés, $Q = 272 \%$, cet hydrogel subit un taux de gonflement trop élevé qui dépasse 100%. Ceci est dû à la présence des charges à l'intérieur du gel comme les groupements NH_2 et OH .

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux matériaux hybride à matrice Chitosane. A cet effet, un matériau local a été utilisé, c'est l'argile de Djebel Debbagh.

L'étude a porté sur élaboration d'hydrogel de Chitosane intercalé par argile. Pour analyser notre échantillon, nous avons utilisé trois techniques différentes : DRX, FTIR et le taux de gonflement.

Référence bibliographique :

- (1) mono composite. Journal de Hazardous Materiels, 147, (2007), 979-985.
- (2) Wang Ngah, W,S, Ariff N.F.M.HashimA.Hana fiahM.K.M.Malachite vert d'adsorption avec le Chitosane coatedl'argile: isotherme, kinetics et mécanisme clean_soilAir, Water, 38(2010),394-400.
- (3) Wan NgahaW, S, Teonga L,.C, Hanafiaha M.A.K.M Adsorption of dayes and heat ions by Chitosane composites: Are view ,Caro hydrate polymers, (2011) 1446-1456.
- (4) Chion M.s, Hop.y, Li H, adsorption anionic dyes in acid solution using chemically cross-linked Chitosane beads. Dyes and pigments, 60, (2004), 69-84.
- (5) Benamraoui F. elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthetises à partir des résidue de l'agriculture.MAGISTER. UNIVERSITE RERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE).2014 P62
- (6) N.Wibowo, L.Setyadhi , D.Wibowo, J.Setiawan , . ISMADJI. Qdsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto active carbon and its axid heat treated forme : influence of surface chemistry on a adsorption. Journalof Hazardous Materials 146 (2007) 237-242.

Introduction

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

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

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

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

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

II-1- Adsorbat utilisé

Le vert de méthyle est un pigment chargé positivement, apparenté au vert d'éthyle ses propriétés sont :

Formule : $C_{26}H_{33}Cl_2N_3$

Masse molaire : 458.47

T° fusion : 225°C

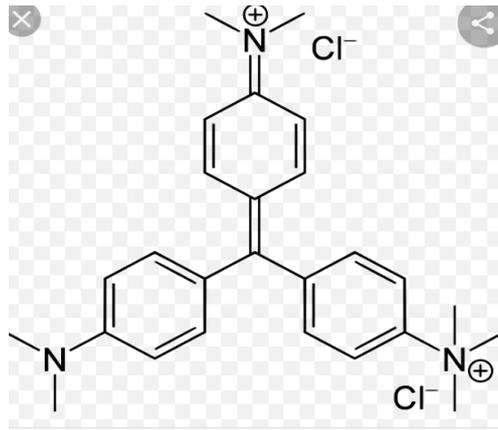


Figure II-1 structure de vert de méthyle

II-2- Cinétique d'adsorption**II-2-1- Méthodes d'analyse****a) UV-visible :**

le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).

Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm, dans cette méthode on peut considérer le rayonnement UV-vis comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie (E) liée à sa fréquence (ν) par la relation :

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

avec

h : constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
 c : vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ dans le vide)

C : vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ dans le vide)

λ : longueur d'onde du rayonnement ; exprimée habituellement en nanomètre (nm).

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en régime statique à différentes conditions expérimentales. Les essais de cinétique ont été réalisés en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 100 mL de solution pure du colorant vert de méthyle à une concentration donnée selon le cas, sous une agitation constante de 500 rpm, à 25 °C.

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane à porosité de 0.45µm. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (JENWAY 7305). La longueur d'onde de maximum d'absorption du VM est 626 nm. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

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

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

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

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

V : le volume de la solution (l)

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

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

II-2-2 La courbe d'étalonnage :

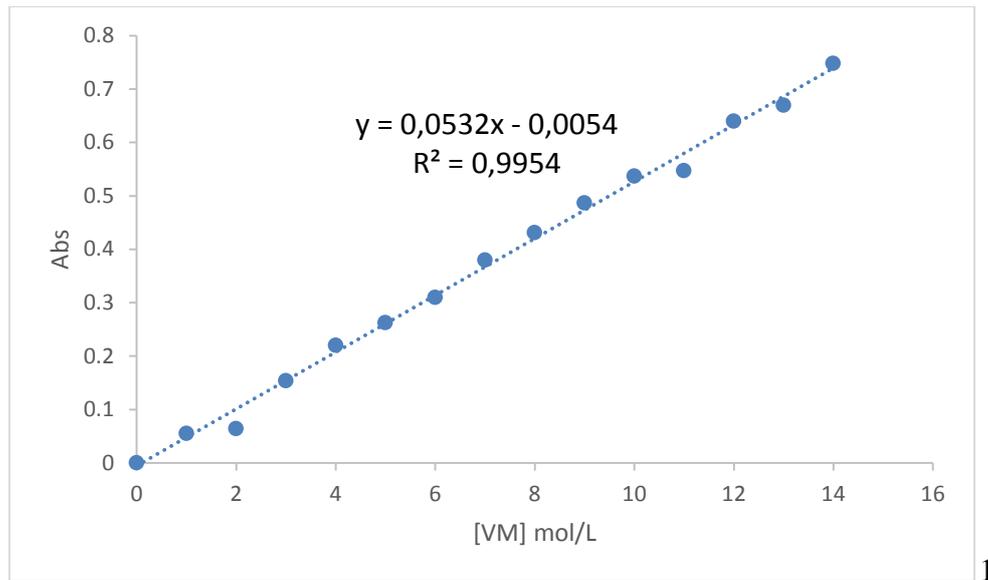


Figure II-2-2 : courbe d'étalonnage de VM

III-1 Etude de paramètre qui influence sur l'adsorption de VM :

III-1-1 Effet de temps du contact :

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

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

Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du VM sur l'hydrogel, nous avons suivi, au cours du temps et à une température de 25°C, la variation du pourcentage d'élimination du VM. Une quantité de 0,05 g du gel a été mise en contact avec 100 mL d'une solution du VM à une concentration initiale de 100 mg/L. Le mélange est mis sous agitation dans un bain thermostaté. Le pourcentage du VM éliminé par adsorption est calculé à partir de l'équation suivante :

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

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

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

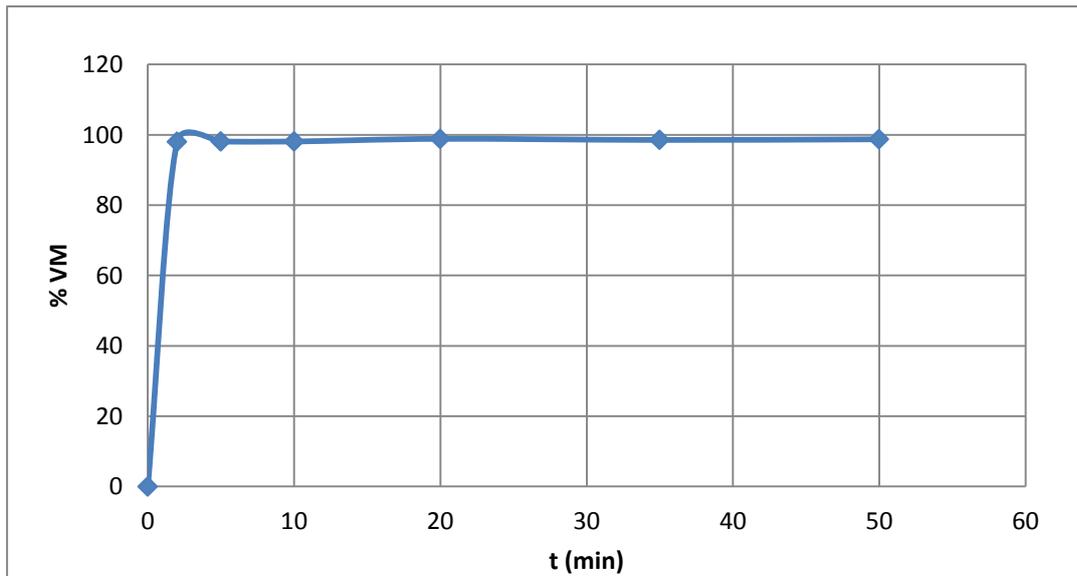


Figure III-1-2 : graphe de pourcentage d'efficacité en fonction de t (min)

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

La variation du pourcentage de l'élimination du VM en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur le gel est atteint au bout de cinq minute et que le taux d'élimination est presque de 100 %. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de 30 min.

III-1-2 Effet de concentration sur la capacité de l'adsorption de VM :

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du VM par le gel a été étudié en variant la concentration initiale de 100 à 700 mg/L en présence de 0,05 g de l'adsorbant dans 100 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant à une vitesse de 500 rpm et une température de 25 °C. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du VM par le gel est présentée sur la figure suivante.

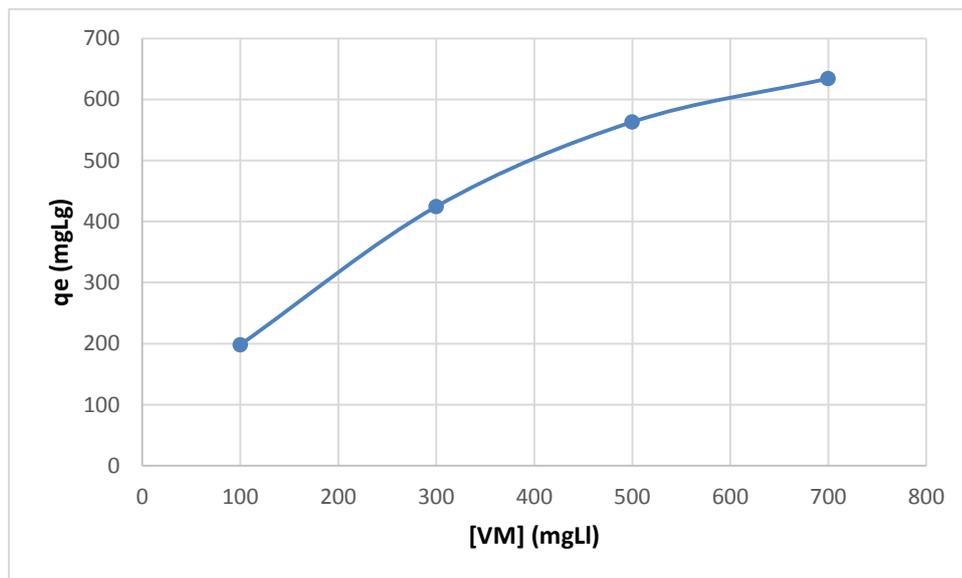


Figure III-1-2 : effet de la concentration de VM sur la capacité d'adsorption

salon les résultats de figure, on a une augmentation de capacité (q_e) progressivement à l'augmentation de la capacité d'adsorption, c-à-dire que la performance d'adsorption dépend du nombre de site vacante sur la surface de gel (argile- chitosane).

III-1-3 effet de pH :

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (2), il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (3).

Nous avons considéré une concentration initiale de VM 700 mg/L et une quantité d'adsorbant de 0,05 g pour une solution de 100 mL et ce pour un domaine de pH variant de 1–11 tout en maintenant la température constante est égal à 25 °C, sous agitation 500 rpm. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

La courbe représentant la variation de la capacité du VM éliminé pour chaque pH est donnée par la figure III-1-3

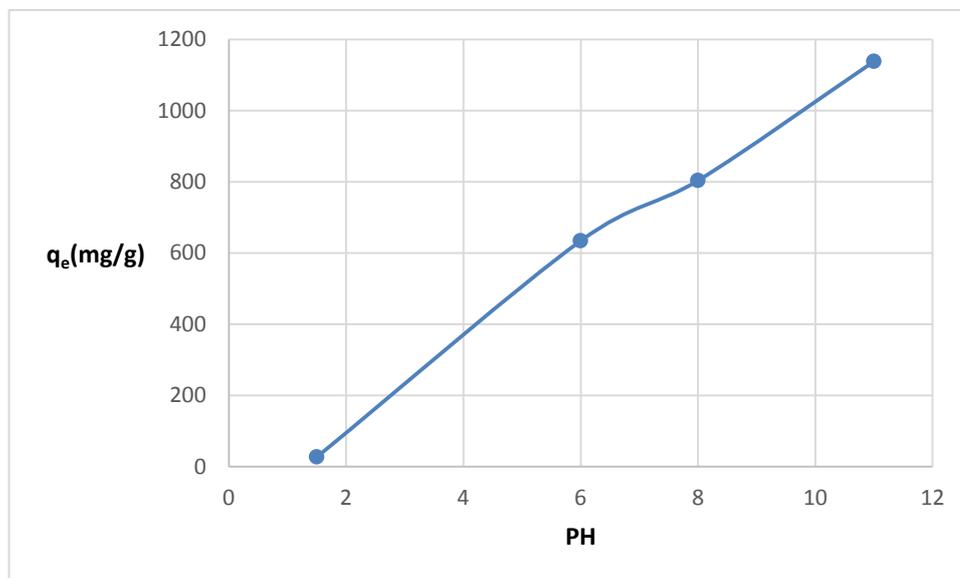


figure III-1-3 : l'efficacité de pH

Le résultat obtenu montre que quand la solution est acide pH=1.8 (pH faible) la quantité adsorbée de vert de méthyle (VM) est relativement faible, la décoloration est influencée par la variation de pH. Si le pH diminue le nombre des sites chargés positivement n'augmente(4) et ceci est dû la protonation des fonctions amine. Par contre, la capacité d'adsorption augmente par augmentation du pH. En effet la capacité passe de 100 à 1200 mg/g lorsque le pH passe de 1,8 à 11. Nous avons confirmé cette remarque par la détermination de pH_{pzc} de l'adsorbant synthétisé.

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle(6).

Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC} , des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple et rapide (15). La méthode consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Dans chaque matras, nous ajoutons 0,05 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du pH_{initial} intercepte la ligne $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$.

La figure III-1-4 montre que le pH_{PZC} du gel est égal à 8,3. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC} . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations).

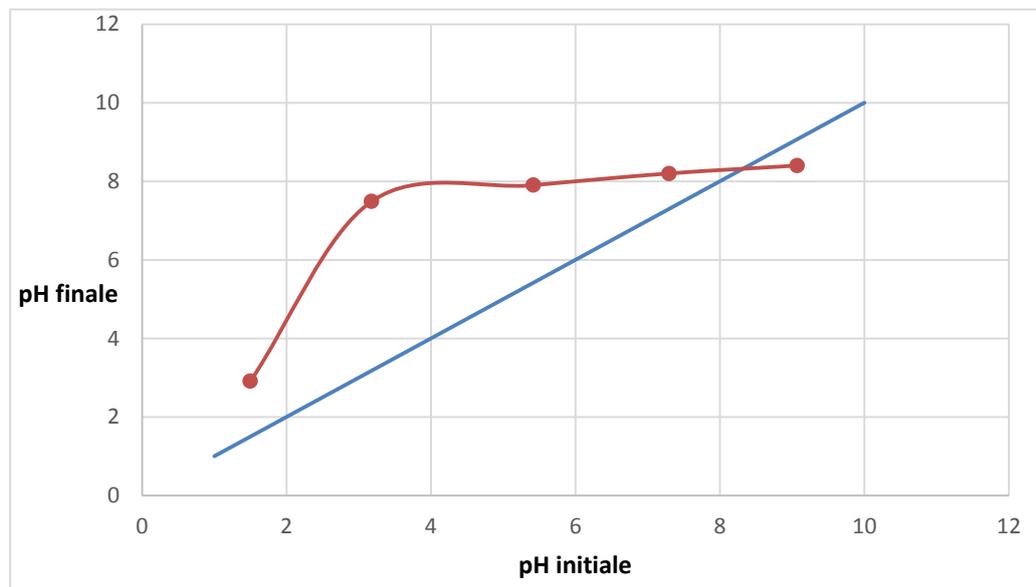
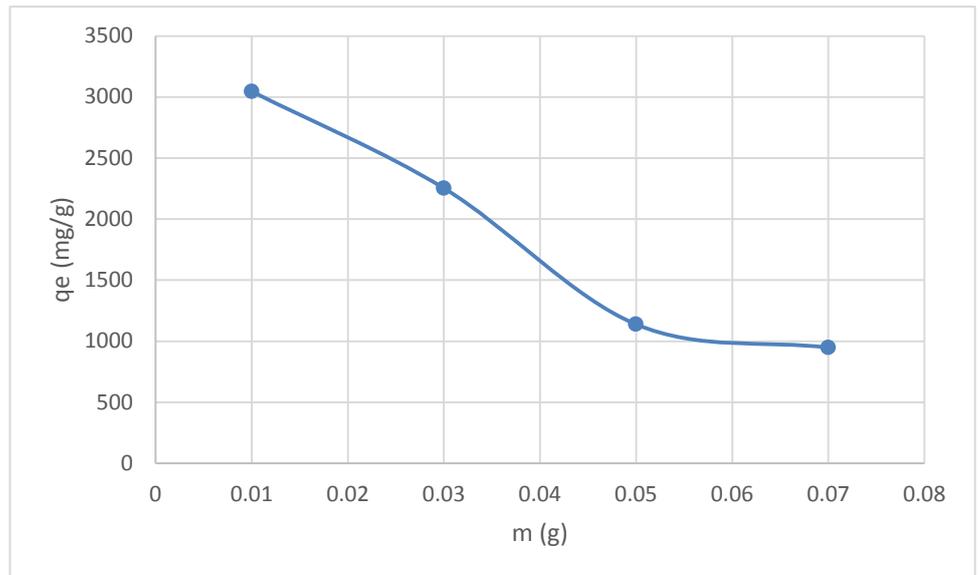


Figure III-1-4 : la variation du point isoélectrique.

III-1-5 effet de masse :

L'effet de la masse du sorbant sur la sorption du VM par le gel a été étudié en variant la masse du sorbant de 0,07 à 0,01 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 100 mL et 700 mg/L respectivement. Pour cette étude nous avons fixé le pH de milieu à 11, La Figure Iii-1-5 montre l'effet de la masse du sorbant sur la cinétique de sorption du colorant.



FigureIII-1-5 : capacité d'adsorption en fonction de masse de gel.

Salon les résultats, l'augmentation de la masse de gel entraîne une diminution de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,01 à 0,07 g, la capacité de sorption diminue de 3000 à 1000 mg/g respectivement. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé. Des résultats similaires ont été montrés qu'une élévation de la masse de l'adsorbant fait diminuer la capacité d'adsorption du colorant (9).

III-1-6 L'effet de Température :

les expériences ont été réalisées par l'ajout de quantité de gel 0.01g pour une concentration de 700mg/g de VM a un milieu basique (pH=11) pour des différente température (30.50.70.80°C) sous agitation de 500tr/min , on obtenu les résultats suivant :

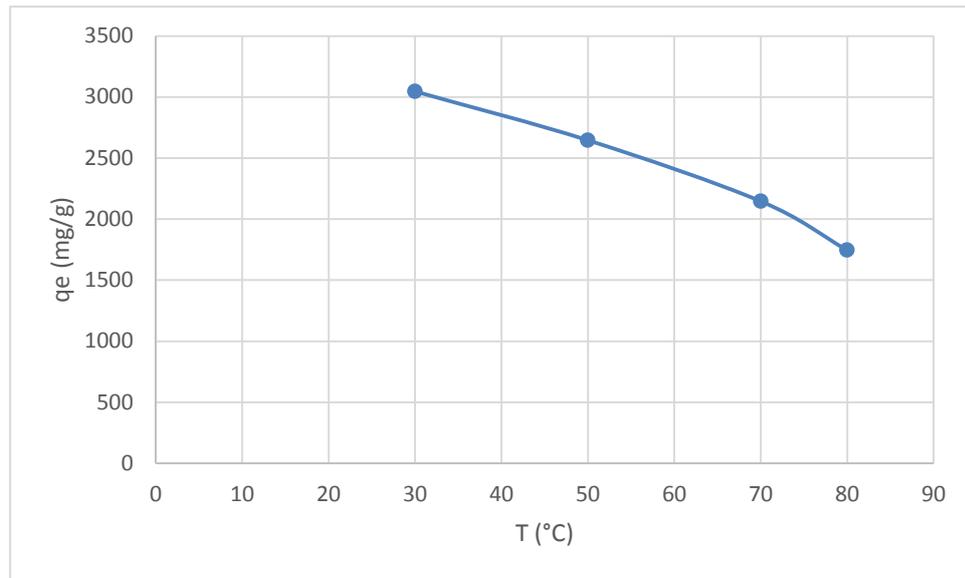


Figure III-1-6 : variation de capacité en fonction de température

À partir des résultats trouvés, nous remarquons que la capacité diminue avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement(10). Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

IV -Modalisation des isotherme d'adsorption :

IV-1-Détermination de type d'isotherme :

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Comme il a été déjà signalé dans la synthèse bibliographique, une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité q du composé adsorbée sur un solide en fonction de la pression partielle P ou de la concentration adsorbable $q = f(P)$ ou $q = f(C)$ dans le fluide en contact, à une température T donnée. L'étude de l'isotherme d'adsorption du VM sur notre support est effectuée en traçant la courbe q_e (mg/g) en fonction de C_e (mg/L) pour différentes concentrations en VM variant de 100 à 700 mg/L. les résultats sont illustrés dans la figure IV-1.

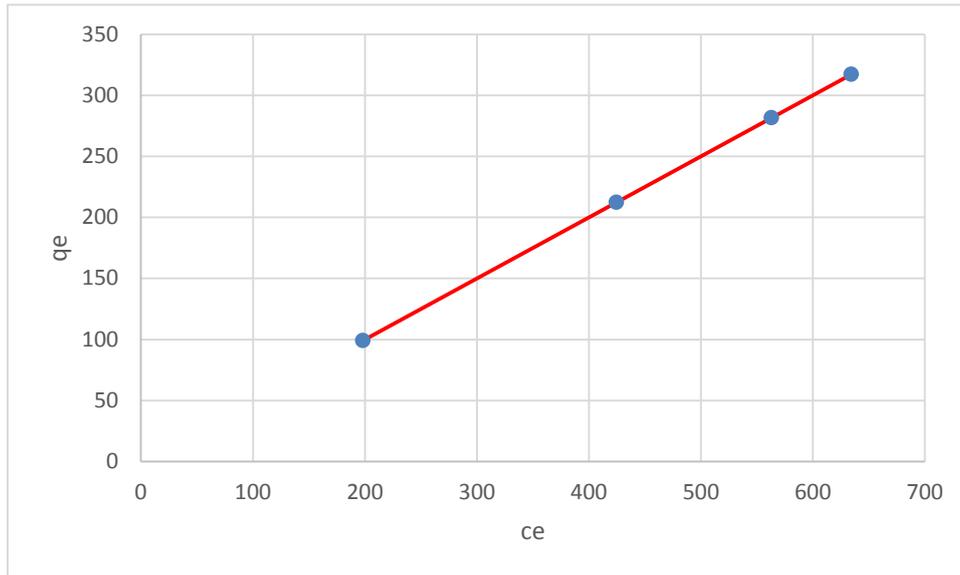


Figure IV-1: Isotherme d'adsorption de VM sur le gel à des concentrations variables en VM.

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES et Coll (11-12) l'isotherme d'adsorption du VM sur le gel est du type C.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées sur la concentration du VM en agitant une masse de l'adsorbant 0,05 g dans une solution colorée à 100 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.

IV-1-1 Modèle de langmir :

L'équation de ce type de modèle est suivant :

$$C_E/q_e = (1/q_m)C_E + 1/q_m k_1$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$C_E/q_e = (1/q_m)C_E + 1/q_m k_1$$

Pour la représentation de graphe on a avoir une droite de pente $1/Q_M$ et l'ordonnée à l'origine

$$1/(K_1 \cdot q_m)$$

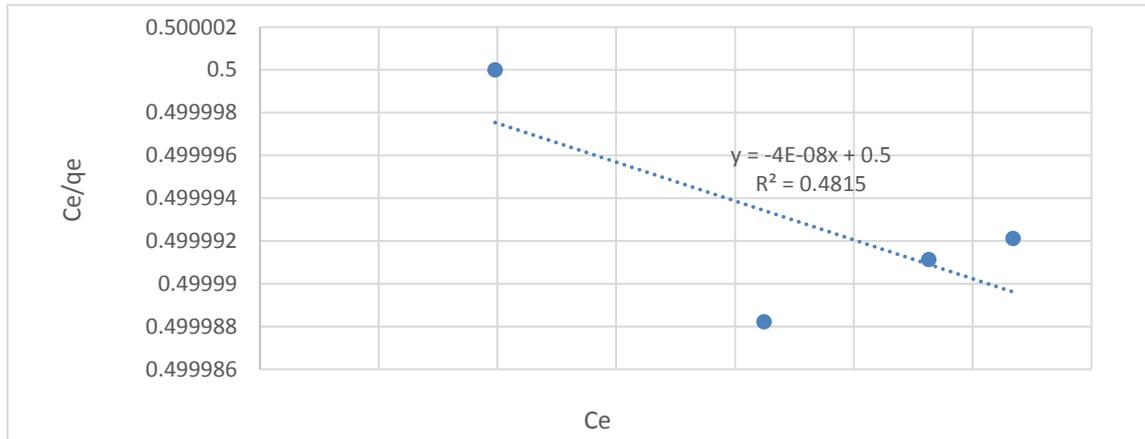


Fig IV-1-1 modèle de Langmir

On remarque que le modèle de Langmir ne décrit pas nos isothermes expérimentales car le coefficient de corrélation $R = 0,48$.

IV-1-2- Modèle de Freundlich :

Ce modèle est suivie par l'équation suivante :

$$q_e = k_F \cdot C_E^{(1/n)}$$

La linéarisation de l'équation donnée par :

$$\text{Log } Q_E = \text{Log } K_f + 1/n \text{ log } C_E$$

Le graphe s'agit d'une droite ou la pente est $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_f$.

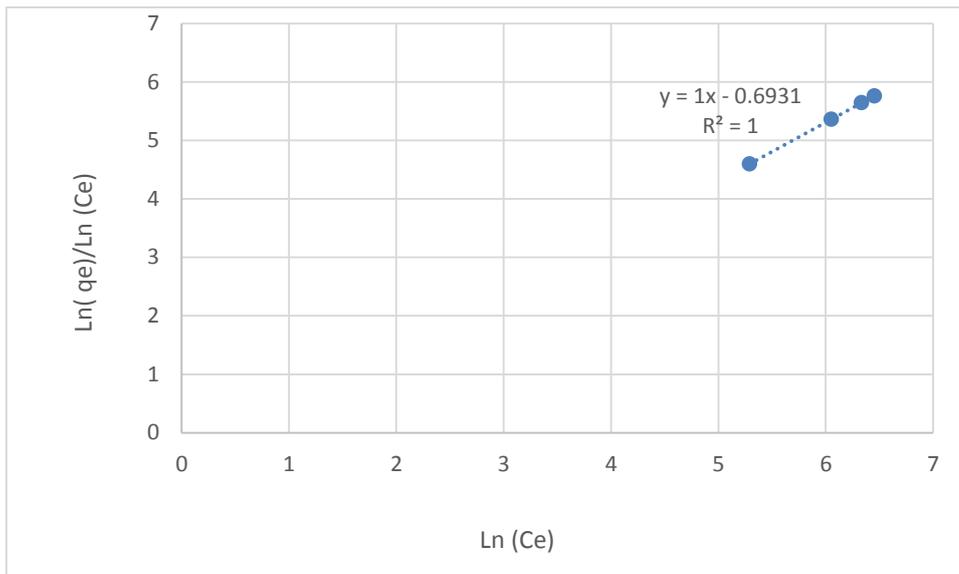


figure IV-1-2 Modèle de Freundlich

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
[VM]	1	0,20	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 vert de méthyle 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.

V-Modalisation des cinétique d'adsorption(13) :

V-1-Pseudo Premier ordre :

L'équation différentielle qui décrit le premier ordre est :

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

L'équation peut être réorganisée sous une forme linéaire :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log}q_e - K_{1t}$$

V-2-Pseudo deuxième ordre :

L'équation de taux de second ordre de Lagergren :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Cette équation peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire :

$$\frac{t}{dt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{q_e} t$$

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

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

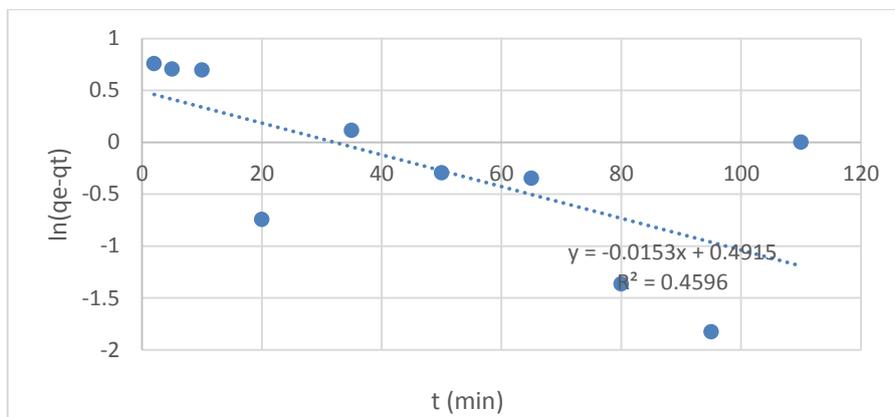


Figure II- : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM pour le modèle pseudo-premier-ordre

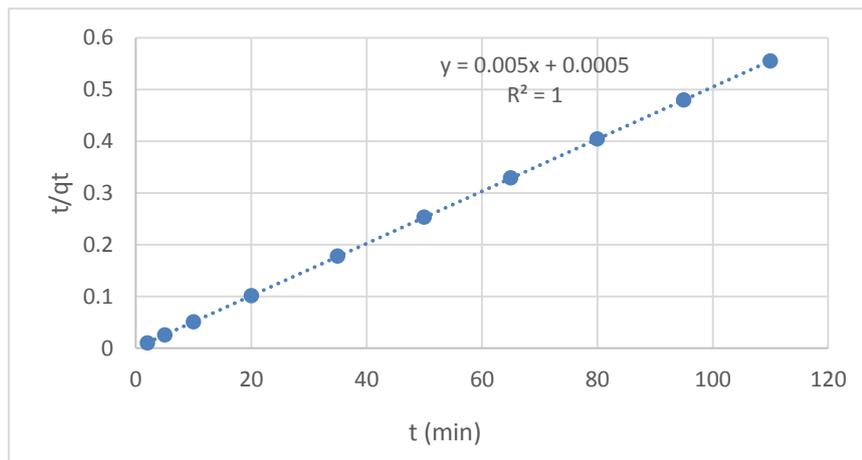


Figure II- : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM pour le modèle pseudo-second-ordre.

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

[VM] mg/L	K_1 (min^{-1})	q_e^{cal} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R^2
100	0,015	3,09	198	0,45

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

[VM] mg/L	$K_2 \cdot 10^3$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e^{cal} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R
100	0,05	200	198	1

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, nous remarquons que le modèle pseudo-seconde-ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption du vert de méthyle sur l'adsorbant. La valeur de la quantité adsorbée trouvée dans ce modèle est très proche à celle de quantité adsorbée expérimentale **(14-15)**.

La valeur du coefficient de corrélation R pour le modèle du second-ordre était égal à l'unité que celui du modèle du premier-ordre. Le modèle du pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption de colorant sur l'adsorbant et qui donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du pseudo-premier-ordre.

II-4-Régénération des supports :

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

L'effet de la régénération sur la capacité d'adsorption de notre gel utilisé a été étudié par le traitement de ce dernier par un simple lavage avec une solution de HCl à 0,1 M pendant 24h après adsorption à température ambiante et au pH=11, puis une réadsorption du VM a été réalisée sur l'adsorbant régénéré, nous avons effectué trois cycles de sorption, pour une concentration initiale du VM 700 mg/L, des nouvelles capacités d'adsorption ont été obtenues qui sont relativement moins importantes à celles obtenues avant régénération (Tableau II-5).

Tableau II-5 : Régénération de l'adsorbant

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)		
	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle
Gel	1380	1376	1365

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

Conclusion :

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

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

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

Ces études montrent que la capacité d'adsorption de BM par les gels augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant et pH du milieu. Par contre elle diminue avec l'augmentation de la masse de gel et la température.

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

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

Enfin, l'aspect économique de l'utilisation des adsorbant, rend important la réutilisation de ces matériaux vus leur pouvoir à se régénérer, pour être réutilisés dans l'adsorption du colorant.

Reference bibliographique :

- (1) universite LARBI BEN M'HIDI OUM ELBOUAGHI. FACULTE DES SCIENCE ET DES SCIENCE APPLIQUES. Departement de génie des procedes ; adsorption du bleu de methylene par le charbon actif et l'argile
- (2)M.P.Taylieva ,S.D.Genieva,V.G.Georgieva ,L.T.Yaev.Kinetics, study of brilliant green Adsorption from aqueous solution onto white rice husk,Journal of Colloid and interface science
- (3) B.K.Nadia,A.Goswami,M.K.Adsorption characterstics of brilliant green dye on kaolin ,Haza.rd.Master.161(2009)387-395
- (4) N.Wibowo, L.Setyadi, D.Wibowo, J.Setiawan ,S.Ismadji.Adsorption of benzene and toluene from a aqueous solution onto activated carbons and its acid heat treated forms :influence of surface chemistry on adsorption .Journal of Hazardous Materials 146(2007)237-242.
- (5) AZZI, I. Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UVvisible et spectroscopie IR.memoir .Université ABDELHAMID IBN BADIS.
- (6) Abdelkrim Hakem .l'étude de l'adsorption du colorant vert de malachite(VM)sur une argile modifié par chitosane .mémoire Université du SAIDA.2019/2020.p41.
- (7) H ,Bahaj.comportement du gonflement d'un polymère super absorbant . <https://WWW.jeep-proceedings .organique .2009>.
- (8) Samaneh S. S., Hayrettin O. G., Saeed S-S., Mustafa G., Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Pullulan-graft-Polyacrylamide Porous Hydrogel, Water Air Soil Pollut, 225, 2177 (2014).
- (9) Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers J. Mater. Environ. Sci., , 5, 1927-1939(2014).
- (10) C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa et D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. Londo, p.3973-3993 (1960).
- (11) C.E. Chitour. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Vol. 2, Office des Publications Universitaire, Algérie (2004).

- (12) Gupta N., Atul K. , Chattopadhyaya M. C., Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saracaasoca*)leaf powder, *Jour Taiw Insti Chem Eng*, **43**, 604–613. (2012).
- (13) Oliveira W. E., Franca A. S. , Oliveira L. S. and Rocha S.D., Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J Hazard Mat*, **152**, 1073-1081 (2008).
- (14) Spurlock F., Biggar J., Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 996–1002 (1994).
- (15) Ghaedi M. Ghaedi M., Hossainian H, Montazerozohori M, Shokrollahi A., Shojaipour F., Soylak M., Purkait M.K., A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, **281**, 226–233 (2011).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail, était la préparation d'un nouvel matériau hybride en utilisant un bio polymère d'origine marine, le Chitosane et l'argile comme un matériau locale pour l'adsorption du vert de méthyle, qui est un colorant cationique choisie comme modèle de polluant organique.

Ainsi, le présent travail avait trois parties principales. La première s'est focalisée sur la préparation d'un matériau hybride (Chitosane / argile). La deuxième partie concerne la caractérisation de ce matériau ainsi obtenu par voie chimique pour former un gel, la réticulation de Chitosane par l'Epichlorohydrin a renforcé la stabilité du Chitosane et a supprimé sa solubilité en milieu acide. Les techniques de caractérisation utilisées sont IR, DRX et taux de gonflement. En troisième partie, le gel préparé à base du Chitosane est utilisées par suite dans l'élimination du vert de méthyle par l'adsorption.

L'étude de l'adsorption du vert de méthyle par le matériau hybride (Chitosane /argile) a été réalisée en mode batch en fonction de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initial en colorant, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et température. Les résultats obtenus montrent que la quantité de colorant adsorbée sur l'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant en raison de la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. L'augmentation du pH de la solution entraine une élévation de la capacité d'adsorption, par contre cette capacité diminue avec l'augmentation de la masse du gel et la température du milieu. Différents modèles cinétiques d'adsorption ont été testés afin de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption et les quantités adsorbées à l'équilibre. Les résultats expérimentaux étaient bien modélisés par une équation cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Freundlich décrivait d'une manière satisfaisante le phénomène. La régénération de ce matériau a montré que ce gel a une structure plus stable.

Enfin en perspective, cette étude a mis en évidence la possibilité d'utiliser le Chitosane comme adsorbant d'un polluant organique après modification .Cependant, certain améliorations ou études complémentaires doivent être réalisées.

Conclusion générale

Il sera judicieux de faire une étude thermodynamique de l'adsorption de ce colorant par le matériau hybride, élaborées afin de déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques et de mieux comprendre le phénomène d'adsorption.

Il serait aussi important d'étudier la désorption de ce colorant car l'étude de régénération est une étape particulièrement importante dans le design d'un système d'adsorption.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées seulement sur un seul modèle de polluant organique qui est un colorant cationique .Il serait possible maintenant d'envisager d'autre application avec d'autres polluants tels que les métaux lourds.

RESUME

Ce travail a eu pour objectif la conception de nouveau matériau hybride Chitosane/argile pour l'élimination du vert de méthyle. Pour cela, un gel a été préparé par réticulation de Chitosane avec Epichlorohydrin. Le matériau obtenu a été caractérisé et leurs propriétés physico-chimiques ont été investiguées.

L'influence des différents paramètres comme la concentration initial en colorant, le pH et la température de la solution, la masse de l'adsorbant sur l'élimination du vert de méthyle a permis de conclure sur la performance de gel comme matrice pour rétention des polluants.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption de colorant sur le gel est bien décrite par le modèle du pseudo- second- ordre. L'isotherme d'adsorption système adsorbant/adsorbât étudié est décrite de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Freundlich.

Mots clés: Chitosane, argile, réticulation, hydrogel, polluant.

ABSTRACT :

The aim of this work was to design a new chitosan/clay hybrid material for the elimination of methyl green. For this, a gel was prepared by crosslinking chitosan with Epichlorohydrin. The material obtained has been characterized and their physic-chemical properties have been investigated.

The influence of the various parameters such as initial dye concentration, pH and temperature of the solution, the mass of the adsorbent on the elimination of the methyl green allowed concluding on the performance of gel as a matrix for the retention of pollutant's.

All the results obtained show that the dye adsorption kinetics on the gel is well described by the pseudo -scend order model. The adsorption isotherm of the adsorbent/adsorbent system studied is satisfactorily described by the Freundlich mathematical model.

Keywords: chitosan, clay, crosslinking, hydrogel, pollutan

ملخص

وكان الهدف من هذا العمل هو تصميم مادة هجينة جديدة من مادة الشيتوزان/الطين للتخلص من المثلث الاخضر.

لهذا الغرض تم تحضير هلام عن طريق ربط الكيتوزان بالايكلورهيدين. تم تحديد خصائص المواد التي تم الحصول عليها و تم فحص خصائصها الفيزيائية و الكيميائية .

سمح تأثير معظم الاعدادات مثل تركيز الصبغة الاولى ودرجة الحموضة و درجة حرارة المحلول و كتلة الامتزاز على التخلص من المثلث الاخضر باستنتاج اداء الجل كمصفوفة للاحتفاظ بالملوثات .

تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها ان حركية امتزاز الصبغة على الجل موصوفة جيدا بواسطة نموذج ترتيب pseudo-scend

تم وصف الامتزاز isotherme من نظام الامتزاز/الامتزاز الذي تمت دراسته بشكل مرض من قبل نموذج فروندليش الرياضي.

الكلمات المفتاحية : شيتوسان . طين . تشابك . هيدروجيل . ملوث.