

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présente par:

M^{elle} .Mebarki Chaima

Master

Filière : chimie

Spécialité: chimie des Matériaux

Sujet :

Dégradation photocatalytique du Blue de méthylène à partir des hydrogels synthétiques avec et sans TiO₂

Sousenu le : 25/06/2023

Devant le jury

D^r A.KADARI	(PR)	Président	UNIV .Tiaret
D^r M.HENNI	(MCA)	Examineur	UNIV .Tiaret
D^r H.SHIL	(MCA)	Encadreur	UNIV .Tiaret
D^r M. Badaoui	(MCA)	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciements

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

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

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

Mos sincères remerciements vont à Mr KADARI.A pour avoir accepté de présider ce jury et Melle HENNI.M pour avoir accepté d'examiner ce travail.

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

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

Dédicace

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

Je dédie ce travail,

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

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

A mes chers frères Abdelmadjid et Amar.

A mes chers sœurs Soumia , Sounia , Sara et Raihane.

A mes camarades de la promotion de master 2 chimie des matériaux.

Liste des Figures

Partie bibliographique

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

Figure I. 1 : Classification des isothermes d'adsorption	7
Figure I.2 : Schéma représentatif du principe de la photo catalyse.....	10
Figure I.3: Structure du colorant bleu de méthylène.....	14
figure I.4: chitosane commercial.....	16
Figure I.5 : Structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge.....	19

Partie expérimental

FIGURES DU CHAPITRE I : Synthèse et caractérisation des hydrogels.

Figure I.1 : Schéma de diffraction de Bragg.....	26
Figure I.2 : principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	27
Figure I.3 : Diffractogramme des rayons X de chitosane	29
Figure I.4: Diffractogramme des rayons X de TiO_2	29
Figure I.5: Diffractogramme des rayons X de $GTiO_2$	30
Figure I.6: Diffractogramme des rayons X de S- TiO_2	30
Figure I.7: le spectre FTIR du chitosane pur.	31
Figure I.8: le spectre FTIR du TiO_2 pur.....	32
Figure I.9: les spectres FTIR du chitosane/ TiO_2 avec Chitosane modifie	32
Figure I.10: point de charge nulle de $GSTiO_2$ et $GTiO_2$	33
Figure I.1 : Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique ; b) Volume rectangulaire.....	35
Figure I.2: préparation des solutions de BM.....	35
Figure I.3: La série des solutions à différentes concentrations.....	36
Figure I.4 : la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène aux maximums d'absorption	36
Figure I.5 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....	37
Figure I.6: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.....	38

Figure I.7 : Cinétique d'adsorption du BM sur les adsorbants GTiO ₂ /GSOX.....	39
Figure I.8: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du [BM] mg/l.....	40
Figure I.9: Variation du quantité du BM éliminé en fonction du [BM] mg/l.....	40
Figure I.10: Evolution de le pourcentage du BM sorbé en fonction des différentes masses de sorbant.....	42
Figure I.11: Evolution de la quantité du BM sorbée en fonction des différentes masses de sorbant.....	42
Figure I.12 : Montage de photocatalyse.....	43
Figure I.13: pourcentage adsorbée de BM par GTiO ₂ pour différentes concentrations.....	43
Figure I.14 : Quantité adsorbée de BM par GTiO ₂ pour différentes concentrations.....	44
Figure I.15: La comparaison de le pourcentage du BM sorbée en fonction des différentes masses de sorbant.	45
Figure I.16 : La comparaison de la quantité du BM sorbée en fonction des différentes masses de sorbant.....	45
Figure I.17: capacité d'adsorption du BM par GSOX et GTiO ₂	45

LISTE DES TABLEAUX

Partie bibliographique

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

Tableau I.1: Classification des colorants synthétiques selon leur domaine d'application.....13

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène..... 14

Tableau I.3: Différentes application du chitosane.....18

Liste d'abréviation

Abréviation

Désignation

- **BM** : Bleu de méthyle.
- **POA** : Procédés d'oxydation avancée.
- **pH** : Le potentiel d'Hydrogène.
- **pKa** : La constante d'acidité.
- **λ_{max}** : La longueur d'onde maximale.
- **C₀**: Concentration initiale en mg/l.
- **C_e**: Concentration à l'équilibre en mg/l.
- **V**: Volume total de l'échantillon en L.
- **m**: Masse introduite en g.
- **Q_e** : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- **Q_m** : Capacité maximum d'adsorption (mg/g).
- **K_L** : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).
- **K_F**: Constante qui caractérise le pouvoir adsorbant du support .
- **1/n** : L'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de la droite.
- **M** : Une molécule de monomère.
- **DRX** : La diffraction des rayons X.
- **TG** : Le taux de gonflement en poids d'un hydrogel.
- **UV** : Ultra-violet.
- **GTiO₂** : Gel avec oxyde.
- **GSOX** : Gel sans oxyde.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'abréviation

Introduction général.....01

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

Etude bibliographique sur la pollution et les méthodes de traitement

Introduction.....04

I. Adsorption.....05

I.1. Définition.....05

I. 2. Les différentes étapes de l'adsorption.....05

I.3. Types d'adsorption.....05

I.3.a. L'adsorption physique05

I.3.b L'adsorption chimique06

I.4. Isothermes d'adsorption.....06

I.4.1.Classification des isothermes d'adsorption.....06

I.4.2. Modèles d'adsorption.....08

I.4.2.a. Modèle de Langmuir.....08

I.4.2.b .Modèle de Freundlich08

I.4.3.Application.....09

II. Photo catalyse.....09

II.1. Définition Photo catalyse.....09

II.2.Photo catalyse en milieu hétérogène.....09

II.2.1. Principe.....09

II. 2.2. Photo catalyseur TiO₂.....10

II.2.3. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène.....11

II.2.4. Application.....11

III. Les colorants.....12

III.1.Revue bibliographique sur les colorants12

III.2.Définition.....	12
III.3. Classification des colorants.....	12
III.3.a) Origine naturelle	12
III.3.b) Origine synthétique	12
III.3. Application des colorants.....	13
III.4.Colorant étudié : le bleu de méthylène.....	14
III.4.1Toxicité du bleu de méthylène.....	14
II. Le chitosane.....	16
II.1.Introduction.....	16
II.2.Définition.....	16
II.3. Propriétés physico-chimiques de chitosane.....	17
II.3.1. Cristallinité.....	17
II.3.2. Masse moléculaire.....	17
II.3.3. Solubilité	17
II.3.4. La viscosité.....	17
II.4. Applications de chitosane	18
III. Oxyde de Titane(TiO ₂).....	18
III.1.Définition.....	18
III.2. Propriétés structurales.....	19
III.2.1. Phase anatase	19
III.2.2. Phase rutilé	19
III.3.Propriétés électroniques.....	20
conclusion.....	20
Références bibliographiques.....	21

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des hydrogels

Introduction	24
I. Synthèse et caractérisation des hydrogels.....	25
I.1. Produits et matériels utilisés.....	25

a. Produits utilisés.....	25
b. Appareillage	25
I.2.Préparation des hydrogels.....	25
I.2.a. Préparation d'hydrogel de chitosane pur.....	25
I.2.b. Préparation d'hydrogel de chitosane /TiO ₂	25
II. Techniques de caractérisation.....	26
II.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	26
II.2. Spectroscopie IR	27
II.3. Taux de gonflement (TG).....	28
IV.4. PH de point de charge nulle (pH _{pzc}).....	28
III. Résultats et discussions.....	29
III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	30
III.2. Infra rouge	31
III.3. Taux de gonflement.....	33
III.4.PH de point de charge nulle (pH _{pzc}).....	33

Etude de l'élimination du bleu de méthylène

II. L'adsorption et photocatalyse.....	36
II.1.L'adsorption.....	36
II.1.1. Présentation de l'adsorbat utilisé.....	36
II.1.2.La courbe d'étalonnage.....	36
II.1.3. Etude de l'élimination du bleu du méthylène par Adsorption sur les gels préparés	36
II.1.3.1. Dispositif Expérimental.....	36
II.1.3.2. Cinétique d'adsorption.....	37
II.1.3.3.Etude de l'établissement de l'équilibre.....	37
II.1.3.4. Etude comparative de l'élimination du BM par GTiO ₂ et GSOX.....	38
II.1.3.5.Paramètres affectant l'adsorption	40
II.1.3.5.1.L'influence de concentration initiale de BM	40
II.1.3.5.2.Effet de masse.....	42
II.2.Photocatalyse.....	43
II.2.1. Le montage de photocatalyse.....	43
II.2.2. L'effet de concentrations sur la photocatalyse	43

II. 2.3. L'effet de masse d'adsorbant sur la photocatalyse	44
II.2 .4. L'étude comparative de photocatalyse des différents échantillons.....	45
conclusion.....	46
Références bibliographiques.....	48



INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

De nos jours, la civilisation industrielle a influencé d'une façon directe et sévère sur la qualité de la vie humaine ainsi que la perfection, la flexibilité et la tolérance des écosystèmes naturels. La pollution de l'environnement (eau, sol et air) est devenue un problème sérieux pour la santé. L'eau, cet élément très précieux est le plus touché des matrices environnementales par la pollution d'origine industrielle (1). Nombreux composés organiques dangereux et toxiques sont détectés dans l'eau. Parmi ces polluants organiques qui sont difficile à éliminer, on trouve certains composés organiques tels que les colorants issus de l'industrie de fabrication de textiles et autre (2).

L'utilisation d'un grand nombre de produits chimiques, pesticides, colorants et autres a entraîné une dégradation de la qualité des eaux. Les colorants sont, aujourd'hui, largement utilisés dans différents secteurs d'activités: industries agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et notamment textiles (3).

Cependant, ces derniers sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement et sont très toxiques et difficilement biodégradables. La protection de notre environnement nécessite la réduction des polluants générés par l'activité industrielle.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés dans l'oxydation des composés organiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules, les plus récalcitrantes, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés POAs. Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyle HO[•] possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques (4).

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui a développé rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Ses principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants (5). Elle doit être combinée par exemple à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme l'adsorption (6).

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût utilisant des matériaux naturels tels que les substances chitineuses (chitine et chitosane), en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts, ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement. Plusieurs travaux ont montré le rôle anti-polluant des produits chitineux (7). Cependant, La découverte des nanocomposites polymères a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux.

En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dans la préparation de composites inorganique / organique polymère a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de nombreuses applications potentielles dans les secteurs industriels (8). Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile en particulier le bleu de méthyle (BM) par adsorption sur des matériaux élaborés à partir de Chitosane.

Pour cette étude, nous adopterons le plan suivant :

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

- ❖ Le premier traite étude bibliographique sur la pollution, les colorants et les méthodes de traitement.
- ❖ Nous fournissons dans la deuxième Partie, Revue bibliographique sur le chitosane et l'oxyde de titane.

Partie expérimentale constituée de deux Parties :

- ❖ La première Partie est consacrée à la synthèse et caractérisation des hydrogels.
- ❖ La deuxième Partie présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption et photocatalyse sur les matériaux préparés.

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

Références bibliographiques

- (1). R asheed,T .,et al.,Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytique modalities for detection, quantification, and treatment. Environment in ternatio n al,2019.122:p .52-66.
- (2). Carmen ,Z.and S .Dan iela. Textile Organic dyes–characteristics, pollution geffects and séparation/élimination procédures frome industrialo effluents a critical overview.in Organic polluants en yearsafter the Stockholm convention-environmental and analytical update. 2012.Intech Open L o n do n ,U K.
- (3). H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau 24 (2011) 209-238.
- (4). Ala Abdessemed. (2009). étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire demagister.
- (5). Université Mentouri-Constantine. N.LAID, « Dégradation photocatalytique du Mordant Bleu 13 en milieu hétérogène », 2010, Université Mentouri Costantine, p17, 163.
- (6). Hicham MA. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques ,Universite Ferhat Abbas Setif -1 2018.
- (7). HOUARI S. Synthèse et Caractérisation d'hydrogels à base d'ammonium quaternaire de Bromure d'ammonium de N-diméthylododécy acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique, Application à la sorption de colorants organiques : le rouge de bémacide, l'orange de méthyle et le bleu de méthyle: Université d'oran 2016.
- (8). IMZISZS. Elaboration et caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice chitosane CS: Université A.MIRA - BEJAIA2018.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. **(1)**

Dans ce contexte et pour résoudre ce problème, des nouveaux procédés de traitement de rejets non biodégradables sont étudiés. Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour la dégradation des polluants organiques. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse. Cependant, les cinétiques relativement lentes ne permettent souvent pas une dégradation complète pour des temps de contact raisonnables. **(2)**

La plupart des études sur le couplage du procédé d'adsorption à celui de la photocatalyse en phase liquide ou gazeuse, portent sur les modes de fabrication de nouveaux catalyseurs composites TiO_2 /adsorbant. Les recherches actuelles sont alors orientées vers des matériaux naturels tels que les substances chitineuses (chitine et chitosane), en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts, de leurs propriétés intrinsèques, de leur abondance, de leur biodégradabilité qui constituent des atouts majeurs pour leur utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement. **(3)**

I. Méthodes de traitement

I. Adsorption

I.1. Définition

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface. (4)

I. 2. Les différentes étapes de l'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

I.3. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

I.3.a. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Wander Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. (5)

I.3.b L'adsorption chimique

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol. Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface comme c'est par exemple le cas pour le dioxyde de titane ou le charbon actif.

La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et d'établir la liaison covalente adsorbant/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur. (6)

I.4. Isothermes d'adsorption

I.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et ses Collaborateurs Ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées . Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes : (6)

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue avec l'augmentation de la quantité adsorbée.
- L'orientation des molécules à la surface joue un rôle. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption (5)

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.1 présente cette classification.

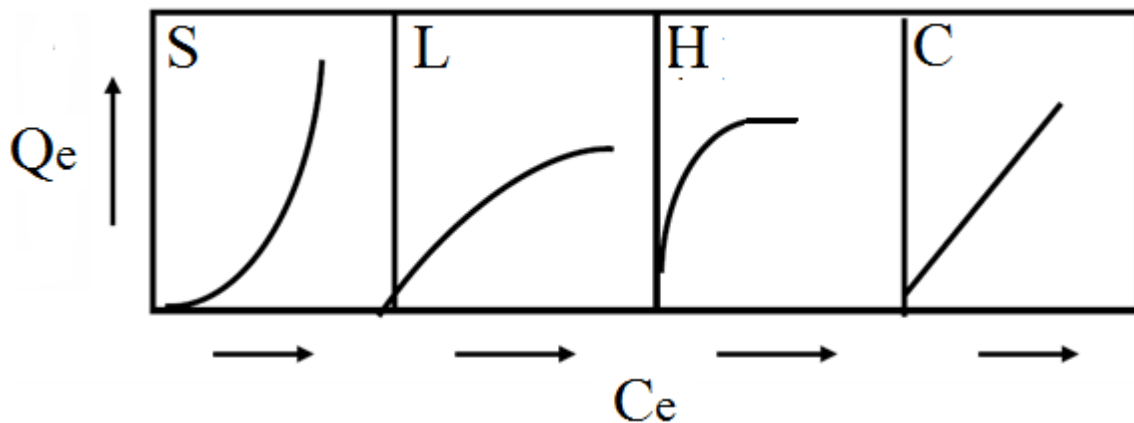


Figure I. 1 : Classification des isothermes d'adsorption (6).

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/l).

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

Classe C

(partition constante) Elle est sous forme d'une ligne droite, l'adsorption est proportionnelle à la concentration, il s'agit d'un processus de physisorption. (5)

Classe L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles . Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant (5)

Classe H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique. (5)

Classe S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative. (5)

I.4.2. Modèles d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu .Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles ; nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés. (5)

I.4.2.a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. (7)

La relation de l'isotherme de Langmuir est formulée par l'équation suivante (7):

$$Q_e / Q_m = 1 / (K_L + C_e / Q_m)$$

(Equation I.1)

Où :

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

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

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

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

I.4.2.b .Modèle de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption. (7)

L'équation empirique de Freundlich est la suivante (7) :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

(Equation I.2)

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) ;

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

K_F : Constante qui caractérise le pouvoir adsorbant du support ;

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

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

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

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

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

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

I.4.3. Application

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant. (7)

II. Photo catalyse

II.1. Définition Photo catalyse

La photo catalyse représente de nos jours une solution immergent aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Ce procédé de dégradation a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (par exemple : solvants, pesticides) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou COV). (8)

II.2. Photo catalyse en milieu hétérogène

La photo catalyse hétérogène implique les photos réactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo-excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée. La photo-excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagi avec une molécule adsorbée, on part de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photo catalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice. (8)

II.2.1. Principe

La réaction photo catalytique peut être décomposée en cinq étapes :

- 1 - Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur ;
- 2 - Adsorption du réactif sur le catalyseur ;
- 3 - Réaction photo catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées);

- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface solide à la phase fluide. (9)

Le processus photo catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur TiO_2 par un rayonnement lumineux produit naturellement (la lumière solaire) ou artificiellement (lampe UV) de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV. Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) du TiO_2 passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la BV, donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou. (10) Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur (Pour que l'oxydation photo catalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison), soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. La Figure II.1 résume le principe de la photo catalyse. (11) (10)

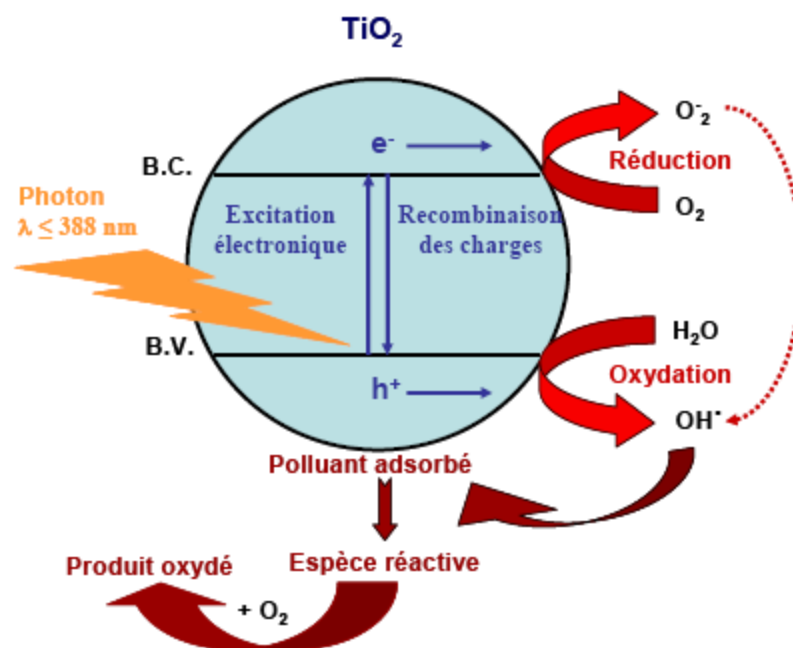


Figure I.2 : Schéma représentatif du principe de la photo catalyse.

II. 2.2. Photo catalyseur TiO_2

Le semi-conducteur le plus utilisé en photo catalyse est le dioxyde de titane. Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Le dioxyde de titane peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé (12). Il joue véritablement le rôle de catalyseur

puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. (13)

II.2.3. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photo catalytique de composés organiques en solution aqueuse :

- ✓ la masse de catalyseur mise en jeu
- ✓ la longueur d'onde et rayonnement lumineux
- ✓ l'intensité du rayonnement lumineux
- ✓ la concentration initiale en polluant
- ✓ la température de la solution

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photo catalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

II.2.4. Application

La photo catalyse hétérogène au TiO_2 a été largement appliquée ces dernières années, notamment dans le cas des polluants organiques réfractaires à l'oxydation par les autres POA classiques (10) (14). En outre, elle est capable de détruire complètement les polluants biologiques pathogènes, y compris les virus, les bactéries et les moisissures (14). Cette technologie est généralement très efficace pour traiter une large gamme de polluants inorganiques et organiques. En outre, il convient de souligner le développement récent de diverses stratégies pour modifier le TiO_2 pour l'utilisation de la lumière visible (matériaux photo catalytiques TiO_2 à lumière visible), y compris le dopage non métallique et / ou métallique, la sensibilisation au colorant et les semi-conducteurs de couplage . (15)

Un grand nombre d'applications de photo catalyse de TiO_2 hétérogène, notamment dans le domaine de la purification de l'eau, ont été récemment décrites (10) (16) (15) . Par exemple, des ions inorganiques toxiques, tels que le cyanure, le bromate, le nitrite et le sulfite, ont été oxydés par ce processus en composés non toxiques ou faiblement toxiques (CO_2 , bromure, nitrate, sulfate). (10) La dégradation et / ou la minéralisation photo catalytique du TiO_2 hétérogène ont été réalisées dans le cas d'un certain nombre de polluants organiques, tels que les pesticides les colorants. (9) (17).

III. Les colorants

III.1.Revue bibliographique sur les colorants

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile (18).

Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile (19).

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries (20) L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H.Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (Aniline, colorant basique) (19).

III.2.Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique .En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires (21).

III.3. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines (21):

III.3.a) Origine naturelle

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

III.3.b) Origine synthétique

La classification des colorants synthétiques est donnée par leur structure chimique et leur domaine d'application aux différents substrats (textiles, plastiques, papier, cuir, etc.) (22). Tandis que la classification des domaines d'application est présentée dans le **tableau III.1**

Tableau I.1: Classification des colorants synthétiques selon leur domaine d’application (22).

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

III.3. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres .
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques .
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures .
- ✓ Teinture du papier et du parchemin .
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques .
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture .
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré colorations et enduits sur bâtiments .
- ✓ Colorants pour l’impression des papiers peints .

- ✓ Préparation des encres .
- ✓ Colorations des denrées alimentaires .
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

III.4. Colorant étudié : le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium. Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3 SO_2$, violet de méthylène $C_{16}H_{12}N_2SO$,rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3S OH$.Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. (23)

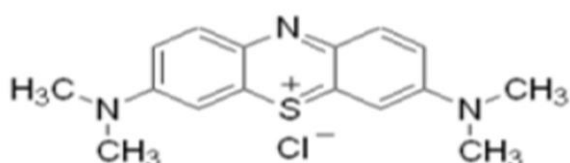


Figure I.3: Structure du colorant bleu de méthylène. (23)

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (23)

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phenazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16} H_{18} Cl N_3$
Masse molaire (mg/l)	319.85
Solubilité dans l'eau (mg/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
PH	5.9
PKa	3.8
λ max(nm)	665

III.4.1 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament (24) dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg. kg⁻¹. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée . (25)

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes.

vivants et les eaux (26) . L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux (27).
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile (26) et augmentation de la fréquence cardiaque (28) .
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal , nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains (26) (28).

II. Matériau Utilisé

II. Le chitosane

II.1.Introduction

De puis plusieurs années, le besoin d'utiliser des polymères d'origine naturelle dans l'industrie alimentaire, le biomédical, la cosmétique, le traitement de l'eau ou l'agriculture se fait de plus en plus pressant .Le chitosane est l'un des candidats parmi les nombreux polymères les plus prometteurs. Ses propriétés uniques sont dues à la présence de groupements amine primaire. Cette substance est une ressource naturelle, renouvelable, biodégradable et non toxique. Elle possède diverses propriétés : filmogènes, biologiques, antifongiques antibactériennes qui peuvent être intéressantes dans de nombreux domaines comme l'industrie pharmaceutique .Le chitosane est un polymère compose d'unité de sucre sous leur forme cyclique .Il est présent naturellement sous d'innombrables structures et compositions.(29)

II.2.Définition

Le chitosane, est un polysaccharide naturel cationique de glucosamine partiellement acétylé, forme d'unités D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine, est dérivé par désacétylation de la chitine . Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse a toute une famille de copolymères linéaires a arrangement aléatoire d'unités Nacetyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables, et liées entre elles par des liaisons β (1-4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes.Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques(champignons), et dans les exosquelettes de certains crustacés et insectes (30).

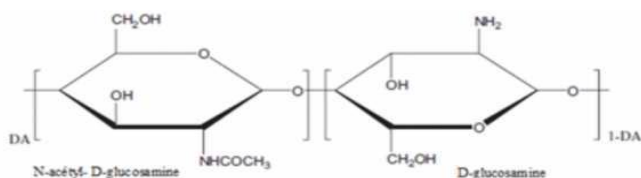


figure I.4: chitosane commercial.

En général, on parle de chitosane lorsque plus de 50% des fonctions glucosamines sont désacétylées .Possédant trois groupements fonctionnels, un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C2, C3 et C6 respectivement, la nature cationique du chitosane lui confère une propriété particulière comparée à la majorité des polysaccharides

qui sont généralement soit neutres, soit chargés négativement dans un milieu acide. Ce biopolymère est soluble au-dessous de son PKa (proche de 6,3) et se voit attribuer une charge positive grâce à ses fonctions amines libres. Une particularité comme déjà citée précédemment rare et qui lui permettra de former des complexes électrostatiques ou des structures multicouches avec d'autres polymères synthétiques ou naturels chargés négativement.(31)

II.3. Propriétés physico-chimiques de chitosane

II.3.1. Cristallinité

la cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusion elles. La cristallinité est ,en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline(32).

II.3.2. Masse moléculaire

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques (31).

II.3.3. Solubilité

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire(32).

II.3.4. La viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la viscosité dépend, non seulement du DD, mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte. La viscosité augmente également avec le DD. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente (31).

II.4. Applications de chitosane

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...) (32). Dans le **tableau I.3** sont consignées quelques propriétés du chitosane, selon les différents domaines d'application.

Tableau I.3: Différentes application du chitosane(32).

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

III. Oxyde de Titane(TiO₂)

III.1.Définition

Le TiO₂ est très demandé à cause de ses utilisations dans différents domaines comme pigments dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, etc. La poudre de TiO₂ de taille nanométrique constitue 0.7% de la production totale. Cette quantité est utilisée comme une source d'application photocatalytique à cause de sa forte absorption dans le domaine UV(33).

III.2. Propriétés structurales

Le TiO₂ existe sous trois formes : Anatase (cubique), Rutile (cubique) et Brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une structure cristalline et une activité

photocatalytique (Anatase et Rutile) .Les deux structures cristallines (Anatase et Rutile), l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque d'atome d'oxygène est entouré par trois autres atomes de titane (**figure I.5**) (33).

III.2.1. Phase anatase

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

III.2.2. Phase rutile

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

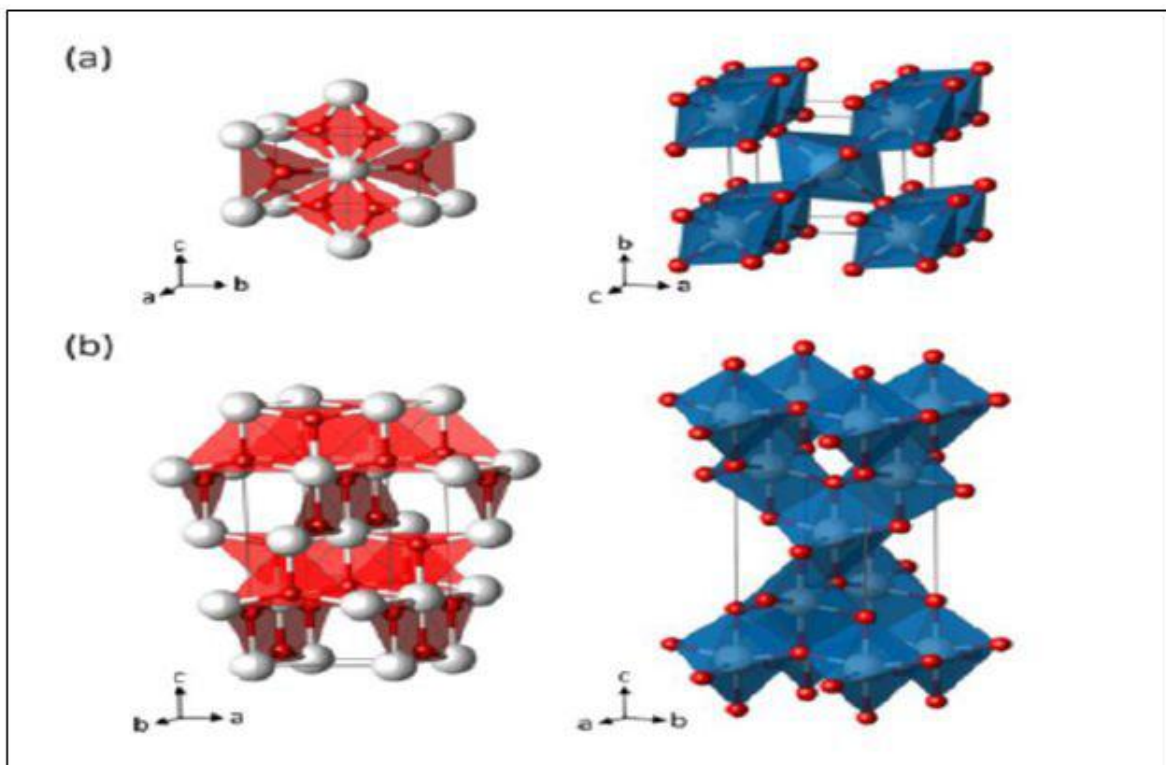


Figure I.5 : Structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge(33).

III.3. Propriétés électroniques

L'anatase présente une énergie de bande interdite, $E = 3.2$ eV pour l'anatase et $E = 3.0$ eV pour le rutile, cette bande interdite correspond à une activation par des photons de longueurs d'onde inférieure à 387 nm. Ainsi, l'anatase en général présente la phase la plus active de TiO_2 . La taille des particules peut influencer la valeur de bande interdite, et se décale de 0.1 eV de la bande de conduction et 0.5 eV de la bande valence pour des particules variant entre 12 nm et 25 nm. Le TiO_2 absorbe un rayonnement UV, dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite, et les photons excitent les électrons dans la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant des paires électrons/trous (e^-/h^+). Indépendamment, de la phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans TiO_2 sont formées à partir de l'hybridation des niveaux $\text{O}2p$ et $\text{Ti}3d$ (33).

conclusion

Cette étude bibliographique montre que :

Les colorants organiques sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries de textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution des eaux une fois évacués dans l'environnement, qui conduit au développement d'autres techniques de traitement des eaux plus efficaces telles que le couplage adsorption / photocatalyse. Dans cette optique nous allons synthétiser un matériau à base de chitosane et TiO_2 pour l'utiliser comme un adsorbant pour éliminer le BM.

Références bibliographiques

- (1) . SALAH, Nadjet HADJ, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane ,en suspension aqueuse et en lit fixe constantine : s.n, 25 juin 2012.
- (2). Yasmina MOKHBI, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, Université Kasdi Merbah Ouargla,2011.
- (3). S. HOUARI. Synthèse et Caractérisation d'hydrogels à base d'ammonium quaternaire, s.l : Université d'oran , 2016.
- (4). Cappelletti G,Bianchi .C.L.,Ardizzone.S. Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI), s.l : Applied catalysis B: Environmental 193-201, 2008.
- (5). Yahiaoui Y, Idir F, Senhadji O, Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée,s.l. : Université Abderrahmane Mira, 2017.
- (6). Benmakhlouf T, Bouiche M, Benkhodj-Graba Z. Elimination d'un colorant textilebasique (Rouge azucryl) par des rejets de phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie). s.l. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2015.
- (7). F.Ayari,E.Srasra,M.Trabelsi-Ayadi. Application des modèles de langmiur et ferndlich aux idothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. s.l. Faculté des Sciences de Bizerte Tunisie, 2004.
- (8). N, Boubegra. Degradat ion photocatalitique d'un micro polluant par le dioxyde de titane . 2017.
- (9). J.M, Herrmann. Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, 1999.
- (10). Mills A., and Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. 1997.
- (11).HerrmannJ.M., PichatP. Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, 217-250. 1989.
- (12). Pelizzetti E., and Schiavello .M. Photochemical Conversion and storage of solar Energy. s.l. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht., 1991.

- (13). Andersson S., Wadsley A. Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium,. 1996.
- (14). Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dédes eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. 2009.
- (15). Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J., W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for enviroenment. 2012.
- (16). Fujishima A., Rao T. N., and Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis, J.Photochem. Photobiol. C Photochem. 2000.
- (17). Konstantinou K. I., Albanis A.T. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanuim dioxyde suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways, Appl Catal B: Environ,. 2003.
- (18). Z. Ghanem, B. Latifa, G.Ahmed, G. Khemissa . Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye (Yellow Cibacron FN-2R), Proceedings of. s.l. : Tunis , 7-10 junuary 2002. 838-845.
- (19). HAMMAMIS, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels», thèse du. s.l. : Université Paris-Est et Tunis El Manar., 2008.
- (20). S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-. Adsorption et photo dégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux. s.l. : J.Mater. Environ Sci 4(2), 2013. 239-250.
- (21). A.Fasla. Synthèse physico-chimie de copolymères hydroges. s.l. : université d'Oran Essénia., 2010.
- (22). B., Latifa. Modélisation moléculaire des copolymères . 2012. PMMA-PS: USTO MB.
- (23). AMBOUCKOULGK. etude de la decoloration de bleu de methylene en milieu aqueux . s.l. : Universite Badji Mokhtar annaba , 2018.

- (24). . J.J., Lefrère. Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. JhonLibbeyEurotext. 2000.
- (25). Barriot P., Danel V. Intoxications aiguës en réanimation. s.l. : Groupe liaisons S.A. 2ème édition, 1999.
- (26). Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A. Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A.(2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. s.l. : A review; J. Hazard. Mater., 2010. 177: 70–80.
- (27). Low L.W., Teng T.T., Rafatullah M., Morad N., Azahari B. , Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic mater. s.l. : Sep. Sci. Technol., 2013. 48: 1688-1698.
- (28). Uddin T., Islam A., Mahmud S., Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. . s.l. : J. Hazard. Mater., 2009. 164: 53–60.
- (29). F.Ben Dhieb ,« Développement et caractérisation de films biodégradables à base 'acide polylactique et de chitosane. », mémoire, Université de Québec, (2014).
- (30). C. Dupont, «Propriétés anticorrosives du chitosane et du N-(2-carboxylate) benzoyl chitosane de sodium pour la protection du fer», mémoire, Université de Québec, (2008).
- (31). Chennit M, Djidjelli H. Elaboration d'un composite à base de chitosane, le poly acide lactique et cloisite 30b par voie fondue: Universite de bejaia; 2015.
- (32). Yahiaoui Y, Idir F, Senhadji O. Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée: Université Abderrahmane Mira; 2017.
- (33). Hicham MA. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques Universite Ferhat Abbas Setif -1 2018.



CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction

Un hydrogel est une matrice polymérique et hydrophile tridimensionnelle capable d'absorber une grande quantité d'eau et de liquides biologiques. On distingue les hydrogels physiques des hydrogels chimiques. Les premiers, dont le réseau est maintenu par le biais de liaisons faibles (hydrophobes, hydrogènes, ioniques), ne sont pas permanents car les liaisons se font et se défont continuellement dépendamment du milieu (pH, température, force ionique). Les hydrogels chimiques, au contraire, possèdent un réseau qui est maintenu par des réticulations covalentes fournissant un caractère permanent à ces matériaux. (1) Ils sont à la base de nombreuses applications industrielles, dans des systèmes allant des applications dans le traitement des eaux usées concernant les polluants organiques environnementaux.

De plus, ces systèmes ont des propriétés chimiques et physiques modulables selon la structure moléculaire du polymère utilisé, la concentration, l'agent gélifiant... Par conséquent, ils sont souvent l'objet d'études pour optimiser leur utilisation. Actuellement, des nombreux matériaux nanocomposites type (polymère / oxyde) ont été préparés en mélangeant simplement TiO_2 nanoparticules dans la matrice polymère (2).

Le couple chitosane- TiO_2 est également fortement envisagé comme matériaux nanocomposites, parfois couplé à une autre molécule ou à un métal afin d'utiliser à la fois les propriétés antibactériennes et mécaniques de ce matériau. Le chitosane possède une excellente capacité d'adsorption pour de nombreux types de polluants environnementaux tels que les métaux lourds, les colorants et pathogène et il est facile pour la modification fonctionnalisée résultant de sa haute teneur en groupes fonctionnels amino et hydroxyle (3).

D'autre part le dioxyde de titane est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Il peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé, Il joue véritablement le rôle de catalyseur puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants (4).

Dans ce travail, des hydrogels à base de chitosane ont été synthétisés à l'aide de sodium trimétaphosphate (STMP) comme agent de réticulation avec ou sans présence de TiO_2 . Qui est un produit non toxique utilisé avec plusieurs polysaccharides dans des milieux très alcalins.

A la fin de ce chapitre et afin d'évaluer la performance des adsorbants synthétisés pour éliminer le bleu de méthylène, une série de tests photocatalytiques et d'adsorption ont été effectués.

I. Synthèse et caractérisation des hydrogels

I.1. Produits et matériels utilisés

a. Produits utilisés

- **Chitosane** : Chimie ALDRICH
- **Acide acétique** : prolabo
- **Hydroxyde de sodium (NaOH)** : Sigma-Aldrich
- **STMP** : Sigma-Aldrich
- **Bleu de méthylène** : Sigma-Aldrich
- **Ethanol** : Sigma-Aldrich
- **nanoparticules de l'oxyde TiO₂**: préparé et caractérisé dans un travail de doctorat.

b. Appareillage

- Spectrophotomètre UV-Visible « JENWAY 7305 » : pour mesurer l'absorbance.
- Etuve (KOTTERMANN 2712), thermomètre.
- Agitateur magnétique « Stuart stir/SB161/ », support réglable.
- pH maitre « HANNA instruments » (PANPEHA).
- Balance modèle pionner Ohaus .
- DRX « Mini Flex 600 », (RigaKu).
- Spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400Shimadzu.
- pompe à vide appareils de filtration.

I.2.Préparation des hydrogels

I.2.a. Préparation d'hydrogel de chitosane pur

La synthèse de l'hydrogel (GSOX) a été réalisée comme suit : Une quantité de 0.25 g de Chitosane a été solubilisée sous agitation magnétique dans 8 ml d'une solution d'acide acétique (5 % (v/v)) dans un bécher. Après la solubilité du Chitosane, on ajoute un volume de 10 ml de NaOH 4M. Après, 0,2 M de STMP (trimétaphosphate de sodium) a été ajouté pendant 24h sous une forte agitation. Le matériau obtenu a été lavé deux fois avec l'éthanol sous agitation pendant 60 min pour éliminer les résidus. Enfin, l'hydrogel filtré est séché à l'étuve à 60 °C.

I.2.b. Préparation d'hydrogel de chitosane /TiO₂

La synthèse de l'hydrogel (GTiO₂) a été réalisée avec le même protocole expérimental décrit

Précédemment. Sauf dans la première étape de la synthèse nous avons mélangé 0,05 g de TiO_2 avec 0.25g de chitosane.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des nanomatériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

Equation (I.1)

Avec :

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire **Figure I.1**

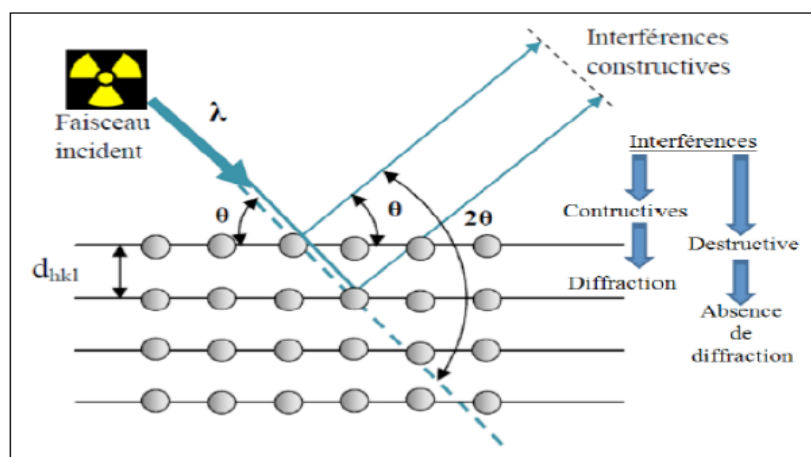


Figure I.1 :Schéma de diffraction de Bragg.

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Par cette loi, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans

peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl)aux pics de diffraction(5).

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

II.2. Spectroscopie IR

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais : Fourier Transforme Infra éd Spectroscopie) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La **Figure I.2** donne le principe de l'IRTF.

Le rayon infrarouge produit par la source est dirigé vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement dévié en deux moitiés par la séparatrice. Une partie de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, ce dernier a un mouvement de va et vient. Les deux rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice pour continuer et pénétrer l'échantillon vers un détecteur, qui le transforme en signal électrique.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones (7):

-proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

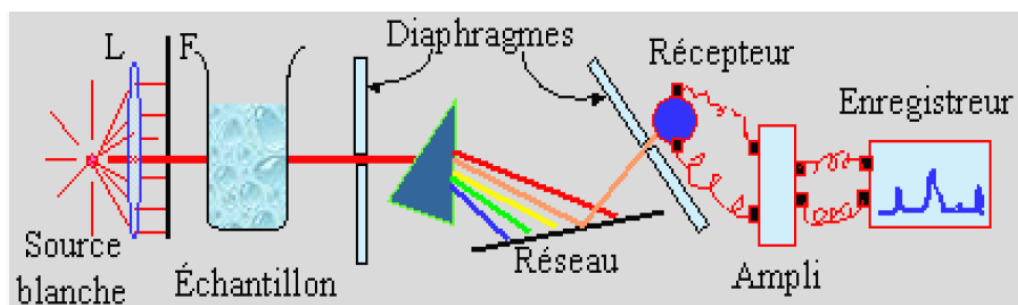


Figure I.2 : principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

II.3. Taux de gonflement (TG)

Le gel synthétisé a été aussi caractérisé par le taux de gonflement. Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu (8). Il est exprimé par le rapport un volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec (9).

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

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

Avec:

m t: masse totale après le gonflement

m i: masse iniale de adsorbant

IV.4. PH de point de charge nulle (pH_{pzc})

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 (10). Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

La charge de surface d'un matériau sorbant donné, résultant des équilibres acido basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Le pH_{pzc} du bioadsorbant indique qu'en dessous de ce pH, la charge de surface du bioadsorbant est positive et au-delà, la charge de surface est négative (11).

- Si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$: En milieu fortement acide, très inférieur au pH_{pzc} , les sites oxygénés de surface du bioadsorbant sont hydrogénés et portent une charge positive .
- Si $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$: En milieu faiblement acide, il y a dissociation des sites hydrogénés du bioadsorbant et formation des sites neutres. Au pH_{pzc} , la surface du bioadsorbant est neutre.
- Si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$: En milieu basique. on assiste à la dissociation des fonctions hydroxylées de surface du bioadsorbant et apparition des sites chargés négativement. La surface du bioadsorbant devient ainsi négative.

III. Résultats et discussions

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

Pour mieux voir les propriétés structurale de nos échantillons préparés ,les figure ci-dessous (**figure I.3** ,**figure I.4**, **figure I.5**, **figure I.6**),représentent diffraction de Rayon X du chitosane pur , TiO_2 , GTiO_2 et STiO_2 respectivement à partir de ces diffraction nous observons que :

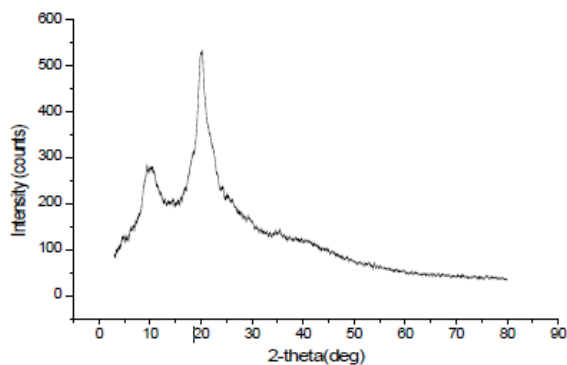


Figure I.3 :Diffractogramme des rayons X de chitosane .

- pour 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) (**12**), respectivement. En effet, Le diagramme de diffraction du chitosane (**figure I.3**) à montré la structure semi-cristalline du chitosane avec un pic de faible intensité à $2\theta = 09.16^\circ$ et un large pic à 20° avec une forte intensité.

Pour le spectre de TiO_2 on observe que:

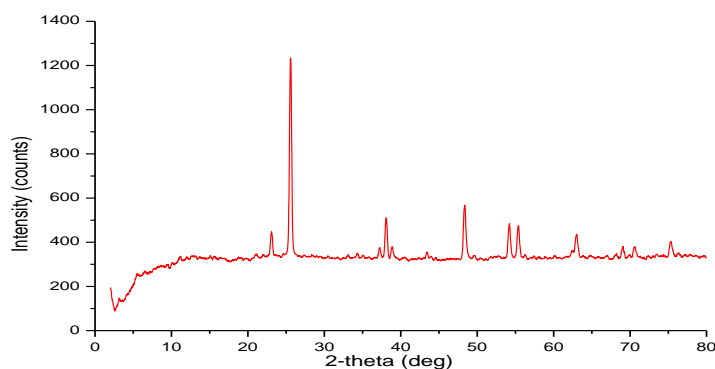


Figure I.4: Diffractogramme des rayons X de TiO_2 .

- Les bandes caractéristique les plus forts de TiO ont été observés à $2\theta=25,27^\circ$, le pic appartenait, à la phase anatase de TiO₂.

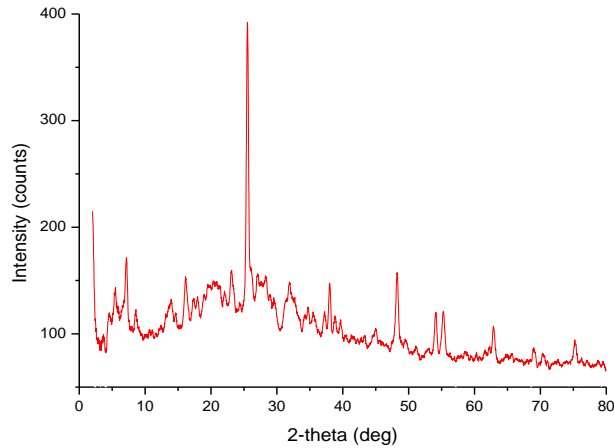


Figure I.5 : Diffractogramme des rayons X de GTiO₂.

- Les pics DRX de TiO₂ pur ont été clairement observés dans le tracé DRX du GTiO₂ (25°), indiquant que la cristallinité de TiO₂ n'était pas perdue dans la matrice de chitosane. Cependant, l'intensité du pic a été altérée en raison de la liaison H entre le chitosane et le TiO₂. Les pics cristallins de chitosane ont presque disparu dans le GTiO₂. Une raison possible était la formation de liaison du chitosane avec TiO₂.

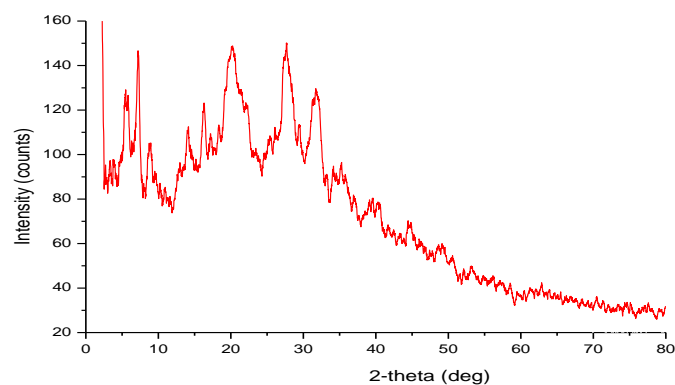


Figure I.6 : Diffractogramme des rayons X de S-TiO₂.

- En comparant Les deux diffractogrammes de chitosane pur (**fig I.3**) et de chitosane modifié (**fig I.6**), nous remarquons que le chitosane après modification, a changé sa morphologie de la structure semi-cristalline vers une structure totalement cristalline, ce qui peut être expliqué par le fait que la reticulation du chitosane par le STMP donne un polymère plus cristallin. (pourcentage cristalline augmente).

III.2. Infra rouge

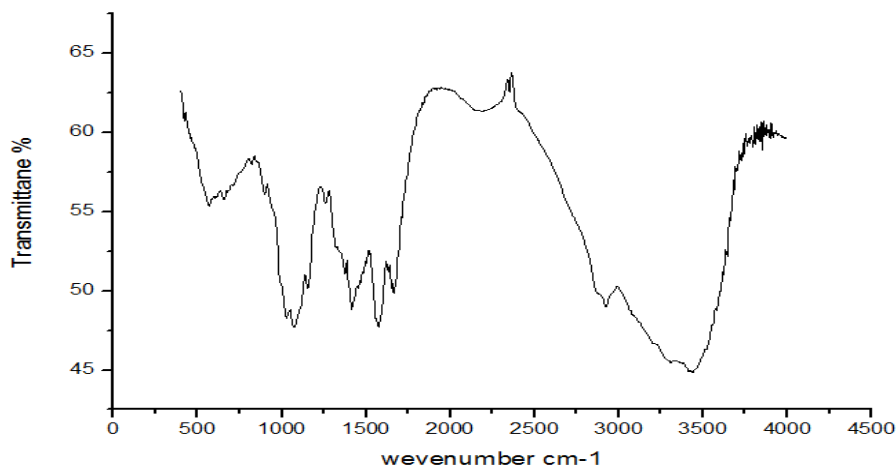


Figure I.7: le spectre FTIR du chitosane pur.

le spectre FTIR du chitosane (**figure I.7**) présente :

- de pic large d'absorption nets pour 3423cm^{-1} qui sont liés à la disponibilité de Groupe-OH .
- Les bandes d'adsorption caractéristiques du chitosane apparaissent à 2900 cm^{-1} ce qui confirme la présence du groupement CH.
- La petite bande à 1644cm^{-1} correspond à la courbure N-H de l'amide II .
- Le pic à 1024.90 cm^{-1} correspond à une vibration d'étirement des liaisons C-O-C.
- Le pic à 1374.24 cm^{-1} est attribué respectivement aux liaisons C-O-H.

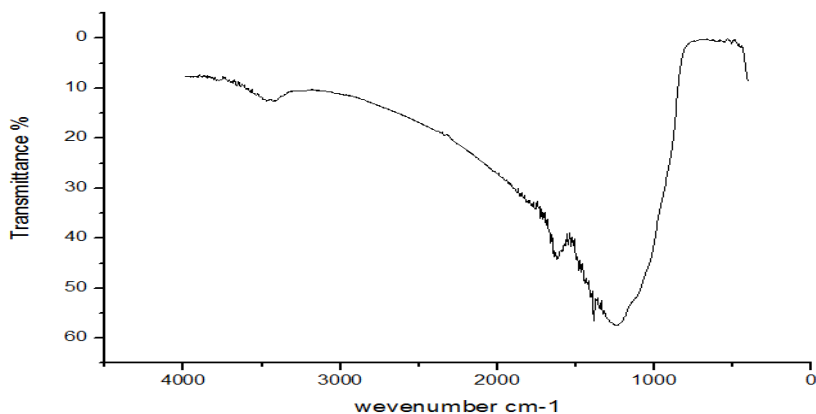


Figure I.8: le spectre FTIR du TiO₂ pur.

Le spectre FTIR de TiO₂ pur (**Figure I.8**) présente une bande d'absorption dans la plage de 1000 à 2000 cm⁻¹ qui est liée à la liaison Ti-O qui authentifie la formation de TiO₂.

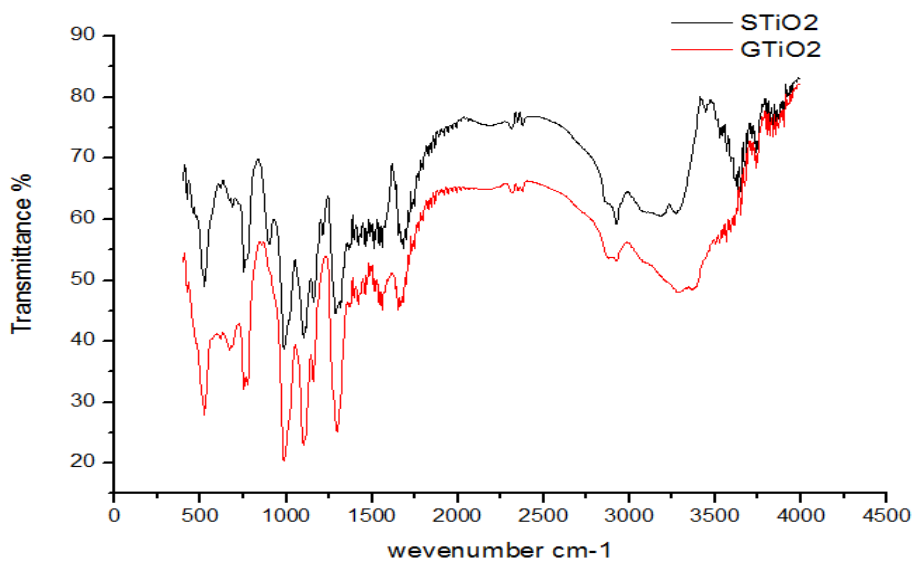


Figure I.9: les spectres FTIR du chitosane/TiO₂ avec Chitosane modifié .

L'analyse infrarouge du STiO₂ et GTiO₂ a été effectuée pour vérifier la mise en place des nouveaux groupes fonctionnels (**figure I.9**). En effet le spectre IR a montré deux nouvelles bandes. Une bande a été centrée entre 1100 et 1200 cm⁻¹ qui est attribuée à P=O, et la bande entre 900-1050 cm⁻¹ est attribuée à P-O. ces deux bandes nous confirment la réticulation du chitosane par STMP.

par comparaisons les deux spectres ,pour le spectre GTiO_2 on remarque que la bande 1300 cm^{-1} qui signifie la présence de TiO_2 et l'absence de TiO_2 dans le chitosane modifié (STiO_2).

III.3. Taux de gonflement

Le taux de gonflement des gels synthétisés a été déterminé par gonflement dans de l'eau distillé.

On ajoute une masse de 0.05 g de chaque gel dans un volume de 200 ml d'eau distillé pendant 24 h. D'après les résultats trouvés, le gel GTiO_2 a présenté un taux de gonflement de 480 % tandis que le gel GSOX n'atteint qu'un taux de gonflement de 260%, ces résultats montrent que GTiO_2 est super absorbant par rapport au GSOX . Ceci peut être expliqué par l'incorporation des particules de l'oxyde entre les chaînes du chitosane ce qui conduit à l'augmentation du volume libre dans le réseau du gel.

III.4. PH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Pour déterminer le PH de point de charge nulle, nous avons préparé tout d'abord des solutions de volume 50 ml de différents pH_i (1.5, 3.5, 5.5, 7, 9) on y ajoute une quantité de 0.05 g de chaque gel, les mélanges sont soumis à une agitation pendant 24 h. après, ces solutions sont filtrées et les pH_f ont été mesurés.

Les résultats des expériences réalisées pour déterminer le pH_{zpc} de nos supports sont représentés sur la figure suivante :

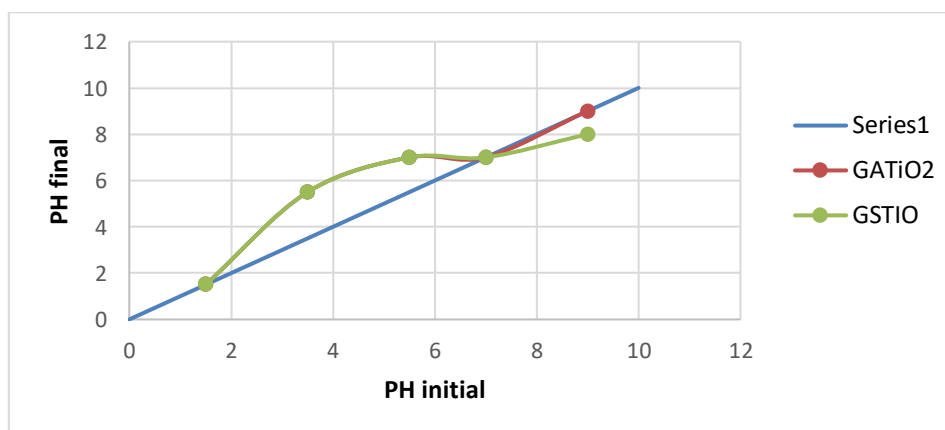


Figure I.10: point de charge nulle de GSTiO_2 et GTiO_2 .

D'après ces résultats, nous avons constaté que la valeur de pH_{pzc} est égale à 7,7 pour les deux hydrogels synthétisés. 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).

II. L'adsorption et photocatalyse

II.1.L'adsorption

II.1.1. Présentation de l'adsorbat utilisé

Le bleu de méthylène a été utilisé comme adsorbat pour déterminer l'efficacité des biosorbants préparés dans cette étude. Le BM est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie (13), il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Le BM est un colorant cationique d'indice CI 52015 appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne(14).

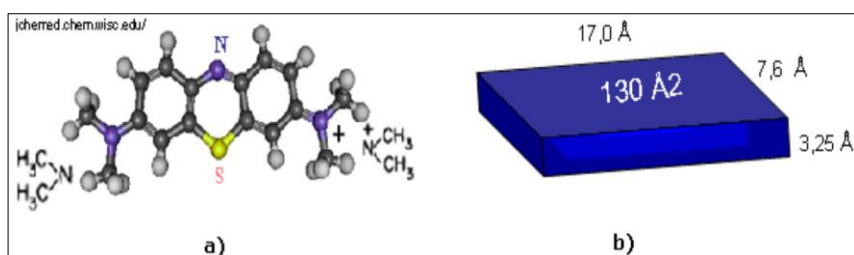


Figure I.1 : Molécule de bleu de méthylène(15); a) Structure chimique ;
b) Volume rectangulaire.

II.1.2.La courbe d'étalonnage

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

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

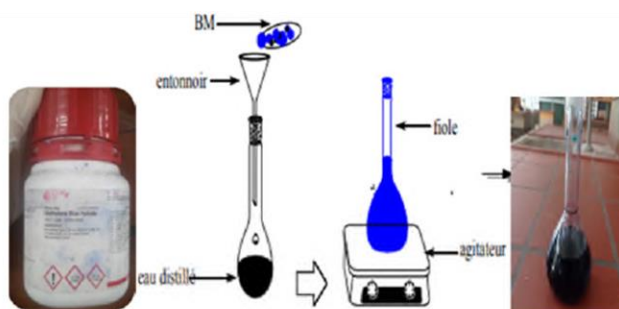
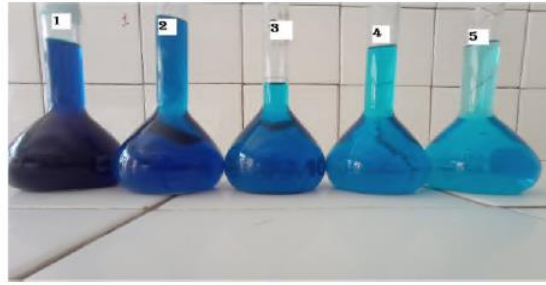
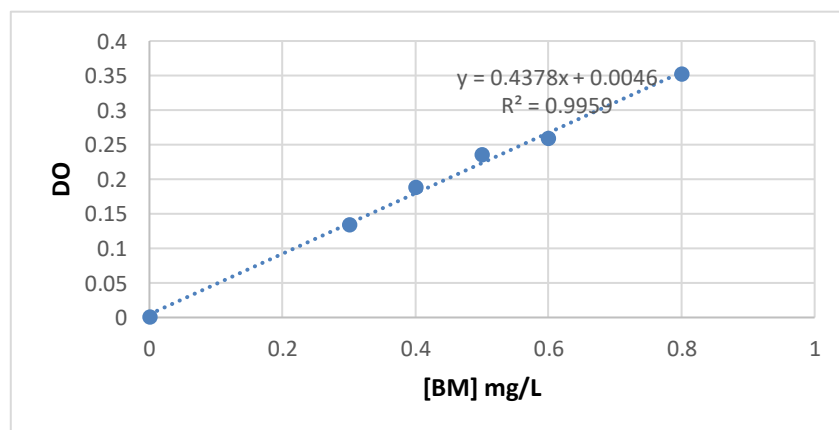


Figure I.2: préparation des solutions de BM (16).**Figure I.3:** La série des solutions à différentes concentrations (16).

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

**Figure I.4 :** la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène aux maximums d'absorption.

II.1.3. Etude de l'élimination du bleu du méthylène par Adsorption sur les gels préparés

II.1.3.1. Dispositif Expérimental

L'étude de l'adsorption du BM sur les gels synthétisés a été réalisée en régime statique (Figure I.15). Le dispositif expérimental est constitué d'un erlenmeyer muni d'un barreau et déposé sur un agitateur magnétique, l'agitation magnétique assure le contact adsorbant / adsorbat. Des solutions de BM sont versées dans le réacteur expérimental avec des masses précises d'adsorbants et maintenues en agitation pour assurer l'équilibre, des

prélèvements ont été effectués à des différentes fractions du temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Les échantillons prélevés ont été mis dans des tubes à essais et sont placés dans la centrifugeuse pendant 3 minutes afin de séparer les deux phases. La concentration résiduelle des échantillons prélevés a été déterminée au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible.

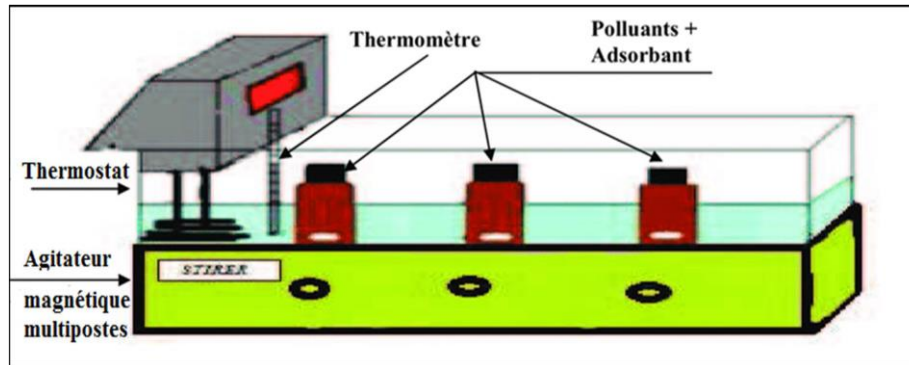


Figure I.5 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

II.1.3.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide(17).

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

II.1.3.3. Etude de l'établissement de l'équilibre

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

L'étude de l'adsorption du bleu de méthyle sur les gels nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention(18). Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du BM sur les deux adsorbants ont été réalisées sur des solutions de 100ml du BM à concentration initiale de 500 mg/L et à une température de 25°C. La détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour l'adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la

capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches(19). La détermination du taux d'élimination du polluant BM, noté R et exprimé en pourcentage %, il est calculé à partir de l'équation suivante(20):

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

(Equation I.3)

Avec :

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

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

La courbe représentant la variation du pourcentage d'élimination du BM en fonction du temps est représentée dans la **figure I.6**.

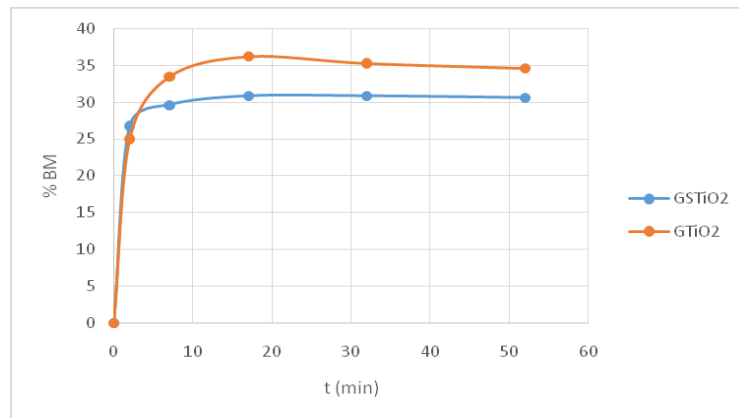


Figure I.6: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.

Les courbes sont constituées de trois parties :

- 1ère partie : Il y a une augmentation rapide de la quantité adsorbée du BM durant 2 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation du BM à la surface des adsorbants et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- 2ème partie : On observe qu'il y a une augmentation lente de la quantité adsorbée du BM jusqu'au temps d'équilibre qui est 8 min. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.
- 3ème partie : au-delà 8 min la quantité adsorbée reste pratiquement constant il y a un état de saturation du support par le BM.

La variation du pourcentage de l'élimination du BM en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur les gels sont atteint au bout de sept minutes et que le taux d'élimination est presque de 33 %. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps du contact de 20 min.

II.1.3.4. Etude comparative de l'élimination du BM par GTiO₂ et GSOX

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant le même protocole expérimental. Dans des erlenmeyers, on place une masse $m=0.05$ g des adsorbants GTiO₂ ou GSOX en présence de 100ml de la solution du BM de concentration de 100 mg/l. Le mélange est soumis à une agitation constante de 500 rpm à température ambiante 25 °C. Des prélèvements destinés à la mesure des concentrations sont effectués à des intervalles du temps bien déterminés. Les concentrations initiales et résiduelles sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible type {JENWAY 7305} avec une longueur d'onde maximum d'absorption de 664 nm.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit(21):

$$q = \frac{C_0 - C_e \times V}{m} \quad \text{(Equation I.4)}$$

Avec :

q : la quantité d'adsorption (mg/g),

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

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

V : le volume de la solution (l),

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

La figure I.7 présente la capacité d'adsorption du BM par les deux hydrogels préparés :

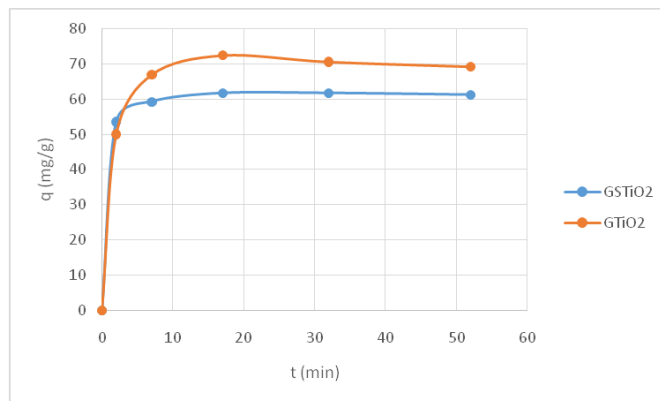


Figure I.7 : Cinétique d'adsorption du BM sur les adsorbants GTiO₂/GSOX.

L'allure des courbes est similaire et chacune d'elles correspond à une augmentation rapide de la capacité d'adsorption dans les premières minutes suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du BM par les deux hydrogels est atteinte 70 mg/g pour GTiO₂ et 60 mg/g pour GSOX. Ce qui montre que le couplage du chitosane avec 20 % de TiO₂ a augmenté la capacité d'adsorption avec 10 mg/g. Ce résultat a valorisé la modification apportée sur le chitosane.

II.1.3.5. Paramètres affectant l'adsorption

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme la concentration initiale du BM et la masse initiale de l'adsorbant.

II.1.3.5.1. L'influence de concentration initiale de BM

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel a été étudié en variant la concentration initiale de 10 à 300 mg/L en présence de 0,05 g de GTiO₂. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du BM par le gel est présentée sur les **Figures 8 et 9**.

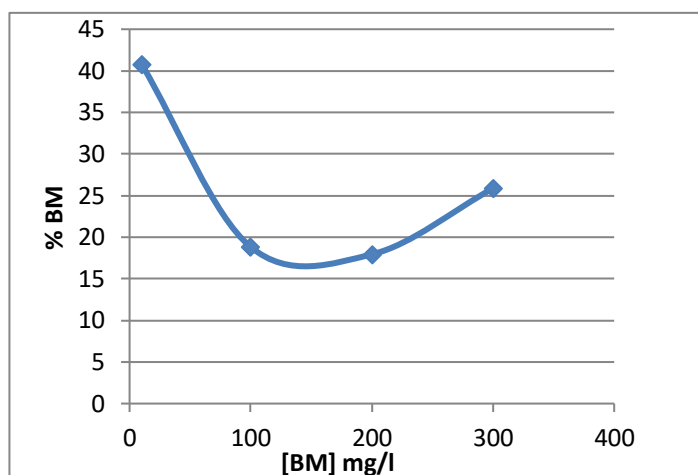
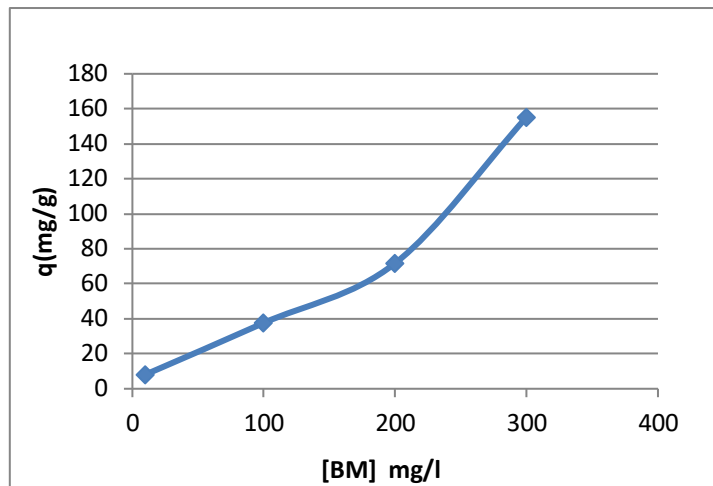


Figure I.8: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du [BM] mg/l.**Figure I.9:** Variation de la quantité de BM éliminée en fonction du [BM] mg/l.

Ces résultats montrent que la quantité de BM adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de BM. Nous constatons que lorsque la concentration de BM passe de 10 à 300 mg/l la capacité d'adsorption augmente de 10 à 160 mg/L et le pourcentage diminue de 40 à 25%. En effet l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant utilisé.

II.1.3.5.2. Effet de masse

L'effet de la masse du sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel GTiO_2 a été étudié en variant la masse du sorbant de 0,01 à 0,07 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 100 ml et 200 mg/L respectivement. **La Figure I.10** montre l'effet de la masse du sorbant sur la cinétique de sorption du colorant.

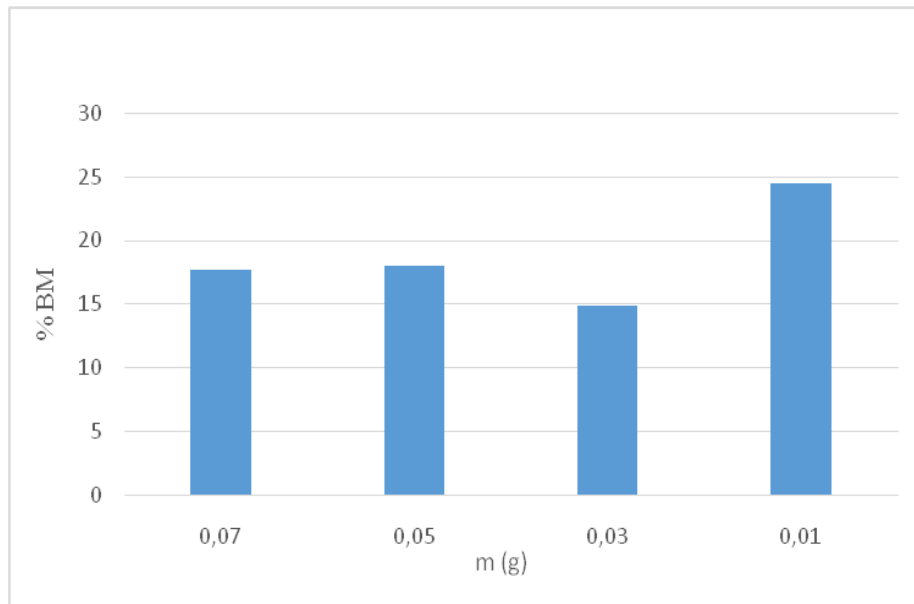


Figure I.10: Evolution de le pourcentage du BM sorbé en fonction des différentes masses de sorbant.

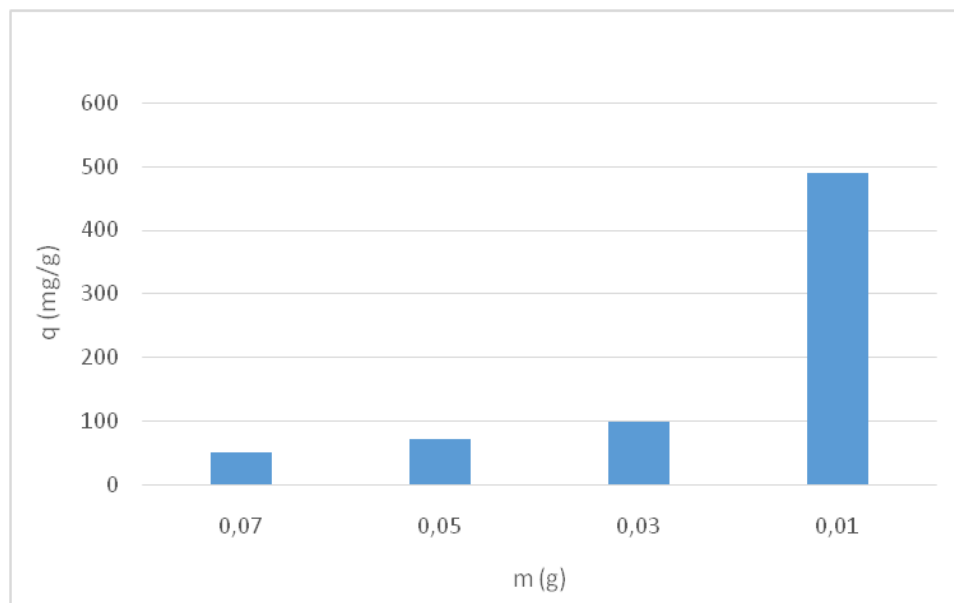


Figure I.11: Evolution de la quantité du BM sorbée en fonction des différentes masses de sorbant.

D'après les résultats présentés, nous pouvons constater que l'augmentation de la masse de gel provoque une diminution de la capacité d'adsorption, en effet, lorsque la masse de GTiO_2 passe de 0,01g à 0,07g, la capacité d'adsorption est diminuée de 500 mg/g jusqu'à 50 mg/g et le pourcentage passe de 24,5 % à 17 %. Donc, nous pouvons conclure que la meilleure adsorption de BM est pour une masse de 0,01g.

II.2. Photocatalyse

L'adsorption est un phénomène qui concerne la surface, peut définir comme les interactions des molécules de polluant (adsorbat) et la surface de solide ou le catalyseur (adsorbant).

De part, La photocatalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire et la décomposition des micropolluants organiques dans l'eau et dans l'air.

Durant cette partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique de BM en présence du semi-conducteur TiO_2 . Les cinétiques de dégradation et l'influence d'un certain nombre de facteurs sur l'efficacité du système photocatalytique ont été examinées. A savoir la concentration du semi-conducteur et la concentration du substrat

II.2.1. Le montage de photocatalyse



Figure I.12 : Montage de photocatalyse

II.2 .2. L'effet de concentrations sur la photocatalyse

L'étude comparative de l'activité photocatalytique de différentes concentrations du colorant BM avant et après irradiation par trois UV de puissance 25W qui équivalente la lumière Solaire et d'une masse de 0.05 g de GTiO_2

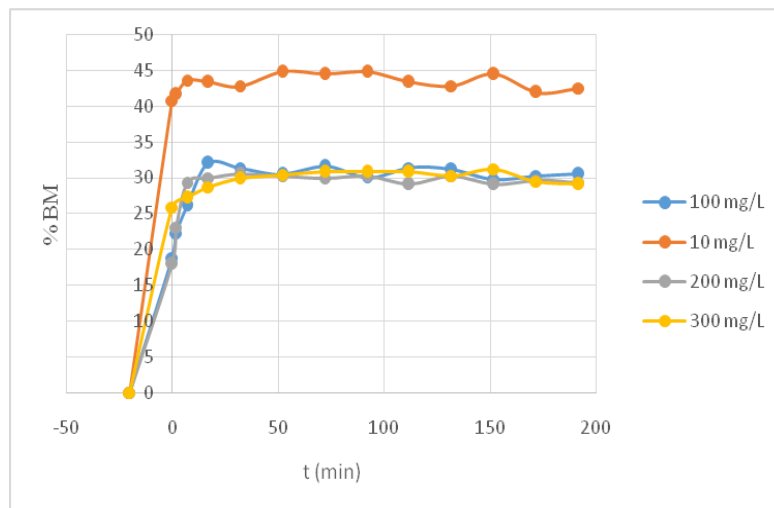


Figure I.13: pourcentage dégradé de BM par GTiO₂ pour différentes concentrations.

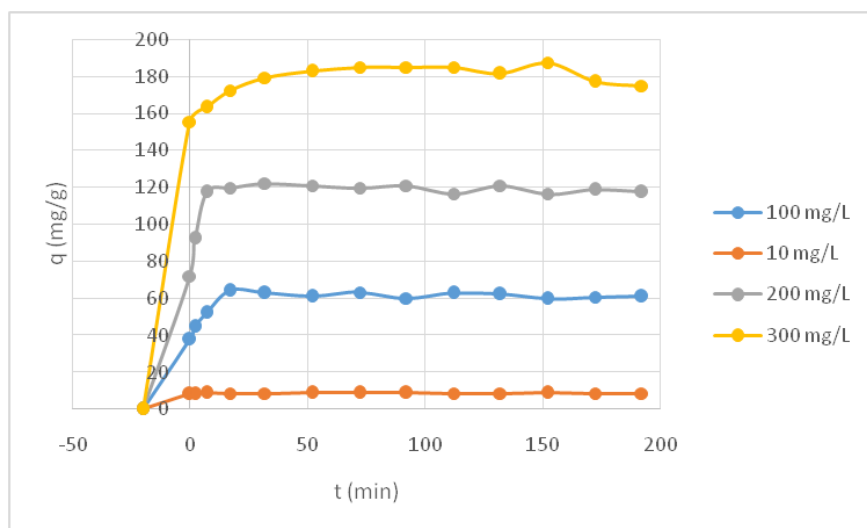


Figure I.14 : Quantité dégradé de BM par GTiO₂ pour différentes concentrations.

- D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'une augmentation de la concentration de **10 à 300 mg/L** entraîne une augmentation de la capacité de sorption de **10 à 180 mg/g** et une diminution du pourcentage d'élimination de **45 à 30 %** respectivement. En effet l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant utilisé.
- Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, il s'adsorbe uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court (**22**) et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la

surface des sites des particules de l'adsorbant que par conséquent la rétention devient plus importante(23, 24), et bien sûr ceci a amélioré en plus la dégradation du colorant.

II. 2.3. L'effet de masse d'adsorbant sur la photocatalyse

L'étude comparative de l'activité photocatalytique du bleu de méthylène par le gel GTiO_2 a été étudié en variant la masse du sorbant de 0,01 à 0,07 g. Le volume de la solution et la concentration initiale est de 100 ml et 200 mg/L respectivement. La Figure suivante montre l'effet de la masse du sorbant sur la cinétique de l'élimination du colorant.

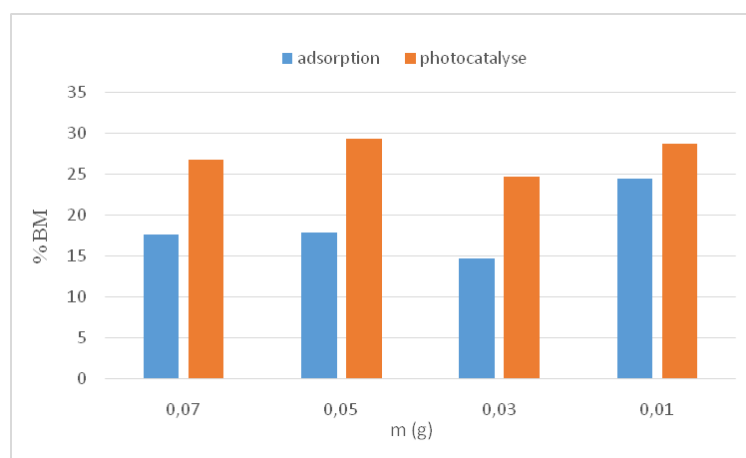


Figure I.25:La comparaison de le pourcentage du BM dégradé en fonction des différentes masses de sorbant.

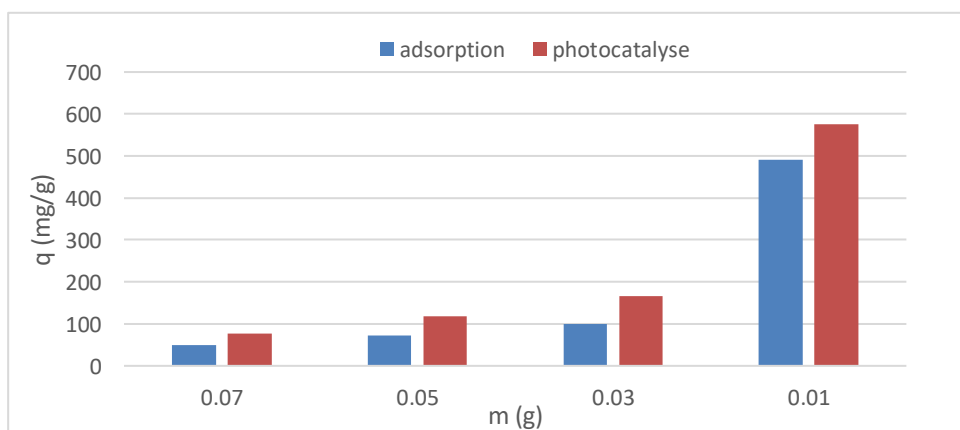


Figure I.16 :La comparaison de la quantité du BM dégradé en fonction des différentes masses de sorbant.

Les résultats obtenus montrent que la diminution de la masse du gel entraîne une augmentation de dégradation du BM d'une capacité de 90 mg/g vers 590 mg/g lorsque la masse passe de 0,07 à 0,01g. Nous remarquons aussi que cette capacité de dégradation (590mg/g) ne présente que 30% de la photocatalyse. 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.

II.2 .4. L'étude comparative de photocatalyse des différents échantillons

L'étude comparative de l'activité photocatalytique des différents échantillons avant et après irradiation par UV-visible a été testée dans une solution aqueuse du colorant BM de concentration 500 mg /L et d'une masse de 0.05 g pour les deux échantillons. Les résultats sont représentés sur La figure I.17.

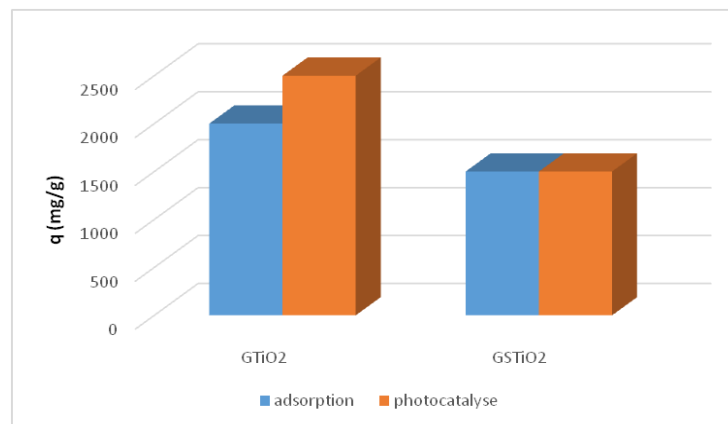


Figure I .17:capacité d'adsorption du BM par GSOX et GTiO₂.

Les résultats montre que la quantité du BM absorbée est plus de 1000 mg/g pour GSOX et plus de 1500 mg/g pour GTiO₂ avec une concentration initiale 500 mg/L en BM. En revanche la photocatalyse a augmenté cette capacité de 1800m g/g à 2400 mg/g pour GTiO₂. Tandis que le gel GSTiO₂ ne présente aucune variation de la capacité d'adsorption en comparant les deux procédés adsorption et photocatalyse. Ces résultats ont prouvé que l'incorporation des particules de TiO₂ au sien des chaines du chitosane a amélioré l'élimination du BM avec une quantité de 500 mg/g.

Conclusion

Dans cette partie du travail, deux nanocomposites binaires à matrice Chitosane/TiO₂ ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques comme DRX, Infra Rouge, le taux de gonflement et le pH_{pzc}.

L'analyse DRX a montré que le chitosane est semi-cristallin et la réticulation du chitosane par le STMP donne un polymère plus cristallin, la cristallinité de chitosane a été encore améliorée après fixation des nanoparticules de TiO₂.

L'analyse Infra Rouge a prouvé la réticulation de chitosane avec STMP par l'apparition de nouvelles bandes comme la bande P=O et P-O et l'incorporation des particules de l'oxyde dans GTiO₂ par la présence de la bande caractéristique de TiO₂ anatase dans son spectre.

L'étude du gonflement des hydrogels dans l'eau montre que hydrogel GTiO₂ subit un taux de gonflement trop élevée par à port hydrogel GSOX.

Concernent la charge des matériaux synthétisés ; les résultats montrent que les deux gels ont le même pH_{pzc}.

D'après l'étude expérimentale réalisée dans le but de tester la performance de nos gels préparés pour la dépollution des eaux usées, le gel GTiO₂ a prouvé une meilleure adsorption et dégradation photocatalitique du BM. Ceci est dû à la surface chargée de ce matériau qui a le pouvoir d'éliminer les polluants cationiques. L'étude comparative des gels GTiO₂ et GSOX montre que GTiO₂ a une capacité adsorption et dégradation plus élevées que GSOX.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, ont été examinés par les deux procédé (adsorption / photocatalyse).

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

En fin, les résultats montrent que la photocatalyse donne une meilleur élimination du BM par rapport l'adsorption.

Références bibliographiques

- (1). Caló, e, & khutoryanskiy, v. V. (2015). biomedical applications of hydrogels: a review of patents and commercial products. *European polymer journal*, 65, 252-267.
- (2). Payet l. viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane-relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels 2005.
- (3). Xiao g, su h, tan t, synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-tio₂ composite and its environmental applications. *Journal of hazardous materials*. 2015;283:888-96.
- (4). Salah, nadjat hadj, etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane ,en suspension aqueuse et en lit fixe . . constantine : s.n, 25 juin 2012.
- (5). Imzi sonia zs. élaboration et caractérisation d'un nanocomposites à matrice chitosane(cs): universitéa .mira-bejaia 2018.
- (6). Boufaa n. élaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (sno₂). 2012.
- (7). A.lecloux, catalysis science and technology, edition springer-verlag, berlin, 235, 1981.
- (8). Lopez-ramon m. V. Sf, moreno -castilla c., carasco-marin f. on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, pp. 1215-1221, editor 1999.
- (9). Derbal k. etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane: thesis, universite mentouri de constantine; 2012.
- (10). F.benamra, mémoire de magister, génie chimie; élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidues de l'agriculture. 2014 p 35.
- (11). K.m. Kifuani et al. / *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 12(1): 558-575, 2018.
- (12). Low molecular weight chitosans—preparation by depolymerization with *Aspergillus niger* pectinase, and characterization. *Carbohydrate Research*, 338(12), 1283-1290. Kittur, f. s. Vishu Kumar, a b., & Tharanathan, r. n. (2003).

- (13). Djebar r. etude de la decoloration du (bm) en milieu heterogene et homogene badjimokhtar-annabauniversity universite badji mokhtar-annaba; 2019.
- (14). Souad g, l'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome iii) sur la bentonite: université mohamed khider – biskra 2015.
- (15). Québec mdtd, caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène université laval,2008.
- (16). Kharroubi khaldia nadia, belmehdi fatima el zahraà, traitement d'un polluant organique le bleu méthylène dans l'eau par les nanoparticules, université ibn khaldoun tairt, 2020.
- (17). Wahiba mehfm. elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot: universite abou-bekr belkaid -tlemcen; 2019.
- (18). Soumia my, karima mk. etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes.: universite akli mohand oulhadj – bouira; 2017.
- (19). Mira abdallah1, akram hijazi*1, mostafa hamieh2, mohamad alameh1, joumanatou faily 2, hassan rammall1. étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on eucalyptus. j mater environ sci. 2016.
- (20). Widad mcokmd. eli mination de polluant organique(phénol) par adsorption sur argile naturelle: université echahid hamma lakhdar - el oued; 2018.
- (21). Faouzia mb. elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. : universite ferhat abbas setif-1 ufas(algerie) 2014.
- (22). M.a. Al-ghouti, m. Khraisheh, s.j. Allen, m.n. Ahmad. 2003 « the removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, j. environ. manag. 69, 229–235 ».
- (23). v.k. garg, r. gupta, a.b. yadav, r. kumar. 2003 « dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, bioresour. technol. 89, 121–124 ».
- (24). k. kadirvelu, c. karthika, n. vennilamani, s. pattabhi. 2005 « activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of rhodamine-b from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, chemosphere 60, 1009–1017 »



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable.(1)

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

Notre étude consistait à préparer deux matériaux à base chitosane avec et sans oxyde de titane pour améliorer les propriétés et pour augmenter la capacité d'adsorption des polluants.

- Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX, IR, taux de gonflement et pH_{pzc} .

Les résultats des spectres DRX montrent que le chitosane est une structure semi cristalline. Après la réticulation par STMP le chitosane change sa structure semi cristalline vers la structure cristalline, le pourcentage cristallin est augmenté après fixation des nanoparticules de TiO_2 .

En effet le spectre IR a montré deux nouvelles bandes. Une bande qui est attribuée à $\text{P}=\text{O}$, et la bande est attribuée à $\text{P}-\text{O}$. Ces deux bandes nous confirment la réticulation du chitosane par STMP.

L'étude du gonflement des hydrogels dans l'eau montre que l'hydrogel GTiO_2 subit un taux de gonflement trop élevé par rapport à l'hydrogel GSOX .

Concernant la charge des matériaux synthétisés ; les résultats montrent que les deux gels ont le même pH_{pzc} .

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons évalué la performance des hydrogels fabriqués pour éliminer le BM. En premier lieu, nous avons testé le pouvoir d'élimination du BM par adsorption sur les gels, pour les différents paramètres expérimentaux à savoir : la concentration de l'adsorbat et la quantité de l'adsorbant. Les résultats obtenus nous ont permis de porter des conclusions suivantes :

CONCLUSION GENERALE

- l'étude de l'adsorption de BM par les gels (GTiO₂/ GSOX) est rapide ou l'équilibre est atteint au bout de 5 min.
- les meilleures conditions pour l'élimination de BM sont : une concentration de 500 mg/l de BM et une masse de gel de 0.01 g.

L'étude comparative des deux procédés photocatalyse et adsorption montre que :

- la photocatalyse est une meilleure procédé d'élimination du colorant ou la capacité de dégradation est atteint 2900 mg/g pour le gel GTiO₂ avec une concentration initiale du BM 500 mg/L et une masse de 0,01g du gel.

Références bibliographiques

(1). SANDJAK EDDINE KHALED SAFA BRAHIM, Dégradation du bleu de méthylène par procédé d'oxydation avancée: Utilisation d'oxyde d'étain préparé par voie chimique,07/07/2019, université Ibn khaldoun Tiaret .