



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des Procédés

N° d'enregistrement

/...../...../...../...../.....

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique.

Thème

**L'adsorption du bleu de méthylène et vert de malachite avec
film chitosane/argile biocomposite.**

Soutenue publiquement le 17/06/2021

Par

BENGAID Yamina

Devant le jury composé de:

KHANE Yasmina	MCB	U.GHARDAIA	Encadreur
AOUF Djaber	DOCTEUR	U.OUARGLA	Co-Encadreur
TOUAITI Farid	MCB	U.GHARDAIA	Examineur
RAACHE Imane	MCB	U.GHARDAIA	Examineur

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à mon encadreur **Dr KHANE Yasmina** pour sa gentillesse, bienveillance et sa patience avec laquelle elle a guidé mon travail, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués.*

*Je remercie vivement **Dr AOUF Djaber**, pour nous encadrer du côté pratique et pour sa disponibilité exceptionnelle.*

*Je tiens à remercier également **Dr TOUITI Farid, Dr RAACHE Imane** qu'ils m'ont fait un grand honneur de jurer et examiner mon mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **AMIEUR Abdenacer** directeur Technique LTPS Ghardaïa et à tous mes collègues au Laboratoire des Travaux Publics du Sud pour leur soutien et encouragement. en particulier : **Mr OULAD ABDELLAH M. Mme MEDDAH M, Mr HOUACHE M, Mr BOUCHREAA M.***

A toutes personnes, directement ou indirectement a contribué à la réalisation de ce travail.

YAMINA

Résumé

L'humanité est exposé a un risque qui affectant un composant vital pour son existence qui est la pollution de l'eau causée par le rejet des micropolluants d'origine variable (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...). D'où l'intérêt de développer des procédés qui préservent les sources d'eau de la pollution en traitant la source d'eau polluée.

La présente étude s'inscrit dans le but de tester des matériaux issus du milieu naturel abondant tel que : l'argile et chitosane étant des matériaux naturels afin d'éliminer le bleu de méthylène et le vert de malachite par adsorption, et aussi améliorer la capacité de rétention de l'argile brute.

Notre échantillon de la région d'EL MENIA a été purifiée et utilisé pour la fabrication du film biocomposite chitosane / argile avec la méthode de casting. La capacité d'adsorption des films (chitosane/argile) a été comparée à celui de l'argile purifiée à base de plusieurs paramètres optimaux (concentration initiale du colorant, temps de contact, masse de l'adsorbant et température du milieu) qui permis d'optimiser le processus de purification.

Les résultats de l'étude ont montré que l'adsorption de polluant bleu de méthylène et vert de malachite sur le charbon actif et le biocomposite (chitosane /argile) satisfait le modèle de Freundlich.

Dans les deux cas, les suivis cinétiques sont bien décrits par l'équation de Pseudo-premier-ordre pour le phénol et Pseudo-deuxième-ordre pour la verte malachite avec des bons coefficients de corrélation. Il était ont également montré que l'adsorption du phénol et de verte malachite par le biocomposite (alginate/charbon actif) est le meilleur processus d'adsorption. La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre aux données expérimentales à l'équilibre pour différentes concentrations du colorant. Les résultats indiquent que les membranes de chitosane/argile montrent une très bonne élimination des colorants cationiques

Mots clés: argile purifiée, cinétique d'adsorption, bleu méthylène, vert de malachite

ملخص

تتعرض البشرية لخطر يؤثر على مكون حيوي لوجودها وهو تلوث المياه الناجم عن إطلاق ملوثات دقيقة متفاوتة المنشأ (مبيدات الآفات والأصبغ والفينولات والمعادن الثقيلة ...). ومن هنا الاهتمام بتطوير عمليات تحافظ على مصادر المياه من التلوث بمعالجة مصدر المياه الملوثة.

الدراسة الحالية هي جزء من هدف اختبار المواد من البيئة الطبيعية الوفيرة مثل: الطين والشيتوزان كمواد طبيعية من أجل القضاء على الميثيلين الأزرق والملاكيث الأخضر عن طريق الامتزاز ، وكذلك لتحسين القدرة على الاحتفاظ بالطين الخام. تم تنقية العينة التي حصلنا عليها من منطقة المنبعة واستخدامها في صنع فيلم مركب حيوي من الشيتوزان / الطين باستخدام طريقة الصب. تمت مقارنة قدرة الامتصاص للأغشية (الشيتوزان / الطين) مع تلك الخاصة بالطين المنقى بناءً على عدة معايير مثل (التركيز الأولي للصبغة ، وقت التلامس ، كتلة المادة الماصة ودرجة حرارة الوسط) مما سمح بتحسين عملية التنقية .

أظهرت نتائج الدراسة أن امتزاز الملوث الميثيلين الأزرق و الملاكيث الأخضر على الكربون المنشط والمركب الحيوي (الجينات / الكربون المنشط) يتوافق مع نموذج فروندليش.

في كلتا الحالتين ، يتم وصف عمليات المتابعة الحركية بشكل جيد من خلال معادلة الدرجة الأولى الزائفة للفينول والرتبة الثانية الزائفة للملاكيث الأخضر مع معاملات ارتباط جيدة. كما تبين أن امتزاز الفينول والملاكيث الأخضر بواسطة المركب الحيوي (الجينات / الكربون المنشط) هو أفضل عملية امتزاز ، وأظهرت نمذجة الخواص الحركية أمثالها للنموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة للبيانات التجريبية عند التوازن لتركيزات مختلفة. من الصبغة. تشير النتائج إلى أن أغشية الشيتوزان / الطين أظهرت إزالة جيدة جدًا للأصبغ الموجبة

الكلمات المفتاحية: الطين المنقى ، حركيات الامتزاز ، الميثيلين الأزرق ، الملاكيث الأخضر

Abstract

Humanity is exposed to a risk which affects a component vital for its existence which is the pollution of water caused by the release of micropollutants of varying origin (pesticides, dyes, phenols, heavy metals ...). Hence the interest in developing processes that preserve water sources from pollution by treating the source of polluted water.

The present study is part of the aim of testing materials from the abundant natural environment such as: clay and chitosan being natural materials in order to eliminate methylene blue and malachite green by adsorption, and also improve the holding capacity of the raw clay.

Our sample from the EL MENIA region was purified and used for making the chitosan / clay biocomposite film with the casting method. The adsorption capacity of the films (chitosan / clay) was compared with that of purified clay based on several optimal parameters (initial concentration of the dye, contact time, mass of the adsorbent and temperature of the medium) which allowed to optimize the purification process.

The results of the study showed that the adsorption of pollutant blue methylene and dye (green malachite) on the biocompound chitosan / clay satisfies the Freundlich model.

In both cases, the kinetic follow-ups are well described by the equation of Pseudo-first-order for phenol and Pseudo-second-order for green malachite with good correlation coefficients. It was also shown that the adsorption of phenol and green malachite by the biocomposite (alginate / activated carbon) is the best adsorption process. Modeling of the kinetics revealed its compliance with the pseudo-second order kinetic model to experimental data at equilibrium for different concentrations of the dye. The results indicate that the chitosan / clay membranes show very good removal of cationic dyes

Key words: purified clay, adsorption kinetics, methylene blue, malachite green

LISTE DES ABREVIATIONS

SYMBOLES LATINS

Q : Quantité adsorbé (mmol/g)

C₀ : Concentration initiale en colorant à t = 0 en (mol/l)

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

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

I₀ : l'intensité de la lumière incidente ;

I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

l : la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm)

C : la concentration des espèces absorbantes

K : une constante caractéristique de l'échantillon

ABRÉVIATIONS

CS : Chitozane

VM : Vert malachite

BM : Bleu de méthylène

US EPA : L'Agence de Protection Environnementale des États-Unis

pH_{PZC} : pH au point de charge zéro)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : LES DIFFERENCES PRINCIPALES ENTRE PHYSIOSORPTION ET CHIMISORPTION [8].....	12
Tableau 2 : caractéristique du Bleu de Méthylène	41
Tableau 3: Caractéristique du vert du malachite.....	41
Tableau 4.: Quelques paramètres de l'argile.....	48
Tableau 5 : Détermination des paramètres de modèle d'adsorption Pseudo-deuxième-ordre de bleu de méthylène avec a) argile purifiée b) argile/chitosane.....	54
Tableau 6 : Détermination des paramètres de modèle d'adsorption Pseudo-deuxième-ordre de Vert de malachite avec a) argile purifiée b) argile/chitosane.....	55

LISTE DES FIGURES

Figure 1: récapitulatif d'une eau usée	3
Figure 2 : a) colorant de bleu de méthylène b) structure chimique du bleu de méthylène.....	8
Figure 3 :a) vert de malachite b) structure chimique du vert de malachite	8
Figure 4 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide /liquide [27].....	11
Figure 5 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant [7].....	13
Figure 6 : Les constituants de l'argile [5].	21
Figure 7 : Structure de l'Argile.	21
Figure 8 : le processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacées	24
Figure 9 : structure chimique de la chitine(a) et du chitosane (b) [51]	25
Figure 10 : Argile brut	30
Figure 11 : Localisation de l'argile naturelle échantillonnée	31
Figure 12 : Tamisage.....	32
Figure 13 : purification de l'argile	32
Figure 14 : Organigramme de la purification de la Bentonite Brut	33
Figure 15 : membrane de chitosane/argile	34
Figure 16 : structure moléculaire de Bleu de Méthylène	40
Figure 17 : structure moléculaire du vert malachite	41
Figure 18: les solutions de bleu de méthylène et vert malachite.....	42
Figure 19: Courbe de balayage de BM et VM	43
Figure 20: Courbe d'étalonnage de BM et VM.....	43
Figure 21 : Spectrophotomètre UV visible de type Thermo Fisher Scientific (Uviline9400C)	44
Figure 22 : montage de l'adsorption	45
Figure 23 : Le point de charge zéro (pH pzc) d'argile, chitozane et chitosane/argile.....	49
Figure 24: Evolution du rendement d'adsorption de BM en fonction de la taille des particules de la l'argile brute et purifiée.....	50
Figure 25: Evolution du rendement d'adsorption de VM en fonction de la taille des particules de la l'argile brute et purifiée.....	51
Figure 26 : Variation du rendement d'adsorption de en fonction de la masse des adsorbants (argile purifiée et argile/chitozane).....	51
Figure 27 : Effet de temps de contact sur l'adsorption du BM à différentes concentrations avec A) argile purifié B) argile/chitozane	52
Figure 28 : Effet de la concentration initiale du BM et VM sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant avec argile purifiée et argile/chitozane.....	53

Table des matières

Remerciements

Résumé

المخلص

Abstract

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
I .CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I .1GENERALITE SUR LA POLLUTION :.....	3
I .1.1 La pollution de l'eau :.....	3
I .1.2 Définition :	3
I .2. LES SOURCES DE POLLUTION DE L'EAU :.....	4
I. 3. POLLUTION DE L'EAU AVEC BLEU DE METHYLENE ET VERT DE MALACHITE.....	4
I. 3.1. Les Colorants.....	4
I. 3.2.Classification des colorants [9]:.....	5
I. 3.2.1.Selon leur origine	5
I. 3.2.2.Classification chimique	5
I. 3.2.3.Classification tinctoriale :.....	6
I. 3.3. Le bleu de méthylène :.....	7
I. 3.3. 1. Définition :	7
I. 3.4. Vert de malachite.....	8
I.4. LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX	8
I.4.1. Les différentes méthodes de traitement [12].....	9
I.4.2.Adsorption des polluants par les biomatériaux.....	10
I.4.2.1.Généralités sur l'adsorption :	10
I.4.2.2.Définition d'adsorption :	10
I.4.2.3. Types d'adsorption :	11
I.4.2.4.Description du mécanisme d'adsorption.....	13
I.4.2.4.1.Isothermes d'adsorption	14

I.4.2.4.2. Classification des isothermes selon (Brunauer et al)	14
a) Le modèle de Langmuir	15
b) Le Modèle de Freundlich	15
c) Le Modèle de Temkin	16
I.4.2.5. Les modèles cinétiques d'adsorption	16
I.4.2.6. Principaux Paramètres influençant le phénomène de l'adsorption	17
I.4.3. Généralité sur les adsorbants :	18
I.4.3.1 Définition :	18
I.4.3.2. Les Type d'adsorbants :	18
I.4.3.2.1 Charbons actifs	18
I.4.3.2.2. Adsorbants minéraux	18
I.4.3.3. Critères de choix d'adsorbants industriels.....	19
I.4.3. 4. Elimination des polluants par adsorption sur des supports naturels	20
I.4.3. 4.1. L'argile	20
I.4.3. 4.2. Film biocomposite chitozane/argile	23
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	29
INTRODUCTION	29
II.1. MATERIELS ET REACTIFS.....	29
II.1.1.Appareillage :	29
II.1.2.Produits utilisés:	29
II.2. PREPARATION DE MATERIAU ADSORBANT	30
II.2.1.Préparation de l'argile :	30
II.2.1.1. Purification de l'argile:	31
II.2.1.2.Préparation de membrane argile/chitozane	34
II.2.2.Analyse physico-chimique de l'argile brute.....	35
II. 2.2.1. Détermination de la teneur en eau.....	35
II.2.2.2. Indice de gonflement (IG).....	35
II.2.2.3. Détermination du taux de matière organique NORME BS 1377 – Test 08 (Version 1975)	35
II.2.2.4. Mesure du pH (méthode electrométrique)	36
II.2.2.5. Détermination des chlorures NORME BS BOWLY (Version 1979).....	37
II.2.2.6. Détermination du taux de carbonate d'un sol NORME NFP 15-461 (Version Mai 1964).....	37
III.2.2.7. Détermination de sulfate.....	38
II.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL D' ADSORPTION DE COLORANT CATIONIQUE	39
II.3. 1. Détermination du pH PZC (pH au point de charge zéro) des adsorbants:	39
II.3. 2. Préparation de L'adsorbat :	40
III.3. 2. 1. Procédure de dosage de Bleu de méthylène et vert malachite	42
III.3. 3. Etude de la cinétique d'adsorption du colorant BM et VM sur l'argile brute et films chitozane/argile....	44
III.3.4. Optimisation des paramètres de l'adsorption du BM.....	45

III.3.4.1. Effet de la taille des particules de l'argile:	45
III.3.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant :	46
III.3.5. Détermination expérimentale de cinétiques et de l'isotherme d'adsorption	46
III.3.6. Etude de l'adsorption du BM et du VM sur les membranes	46
III. RESULTATS ET DISCUSSION	48
III.1. INTRODUCTION	48
III.2. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ARGILE UTILISEE	48
III.3. LE PH_{PZC} (PH AU POINT DE CHARGE ZERO)	49
III.4. L'EFFET DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	50
III.4. 1. Effet de la taille des particules :	50
III.4. 2. Effet de la masse de l'adsorbant :	51
III.4. 3. Effet de temps de contact	52
III.4. 4. Effet de la concentration initiale en colorant	53
III.5. ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU BM ET VM AVEC L'ARGILE PURIFIEE ET FILM (CHITOSANE/ARGILE)	54
Si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées de, nous constatons que l'équation de Pseudo-premier-ordre adaptent cinétiquement aux résultats expérimentaux d'adsorption.	56
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	61
<i>LES ANNEXES</i>	57

Introduction Générale

Introduction Générale

La vie des être humaines dépend de l'eau, après l'avoir utilisé elle ne restera pas la même car l'homme rejette une partie dans l'environnement, c'est ce que l'on appelle l'eau usée.

Cette dernière contient différents polluants. Cela est devenue un problème commun pour la plupart des pays, la présence de certains produits chimiques d'origine organique (détergents, diluants, colorants, des huiles, engrais, pesticides, des produits Pharmaceutiques, ...) ou bien des métaux lourds (Cuivre, plomb, Magnésium, Mercure, ..) qui a des effets toxiques sur la santé humaine et le milieu récepteur [1].

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. En plus, plusieurs colorants sont toxiques et causent la destruction directe de plusieurs communautés aquatiques. Quelques colorants sont à l'origine des maladies allergiques, irritation de la peau et même peuvent être des causes essentielles de cancer. 10 000 colorants existent avec diverses structures chimiques classées comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant [2] Parmi les quel on a le bleu de méthylène qui est utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie et du papier et le vert de malachite qui est un agent antifongique dont l'utilisation est approuvée pour le poisson en aquarium . Ces deux sont des colorants cationiques [3, 4].

Plusieurs études en étaient réalisées pour traiter les eaux que soit par techniques physiques, chimiques ou biologiques, afin de les purifier pour les réutiliser dans le milieu naturel ou rendre potable, parmi ces procédés l'adsorption. Cette dernière est l'une des méthodes naturelles les plus simples, elle permet d'éliminer les polluants à l'aide d'utilisation des adsorbants naturelle.

Les matériaux d'origine biologique comme les bio-polymères tel que chitosane et les minéraux comme les argiles apparaissent porteurs de solutions quant au choix d'adsorbants abondants, efficaces, économique et régénérables et moins polluants [2].

De nombreux travaux scientifiques récents relatifs à la purification des eaux usées par ultrafiltration membranaire sur ces nouveaux supports solides appelés biocomposites rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse, de caractérisation et d'application. Le chitosane est considéré comme un matériau extrêmement prometteur avec

Introduction Générale

certaines propriétés souhaitables telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et le non toxicité. Il a également un coût raisonnable. En outre, il représente des propriétés antifongiques significatives et des activités antimicrobiennes contre divers groupes de micro-organismes. Il est bien connu que le CS a été utilisé dans la production de ressources renouvelables sous forme de film. La chitine et le chitosane présentent un intérêt commercial en raison de leur pourcentage élevé d'azote (6,89%) par rapport à la cellulose synthétiquement substituée (1,25%).

L'objectif de cette étude présente deux aspects environnementaux. D'une part, éliminer un colorant cationique (bleu de méthylène / vert de malachite) par la méthode de l'adsorption avec l'argile qu'on a purifié afin d'améliorer les propriétés de surfaces et d'autre part, valoriser un matériau local très abondant. Ensuite, elle est utilisée comme adsorbant naturelle à faible couts pour éliminer deux colorants. En plus, nous avons fabriqué des films par mélanger l'argile avec le chitosane issus du milieu naturel, afin améliorer leur capacité de rétention. Ainsi nous allons étudier les effets des différents paramètres pour optimiser le procédé tels que concentration initiale du polluant, Temps de contact....

Le compte rendu de ce travail sera présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre entame les rappels bibliographiques concernant : l'eau, la pollution, méthode de purification et adsorption des colorants avec l'argile et biocomposite Argile/chitosane.

Le deuxième chapitre présente la stratégie du travail et les protocoles expérimentaux.

Pour finaliser cette étude, dans le troisième chapitre, les résultats expérimentaux de nos études seront présentés et discutés. Enfin, la conclusion de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I .Chapitre I: Etude bibliographique

I .1Généralité sur la pollution :

Pollution, également appelée pollution environnementale, l'ajout de toute substance (solide, liquide ou gazeux) ou de toute forme d'énergie (telle que la chaleur, le son ou la radioactivité) à l'environnement à un rythme plus rapide qu'il ne peut être dispersé, dilué, décomposés, recyclés ou stockés sous une forme inoffensive. Les principaux types de pollution, généralement classés par environnement, sont la pollution de l'air, la pollution de l'eau et la pollution des sols. [5]

I .1.1 La pollution de l'eau :

La pollution de l'eau est la contamination des plans d'eau (comme les océans, les mers, les lacs, les rivières, les aquifères et les eaux souterraines) généralement due aux activités humaines. La pollution de l'eau est tout changement dans les propriétés physiques, chimiques ou biologiques de l'eau qui aura une conséquence néfaste sur tout organisme vivant.[6]

I .1.2 Définition :

La pollution de l'eau est la description des eaux dites usées ou résiduaire urbaine dont la cause principale est l'activité de l'homme (maison, industries,...), en générale par des mélanges des polluants physiques, chimiques ou biologiques peu dégradables [7] .Comme la figure ci-dessous :



Figure 1: récapitulatif d'une eau usée

I.2. Les sources de pollution de l'eau :

Quatre (04) types d'eaux usées peuvent être distingués en prenant en considération la qualité et l'origine des matériaux polluants [6]:

a) Les eaux usées domestiques :

Les eaux dégagées après les différentes tâches ménagères et le quotidien domestique qui contient des déchets organiques comme les graisses et des produits chimiques comme les détergents.

b) Les eaux usées industrielles :

Les eaux usées industrielles contiennent des composants chimiques et des métaux lourds contrairement aux eaux usées domestiques, les polluants existant dans ces eaux varient d'une industrie à l'autre par exemple dans l'industrie agroalimentaire les polluants sont des graisses.

c) Les eaux agricoles :

Les engrais et les pesticides sont principalement les polluants des eaux venant de l'agriculture

d) Les eaux pluviales :

Le chemin des gouttelettes d'eau de pluie les met en contact avec divers polluants que soit en atmosphère ou sol avec toutes ces impuretés et déchets.

I.3. Pollution de l'eau avec bleu de méthylène et vert de malachite

Le développement accéléré de l'industrie a généré depuis des décennies des rejets de plus en plus importants. Leur accumulation est préjudiciable à l'environnement : elle conduit à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Les colorants synthétiques sont l'une des principales sources de pollution dans l'eau. Parmi les colorants textiles 15% sont des colorants azoïques. Parmi eux, le vert Malachite et bleu de méthylène sont utilisés dans divers domaines de la santé, de l'alimentation et du textile [8].

I.3.1. Les Colorants

L'homme utilise les colorants depuis de nombreux siècles. En ancienne Égypte, on utilisait des colorants sur la céramique et dans l'art mural, cette dernière était des extraits des végétaux

ou d'animaux. Vers les années 1950 les colorants synthétiques commence à apparaitre et devient une matière de base dans l'industrie des textiles, pharmaceutiques etc ...[9]

I. 3.2. Classification des colorants [9]:

I. 3.2.1. Selon leur origine

Les colorants peuvent être classés en deux groupes par rapport à leurs origines :

Colorant naturelles : ce sont des extraits de plantes ou des animaux.

Colorant artificiel : fabriquer par l'homme avec la présence d'une toxicité.

I. 3.2.2. Classification chimique

Comme On peut les classer chimiquement : par rapport au groupe chimique dont il appartient et leurs molécules, ce qui conduit à distinguer les principales familles suivantes:

- *Les colorants azoïques:*

Les colorants azoïques sont des composés chimiques dans les qu'elle le groupement azoïques (-N=N-) relie deux noyaux benzéniques. Ce type est le plus utilisable avec une production mondiale de 50% ou plus.

- *Les colorants anthraquinoniques:*

La formule des colorants anthraquinoniques sont des dérivées de l'anthracène, ces colorants sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose, sa formule chimique " $C_{14}HO_2$ ", ils ne sont pas permit en production alimentaire depuis les années 1970 .

- *Les colorants indigoïdes:*

Les colorants indigoïdes prennent son nom du terme l'indigo, avec une formule chimique " $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ", sont utiliser dans la fabrication des textiles exactement les jeans.

- *Les colorants triphénylméthanes:*

Les colorants triphénylméthanes possédant trois cycles phényle liés à un carbone central, leurs formule chimique est " $C_{19}H_{16}$ " ils sont utilisés dans les industries textiles et papetières .

- *Les colorants xanthènes*

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine Halogénée, sa formule chimique " $C_{13}H_{10}O$ " , ils sont applicable dans les industries alimentaires, textiles et cosmétiques,

- Les phtalocyanines

La particularité de cette colorant qu'il possède un atome métallique centrale ce qui le rend un composé complexe

- Les colorants nitrés et nitrosés:

Les colorants nitrés et nitrosés présente le groupe nitro ($-NO_2$) et placer dans la position ortho avec un groupe hydroxyle ou aminés.

I. 3.2.3. Classification tinctoriale :

- Les colorants acides ou anioniques:

Ces colorants sont Solubles dans l'eau pour cause avoir un groupement sulfonates ou carboxylates, ils sont utilisé en coloration des fibres animales et des fibres acryliques modifiées dans un bain d'acide.

- Les colorants basiques ou cationiques:

Le nom "colorant basique" c'est comment en appeler les colorants cationique, ayant une bonne solubilité dans l'eau, ils sont utilisés dans la coloration de coton, la laine.

- Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés, appelés aussi colorants au naphtol. Ces colorants sont formés directement dans les fibres, ils sont utilisés sur les fibres cellulosiques et les autres fibres.

- Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve, sont des composés insolubles dans l'eau, transformés par réduction alcaline en leucodérivés .leurs résistance aux agents de dégradation (rayons solaire, lavage) est leurs qualité . Ils sont utilisés sur la laine, le coton et fibres cellulosiques.

- Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores principalement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Il y a une relation entre leurs appellation et la

présence de la fonction chimique réactive de type vinylsulfone ou triazinique qui permettent la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Aussi solubles dans l'eau, ils entrent dans la coloration du coton, Polyamideks et la laine.

- Les colorants directs :

Les colorants directs ou colorants substantifs, peuvent former les charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils permettent de teindre directement les fibres d'origines.

- Les colorants à mordants :

C'est l'application des colorants sur un mordant, ce dernier peut être un sel métallique (des métaux comme : Cuivre, Nickel, Fer, Aluminium,..). Cette méthode est appelée Mordançage, ses applications dans l'industrie textile et du bois.

- Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés ou plastosolubles sous forme de fine poudre dispersés dans le bain de teinture le font très peu solubles dans l'eau, ils ont besoin de température élevée lors de la teinture. Ces colorants sont utilisés dans la coloration des fibres artificielles surtout le polyester.

I. 3.3. Le bleu de méthylène :

I. 3.3. 1. Définition :

Le bleu de méthylène appelé aussi chlorure de méthylthioninium, est un composé organique de formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$, généralement c'est un solide cristallisé, inodore et soluble dans l'eau. Il est sous forme d'une poudre vert foncé à son état pur. Le bleu de méthylène est utilisé comme un colorant dans des différentes industries et en biologie, par exemple pour colorer des bactéries pour mieux les voir, Il est également utilisé comme agent adjuvant lors de procédures chirurgicales. Cependant, au cours de la dernière décennie, des données de la littérature scientifique ont évoqué un risque de toxicité sérotoninergique lorsque le BM, sans égard pour l'indication thérapeutique, est employé chez des patients prenant des inhibiteurs de recapture de la sérotonine (IRS). Cette revue systématique présentera tout d'abord une brève description des différentes doses thérapeutiques du BM ainsi que de la toxicité sérotoninergique avant de procéder à une analyse approfondie de l'interaction entre le BM et les IRS.

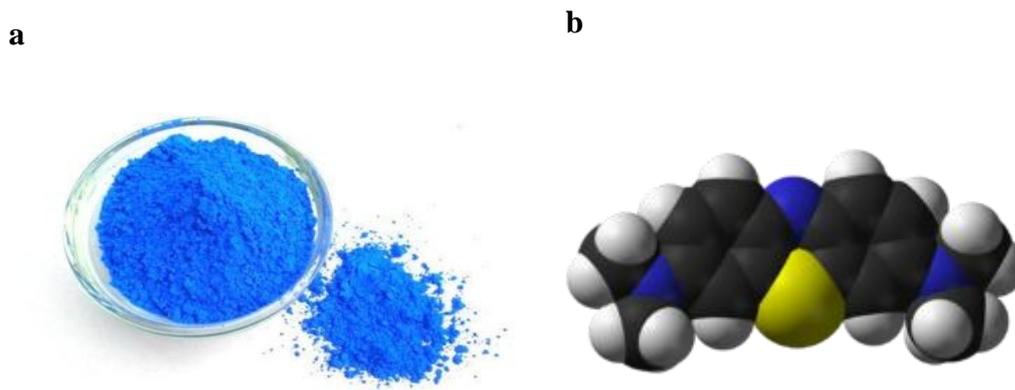


Figure 2 : a) colorant de bleu de méthylène b) structure chimique du bleu de méthylène

I. 3.4. Vert de malachite

Le Vert Malachite (VM) est un agent antifongique destiné à être utilisé chez les poissons d'aquarium.... D'autre part, l'essentiel de l'érosion des poissons destinés à la consommation humaine..... Le VM est interdit dans les œufs de poissons, les poissons et coquillages dans certains pays pour le traitement des infections fongiques et parasitaires externes. C'est un fongicide efficace, en particulier comme désinfectant général dans les écloséries. Le VM est également utilisé comme colorant industriel dans certaines applications, notamment la pâte à papier, le papier et les textiles [10]

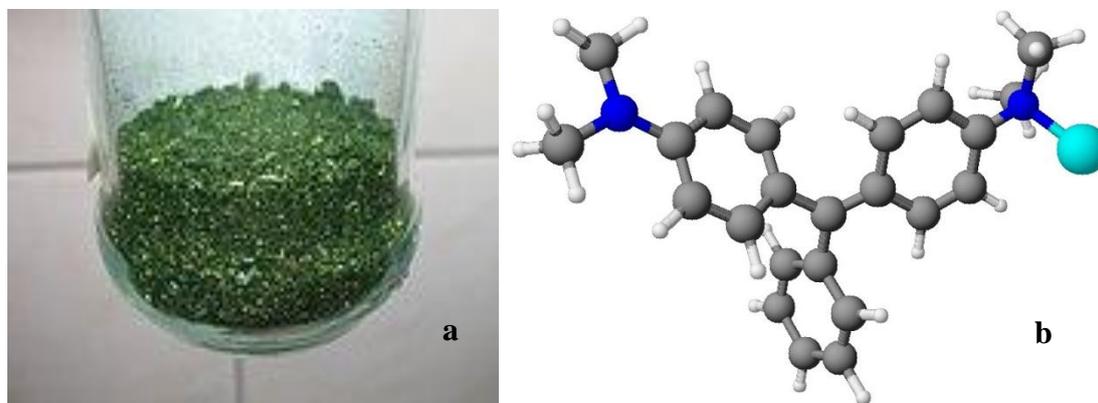


Figure 3 :a) vert de malachite b) structure chimique du vert de malachite

I.4. Les procédés de traitement des eaux

Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles: adsorption, oxydation et filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la contamination qui sera discutée, mais l'adsorption est une technique couramment utilisée [11].

I.4.1. Les différentes méthodes de traitement [12]

1. Biologique [13] :

-Traitement Aérobic : générer des effluents de très bonne qualité, étaient auparavant la solution appliquée à la plupart des types d'eaux usées industrielles [14].

-Traitement Anaérobic : l'élimination des composés organiques biodégradables. Il est particulièrement adapté pour les déchets organiques et les flux d'eaux usées fortement chargés en contaminants organiques [14]

2. Chimique :

• Oxydation (oxygène , ozone, oxydation tels que NaOCl , H₂O₂) pour la désinfection avant usage domestique ou industriel pour éviter tout risque de contamination bactériologique [15];

Réduction (Na₂SO₄) : La réduction concerne principalement le chrome hexavalent, qui ne précipite pas dans cet état d'oxydation. Nous le changeons donc en état d'oxydation 3 (Cr⁺³). On utilise généralement du bisulfite de sodium (hydrogénosulfite de sodium NaHSO₃) [16].

• Méthode compléximétrique : est une forme de titrage dans laquelle on transforme un ion libre en complexe coloré. [17]

• Résine échangeuse d'ions : Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total de charges existant dans ce liquide avant l'échange. [16].

3. Physique :

• Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) :

Les procédés de coagulation et de floculation facilitent l'élimination des Matières en suspension et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floc dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation, flottation et/ou filtration [18] [19]

Osmose inversée, filtration : la filtration est un procédé de séparation dans lequel on fait percoler un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux (filtre) qui idéalement retient les particules solides et laisse passer le liquide (filtrat) [20-23].

• Incinération est une technique de transformation par l'action du feu.

• Adsorption : L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière

plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

I.4.2.Adsorption des polluants par les biomatériaux

Les colorants industriels sont les principales sources de la pollution des eaux, ces colorants affectent négativement sur les êtres vivants.

Dans des différentes industries comme l'industrie textile, papeterie, plastique, agroalimentaire..., sont consommer l'eau par des grandes quantités et utiliser les colorants organiques pour la coloration des produits. La Pollution des eaux engendrée par les colorants c'est l'augmentation de la quantité des colorants dans l'eau rend 'il inutilisable (pour utilisations domestiques, industrielles, agricoles...) [4].

Les constituants organiques qu'il contient dans les colorants sont indésirables, toxiques et possible cancérigènes.

I.4.2.1.Généralités sur l'adsorption :

La technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Les applications industrielles typiques sont :

- la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène) ;
- la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple) ;
- les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (pesticides, solvants chlorés, composés soufrés, odeurs, COV, métaux lourds...);
- le séchage, la production de médicaments, etc.

I.4.2.2.Définition d'adsorption :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide

comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [24].

En définition de l'adsorption ces le transfert de polluants de la phase liquide vers la phase solide, il y'a plusieurs adsorbant en nature(charbon , écore et farine de bois et l'argile)

I.4.2.3. Types d'adsorption :

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. L'adsorption est l'attachement de molécules de soluté (présentes en phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par Van der Waals ou des liaisons de type chimique selon différents processus plus ou moins denses [25].

Ces surfaces sont toujours atteintes par diffusion moléculaire dans les pores et peuvent constituer une limite quantitative d'absorption. Cela signifie dans tous les cas qu'il y a une plus grande attraction pour la solution par les surfaces, avec les énergies mises en jeu, qui sont très variables selon la nature de ces interactions [26].

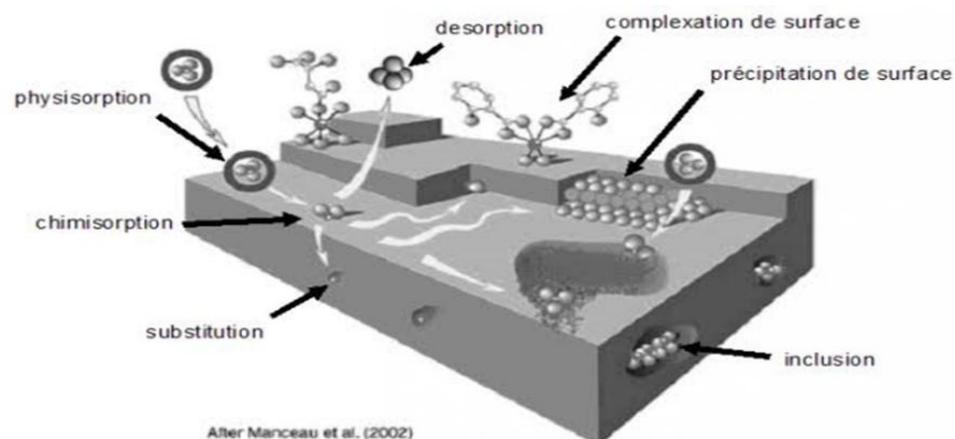


Figure 4 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide /liquide [27]

On distingue deux de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. [28]

a) La chimisorption (adsorption chimique):

processus résulte d'une réaction chimique avec formation d'une ou plusieurs liaisons covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il nécessite une température élevée (énergie élevée supérieur à 40 KJ/ mol). La chimisorption crée une monocouche alors elle est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. [29-30]

b) La physisorption (adsorption physique) :

Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals (forces intermoléculaires d'attraction) qui sont des liaisons faibles et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire, peut-être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [31-32].

Tableau 1 : LES DIFFERENCES PRINCIPALES ENTRE PHYSIOSORPTION ET CHIMISORPTION [8]

Critère De Comparaison	Physisorption	Chimisorption
Nature des interactions	Liaisons faibles de Van Der Waal	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption $ \Delta H_{ads} $	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Activation du processus	Processus non activé	Processus activé
Cinétique du processus	Spontanée	Appréciable
Réversibilité	Complètement réversible	Souvent irréversible
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Distance d'équilibre Mol-Surface	4 à 6 Å	<3 Å
Nombre de couches adsorbées	Mono- ou polymoléculaire	Monomoléculaire

Température du processus	Basse température	Température élevée
--------------------------	-------------------	--------------------

I.4.2.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est connue comme une liaison entre les molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) et la surface d'un solide (adsorbant), ce type de liaison est chimique ou van Der Waals [33]

Tous les solides qui ont une structure microporeuse en peut les classer comme un adsorbant. Les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux sont les suivants: charbon Actif, gel de silice, argile, tamis moléculaire³⁶ et alumine [34]

Le procédé de l'adsorption c'est l'un des transferts de matières qui se fait entre le gaz ou liquide (fluide) et le solide (adsorbant), il y a plusieurs étapes qui entrent dans le mécanisme de ce processus. Le transfert de matière est le déplacement de fluide (adsorbat) vers la surface solide (adsorbant). En passant par les étapes ci-dessous [7] :

- Diffusion de l'adsorbat vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des granules (diffusion extragranulaire de la matière).
- Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des granules vers les sites actifs (diffusion intragranulaire).
- Une molécule est considérée comme un élément immobile Lorsque le colorant d'adsorption est connecté aux sites actifs.

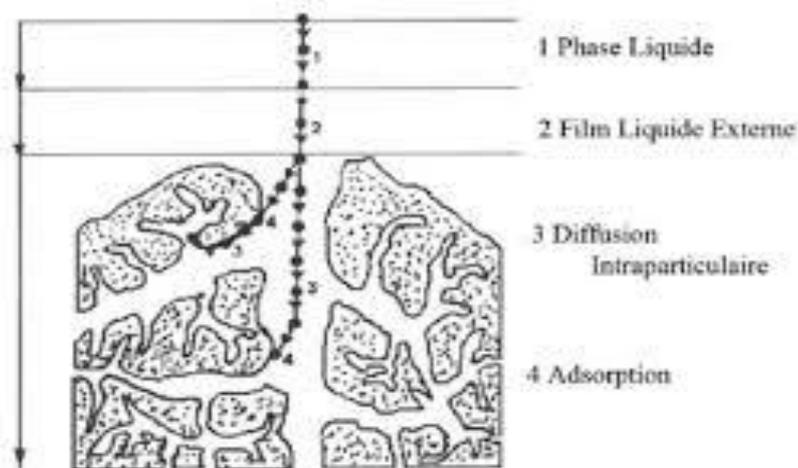


Figure 5 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [7]

I.4.2.4.1. Isothermes d'adsorption

Equation caractéristique décrivant le phénomène d'adsorption depuis la phase gazeuse est la quantité d'adsorbat capturée par la surface de l'adsorbant en fonction de la pression d'adsorbat [35].

Si l'adsorbat est une molécule en solution dans un solvant, l'équation caractéristique devient :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où :

- q_e est la quantité d'espèce adsorbée par masse de charbon actif ((mg). g⁻¹).
- C_e est la concentration résiduelle de l'espèce en solution à l'équilibre ((mg). L⁻¹).
- C_0 est la concentration initiale de l'espèce en solution ((mg). L⁻¹).
- V est le volume de solution introduit au départ (L).
- m_{CA} est la masse initiale de charbon actif (g).

Les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles en quatre groupes principaux:

- type S : correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules ;
- type L : forme correspondant à l'isotherme de Langmuir ;
- type H : correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration est faible ;
- type C : correspond à un isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption [36].

I.4.2.4.2. Classification des isothermes selon (Brunauer et al)

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration d'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [18]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et

Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. En revanche, celui du BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches [37].

a) Le modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

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

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

K_L est une constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus K_L est élevée plus l'affinité est forte.

q_{max} est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (mg/g), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (2) donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (3)$$

b) Le Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été introduite en (1926). Il est basé sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'absorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Il se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot c_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (4)$$

- K_F et n : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation (4) donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (5)$$

c) Le Modèle de Temkin

L'isotherme Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de couverture diminue linéairement avec la couverture en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'isotherme Temkin est exprimé par la formule :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \cdot \ln(K_t \cdot C_e) \quad (6)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (7)$$

Avec $B_1 = RT/b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t ($L \cdot g^{-1}$), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [38].

I.4.2.5. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière vers l'interface liquide-solide où se trouvent toutes les résistances de transfert.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont les suivants :

a) Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement. L'intégration de l'équation (8) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_2 t \quad (9)$$

b) Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression aussi très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre [39]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Avec k_2 , la constante de vitesse pour la cinétique du second ordre [$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$], q_t et q_e les capacités d'adsorption au temps t [$\text{mg adsorbat} / \text{g adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement. L'intégration de l'équation (10) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} \quad (11)$$

I.4.2.6. Principaux Paramètres influençant le phénomène de l'adsorption

Il y a des paramètres et des facteurs qui sont influencent sur le processus d'adsorption les mentionnés ci-dessous:

a) L'adsorbat [7] :

- ✓ La taille moléculaire de l'adsorbat.
- ✓ Sa solubilité.
- ✓ Sa polarité.

b) L'adsorbant [7]:

- ✓ La nature des groupements fonctionnels de surface.
- ✓ La nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant affecte sur la texture.

c) Les conditions opératoires [7]:

- ✓ Température du mélange (adsorbant+ adsorbat).
- ✓ La concentration en adsorbat et en adsorbant.
- ✓ PH.
- ✓ Vitesse d'agitation.
- ✓ Forces ioniques.
- ✓ Temps de contact adsorbat-adsorbant.

I.4.3. Généralité sur les adsorbants :

I.4.3.1 Définition :

L'adsorption est connue comme une liaison entre les molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) et la surface d'un solide (adsorbant), ce type de liaison est chimique ou van Der Waals [7].

Tous les solides qui ont une structure microporeuse en peut les classer comme un adsorbant. Les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux sont les suivants: charbon Actif, gel de silice, argile, tamis moléculaire³⁶ et alumine [9].

I.4.3.2. Les Type d'adsorbants :

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont :

I.4.3.2.1 Charbons actifs

Le charbon actif est préparé par pyrolyse d'une substance contenant du carbone, charbon de bois ou matière végétale, le charbon de bois est oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une petite structure poreuse (microporeuse) [40].

I.4.3.2.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

a. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels qui revitalisent pour obtenir d'excellentes propriétés adsorbantes.

b. La zéolithe

La zéolithe est un matériau adsorbant à structure cristalline tridimensionnelle de silicate d'aluminium constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule universelle $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 types de zéolithes, différant par la valeur n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse constituée de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés adsorbantes et se trouvent sous forme de poudre, granulaire ou extrudé. La surface marquée ne dépasse pas $900 \text{ m}^2 / \text{g}$, mais elle montre une bonne sélectivité [41].

c. L'alumine activée

L'aluminate activé est obtenu par analyse thermique clignotante du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui donne un produit de formule approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$, Et la structure poreuse résultant du départ des molécules d'eau [42].

d. Le gel de silice

La préparation du gel de silice se fait par $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, et obtenue par acidification de silicate de sodium, ou à partir d'une solution de silice. Les groupes Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène [43].

e. Adsorbants à base de polymère

La majorité de ces produits sont en cours de développement et vous possédez actuellement très spécifique et peu d'applications. Le plus utilisé est le copolymère de Styrène et divinylbenzène [44].

I.4.3.3. Critères de choix d'adsorbants industriels

Il y a des paramètres et des facteurs qui sont influencent sur le processus d'adsorption les mentionnés ci-dessous:

a) L'adsorbat [7] :

- La taille moléculaire de l'adsorbat.
- La solubilité.
- a polarité.

b) L'adsorbant [7]:

- La nature des groupements fonctionnels de surface.
- La nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant affecte sur la texture.

c) Les conditions opératoires [7]:

- Température du mélange (adsorbant+ adsorbat).
- La concentration en adsorbat et en adsorbant.
- pH.
- Vitesse d'agitation.
- Forces ioniques.
- Temps de contact adsorbat-adsorbant.

I.4.3. 4. Elimination des polluants par adsorption sur des supports naturels

Les eaux usagées de l'industrie de colorants et de textile sont traitées par des différentes techniques d'élimination dans les pays développés tel que L'adsorption

La technique d'élimination par adsorption dépend l'adsorption sélective (soit cinétique soit thermodynamique) des différents composants liquides ou gazeux par des adsorbants a l'aide des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées (les polluants) [7].

I.4.3. 4.1. L'argile

Le terme argile est plus recent, son origine est le mot grec argilos dérivé d'Aargos qui signifié blanc. La définition des argiles est vaste qui désigne « de la terre grasse, modelable », est préférable de parler de famille de roche, On peut dire que l'argile est composée de « feuillets ». Le nombre de feuillets empilés pour faire un cristal d'argile est très variable et peut aller de un à plusieurs dizaines.

a) Définition de l'argile:

L'argile ou appelé aussi Terre glaise, est une matière naturelle première, résultant de la décomposition des roches mères [11], Ils sont utilisés depuis les civilisations anciennes dans divers domaines.

L'argile contient des quantités essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (k) et souvent de quantités non négligeables de (fer), magnésium (Mg) [7].

Leurs propriétés viennent de leur porosité, de leur surface spécifique et de leur capacité d'échange cationique élevée.

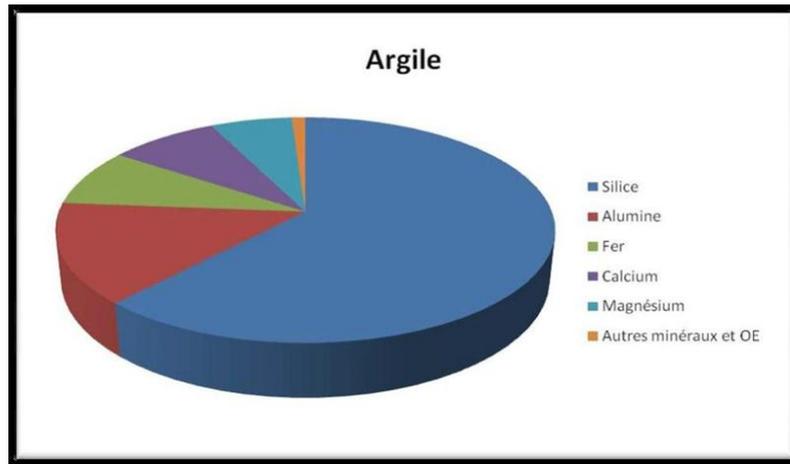


Figure 6 : Les constituants de l'argile [5].

Structure d'argile [10] :

Les argiles ont une structure complexe, à cause de :

- Les couches d'éléments
- Les feuillets élémentaires
- Particules élémentaires
- Cristallite ou tactoïde

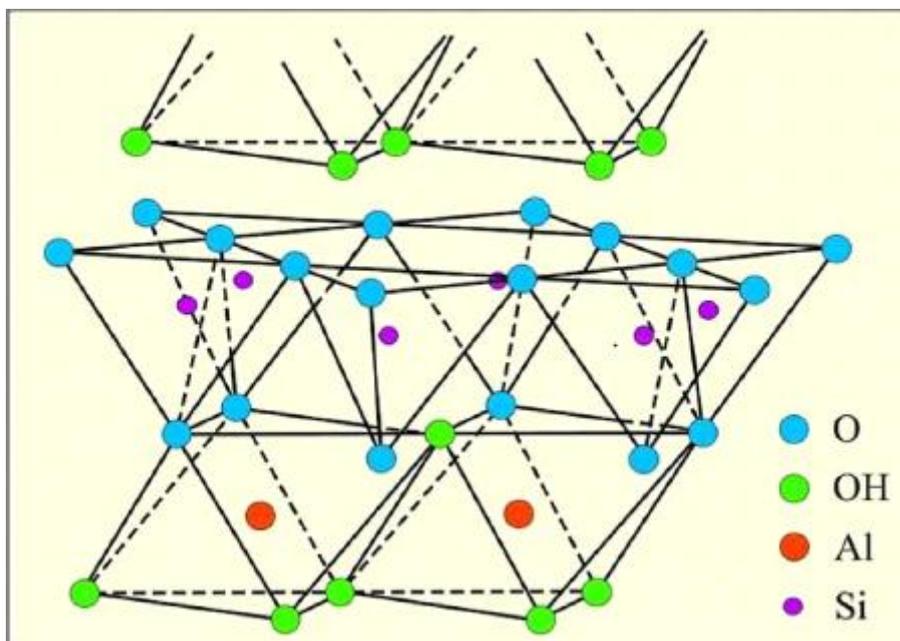


Figure 7 : Structure de l'Argile.

b) Classification des argiles [8,10] :

Il y a différentes classifications des argiles, On distingue quatre classements:

➤ Minéraux de type 1:1

Le feuillet à une épaisseur de 7 Å, il est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Les principaux représentants de cette famille sont les Kaolinites ($(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$) et Halloysites

➤ Minéraux de type 2 : 1

Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche Octaédrique alumineuse, son épaisseur est d'environ 10 Å. A ce type correspond les groupes du talc, des vermiculites, des smectites, et des micas.

➤ Minéraux de type 2 : 1 : 1

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques Interfoliaires. Il a une épaisseur de 14 Å, A ce type correspond le groupe du chlorite.

➤ Minéraux Interstratifiés

Dans ce type L'épaisseur du feuillet est échangeable.

c) Les Propriétés d'argile:

- La surface spécifique:

La surface spécifique des argiles indique comme une surface totale par unité de masse du l'adsorbant (exprimée en m^2/g), abordable aux molécules et aux atomes. Conventionnellement son évaluation est basée sur des mesures de la quantité de substance adsorbée par le matériau [8].

- La capacité d'échange cationique [8]:

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations extérieurs

Qu'il est probablement remplacé aux cations échangeables de 100g d'argile, elle est généralement exprimée en milliéquivalent/100g d'argile.

Les atomes de valence échangée dans les couches octaédriques ou tétraédrique par d'autres atomes de valence, qui ils produisent dans le feuillet une charge globale négative.

- Rétention des métaux par les argiles [7]:

Des mécanismes séparés peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface Solide.

Ces mécanismes sont:

- L'adsorption (la fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide)
- L'échange d'ion (remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable par un ion présent à l'état dissous)
- L'absorption (la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide)
- La précipitation (l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral)

d) Le rôle de l'argile :

L'argile joue un rôle important comme un adsorbant dans le traitement des eaux usées (polluées), aussi dans la cosmétologie pour la purification de la peau (adsorption des graisses).

L'argile entre dans la fabrication de certains médicaments. (Ex : le médicament Smecta).

I.4.3. 4.2. Film biocomposite chitosane/argile

Trouver un moyen pour améliorer le rendement de l'adsorption avec l'argile est le but principal de la présente étude. Donc, le chitosane et argile sont généralement mélangés pour développer des un film biodégradable argile/CS.

Le chitosane (un polysaccharide issu du déchet industriel de la mer) est utilisé dans des différents domaines tels que les matériaux biomédicaux et bio-emballages grâce à ces propriétés souhaitables telles que filmogène, la biodégradabilité, la biocompatibilité et le non toxicité. En plus, il représente des propriétés antifongiques significatives et des activités antimicrobiennes contre divers groupes de micro-organismes. En outre, Il a un coût raisonnable [45].

Le chitosane est un biopolymère cationique naturel (en milieu acide dilué) de structure linéaire extrait de la chitine [46].

Ce dernier est le deuxième polysaccharide naturel le plus abondant sur terre après la cellulose, il a été mis en évidence pour la première fois par Henri Braconnot en 1811. Il est produit par des mollusques, les crustacés (crevettes, crabes, homards...) et les insectes [47] et se retrouve dans leur carapace. Cette dernière contient essentiellement du carbonate de

calcium (30-50%), de la protéine (30-40%) et le polymère chitine (20-30%). La production de chitine à partir des exosquelettes des crustacés consiste en plusieurs étapes: déminéralisation (séparation du carbonate de calcium et du phosphate de calcium), déprotéinisation (séparation des protéines), décoloration (élimination des pigments) et désacétylation (élimination des groupes acétyles) [48].

La chitine est connue principalement comme étant un polysaccharide acétylé composé d'enchaînement d'unités monomères N-acétyl- β -D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4) illustrée dans la figure 20 [49-50].

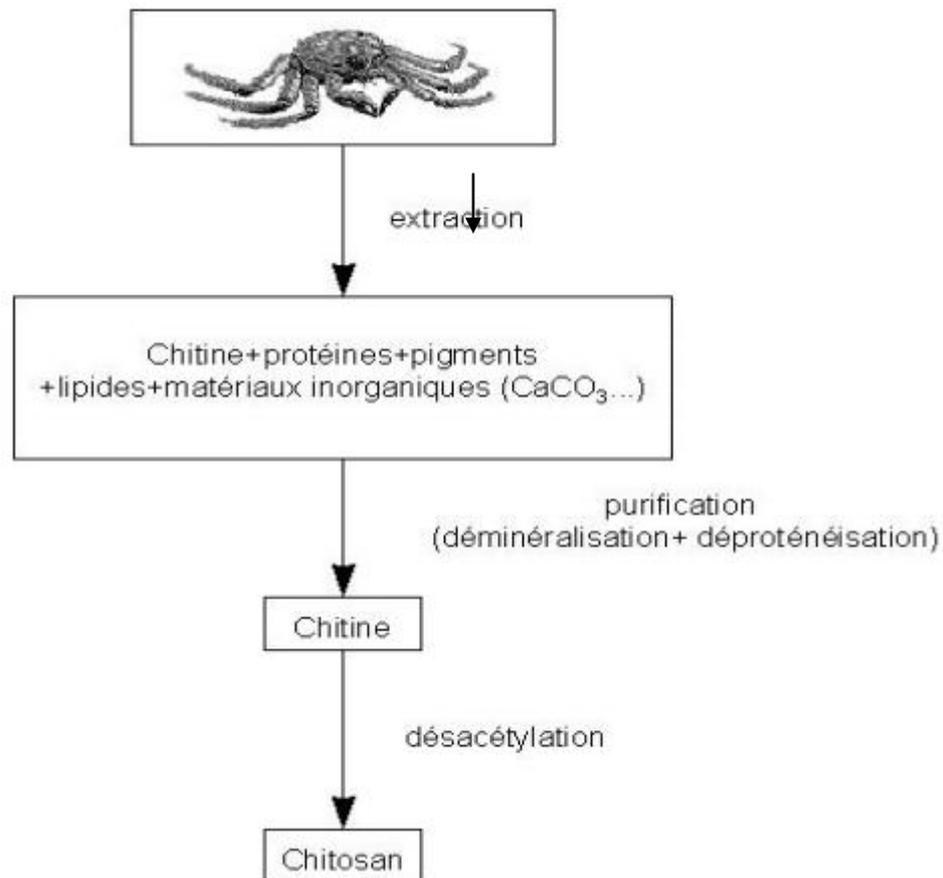


Figure 8 : le processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacés

Le chitosane (CS) est fabriqué à partir de la chitine en milieu basique, un polysaccharide semi-cristallin appartenant à la famille des glycosaminoglycanes, Sa structure chimique est un enchaînement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4). La distinction entre ces deux biopolymères est fondée indirectement sur le degré de désacétylation.

Le degré de désacétylation (DDA) est défini comme la proportion de groupements amines par rapport aux groupements acétyles qui sont portés par les chaînes du polymère.

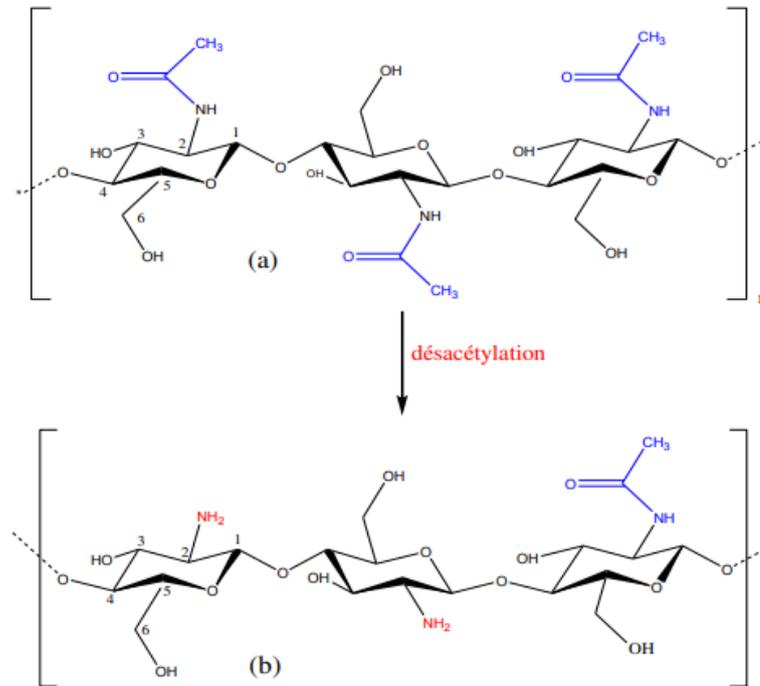


Figure 9 : structure chimique de la chitine(a) et du chitosane (b) [51]

3) Les Propriétés du chitosane

Le chitosane a été efficacement utilisé comme emballage alimentaire en raison de sa capacité à former des films semi-perméables. Il a donc la propriété de prolonger la durée de conservation.

Les films de chitosane sont biodégradables, biocompatibles, flexibles, durables, solides, résistants et difficiles à déchirer. Ils ont des valeurs modérées de perméabilité à l'eau et à l'oxygène, ils diminuent la fréquence respiratoire des aliments et inhibent la croissance microbienne [52].

La plupart des propriétés mécaniques des films de chitosane sont comparables à celles des polymères commerciaux de force moyenne, tels la cellulose [53].

La perméabilité ainsi que les propriétés mécaniques de ces films peuvent être contrôlées par le choix du poids

Il a donc une grande importance dans le domaine pharmaceutique, agro-alimentaire et la cosmétique grâce à ses propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très significative même pour des petites quantités de polymères. Parmi les applications prometteuses du chitosane, nous nous intéresserons à l'utilisation du chitosane pour l'emballage agro-alimentaire présentée dans la partie suivante.

Principales applications du chitosane

Ce biopolymère possède de nombreuses applications concrètes dans des domaines variés. Toutes les applications du chitosane sont liées à son caractère polycationique qui est unique parmi les polymères naturels.

Le tableau 2 recense certaines applications du chitosane en fonction de ses propriétés [54].

Chapitre II
Matériels et Méthodes

Chapitre II : Partie Expérimentale

Introduction

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons détailler les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la purification de l'argile et film biocomposite chitozane/argile. En suit, faire des tests d'adsorption de bleu de méthylène et vert malachite dans une solution aqueuse.

II.1. Matériels et réactifs

II.1.1.Appareillage :

Spectrophotomètre UV

pH-mètre

Agitateur magnétique

Balance analytique

Centrifugeuse

Chambre noire avec lampe UV

II.1.2.Produits utilisés:

Acide sulfurique H_2SO_4 (pureté 98 %, densité 1,83 et de masse molaire 98,079 g/mol, sigma Aldrich).

La soude NaOH (pureté 97%, et de masse molaire 40g/mol, Biochem chemopharma, 98%).

L'eau ultra pure (résistance 18.2 M Ω . cm, COT <10 $\mu g.L^{-1}$).

- Chlorure de sodium NaCl (masse molaire 58.44 g/mol, sigma Aldrich);

Eau oxygène H_2O_2 (masse molaire 34.01 g/mol, masse volumique 1.45 g/cm³, sigma Aldrich).

- Acide acétique glacial 99.8% (masse molaire 60.052 g/mol, masse volumique 1.45 g/cm³, sigma Aldrich)

- Bleu de méthylène : $C_{16}H_{18}ClN_3S$ utilisé dans ce travail a été fourni par Biochem chemopharma, 319, 852 g·mol⁻¹, solubilité 1% dans l'eau.

- Vert de malachite : $C_{23}H_{25}ClN_2$ utilisé dans ce travail a été fourni par Biochem chemopharma, 364, 911 $g \cdot mol^{-1}$, soluble dans l'eau.

- Chitosane : a été fourni par sigma Aldrich avec les caractéristiques suivantes :

Apparence poudre de couleur beige

Degré de désacétylation 75%

Viscosité 20 – 300 cps

II.2. Préparation de matériau adsorbant

II.2.1. Préparation de l'argile :

Les argiles utilisées dans cette étude sont des argiles brutes de sud-ouest de Ghardaïa provenant du gisement de la région d'Elménia, fournie par laboratoire LTPS (laboratoire travaux publique unité Ghardaïa). Elle son présenté sous forme d'une roche de couleur jaune claire.



Figure 10 : Argile brut



Figure 11 : Localisation de l'argile naturelle échantillonnée

II.2.1.1. Purification de l'argile:

Les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Dans la première étape, pour avoir des fractions granulométriques bien définies, nous avons effectué les opérations suivantes:

- ✓ Concassage des roches argileuses en morceaux par un mortier,
- ✓ Séchage dans l'étuve pendant 24h à la température: $T= 105^{\circ}\text{C}$,
- ✓ Broyage des morceaux dans un broyeur,
- ✓ Sédimentation pour enlever des impuretés, la partie surnageante est séparée par filtration puis séchée dans l'étuve à 60°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.
- ✓ Tamisage de la poudre de l'argile à l'aide d'un tamis vibreur constitué d'une série de tamis superposés à différentes dimension des mailles correspond à des diamètres de maille $200\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$ et $1000\mu\text{m}$.
- ✓ Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs. Effectués durant cette étude.



Figure 12 : Tamisage

Ensuite, le traitement préliminaire de l'argile naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) que de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant:

a) Lavage avec l'eau distillée :

50 g de bentonite sont introduites dans un bécher contenant 1L d'eau distillée, la suspension obtenue est maintenue sous une agitation à hélice pendant 3h à une vitesse d'agitation 425tr/min et à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bécher est éliminée. L'opération est répétée quatre fois.

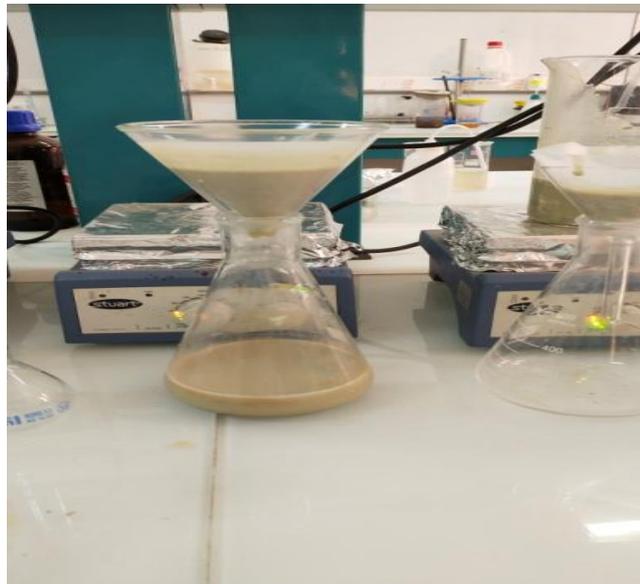


Figure 13 : purification de l'argile

b) Lavage avec H_2SO_4 :

L'argile récupérée est immergée dans 1L de H_2SO_4 0.5 M et mise sous agitation à hélice pendant 2 heures (traitement pour la destruction des carbonates). L'argile est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures. L'argile est ensuite séchée.

c) Lavage avec H_2O_2 :

L'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 1L de H_2O_2 de concentration 0.1 M, est mise sous agitation mécanique (425tr/min) pendant 24 heures et température 50 C° permettant d'éliminer la matière organique). L'argile est lavée à l'eau distillée après séchée et broyée. A la fin de ces divers traitements notre bentonite est purifiée.

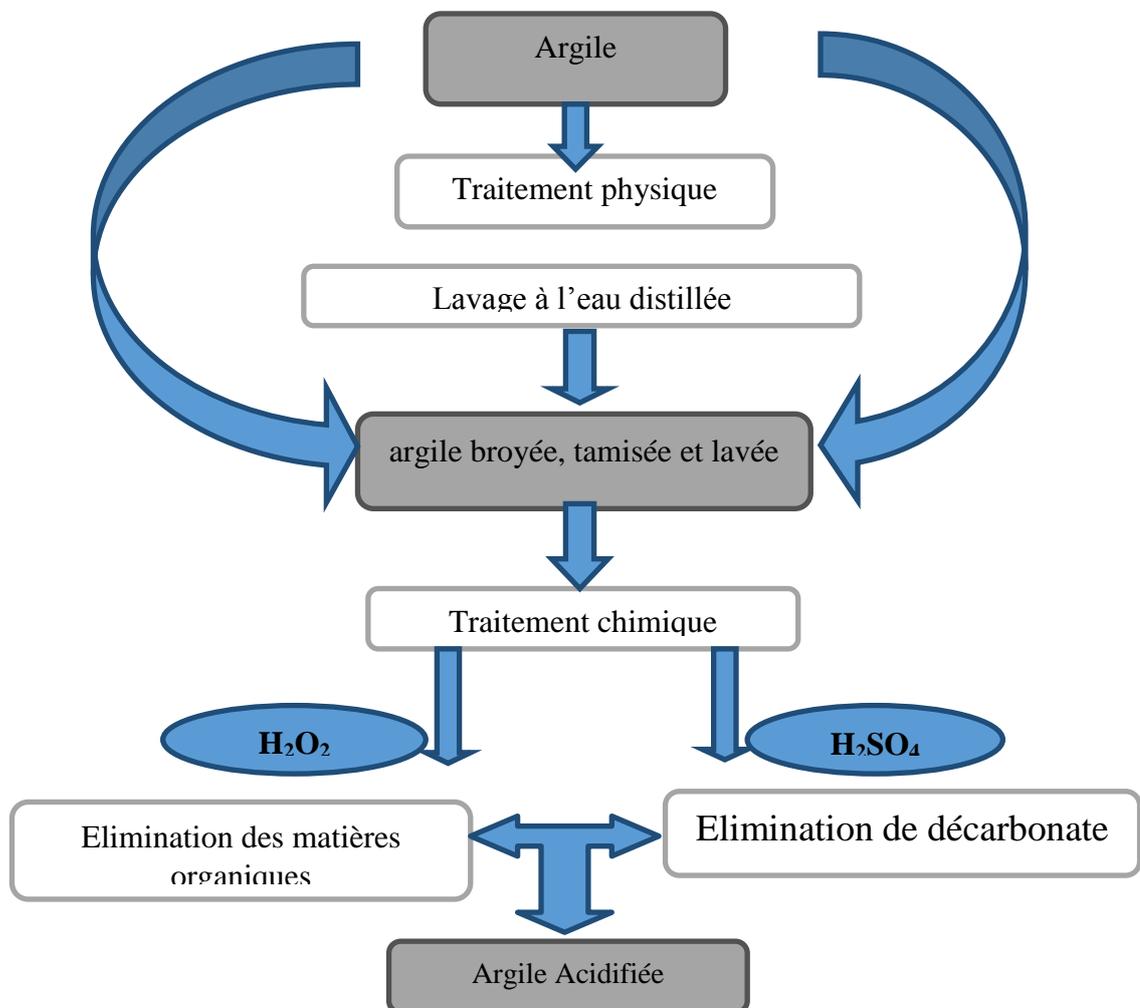


Figure 14 : Organigramme de la purification de la Bentonite Brute

II.2.1.2. Préparation de membrane argile/chitosane

a) Préparation de solution chitosane

Un Quantité de chitosane en poudre sont dissouts dans 100ml d'une solution d'acide acétique (2%). La solution homogène obtenue est chauffée pendant 6h à la température de 60°C, puis mise la solution sous agitation pendant 24 h jusqu'à l'obtention d'une solution sous forme d'un gel légèrement visqueux de couleur jaunâtre

b) Préparation de la solution de l'argile

On disperse différent quantité de l'argile 500 µm dans 10 ml d'eau distillée qu'on laisse sous agitation pendant 30min à une température de 40°C, afin d'obtenir les pourcentages massiques en argile: 30 %.

c) Préparation des membranes de chitosane /argile:

La solution de chitosane est divisée en 4 volumes égaux (25ml). A chacun de ces volumes est ajouté 10ml de la solution de l'argile préparée précédemment

Les mélanges obtenus sont chauffés pendant 6heures, puis mis sous agitation pendant 24h et enfin versés dans des boites de Pétri. Ces dernières sont ensuite mises dans l'étuve à la température de 60°C, pendant 24 h, afin d'évaporer le solvant pour obtenir des membranes biocomposite chitosane/argile de pourcentage massique propre.

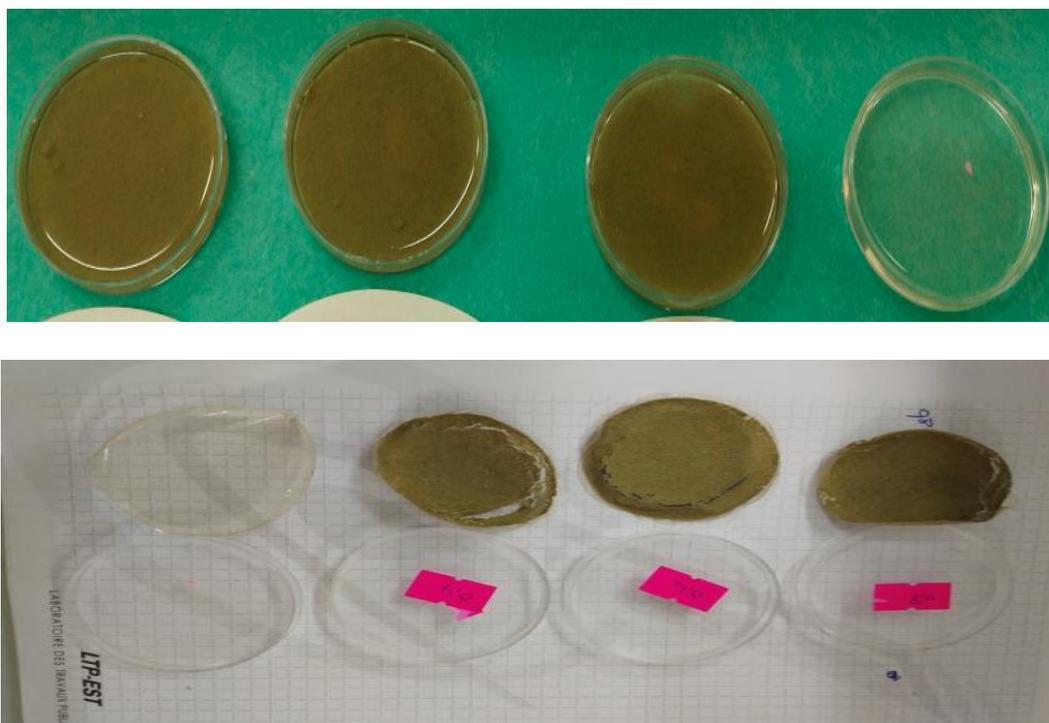


Figure 15 : membrane de chitosane/argile

II.2.2. Analyse physico-chimique de l'argile brute

Les analyses de la composition chimique des matériaux réalisées au laboratoire LTPS.

II. 2.2.1. Détermination de la teneur en eau

NORME NFP 94-050 (Septembre 95)

- a. Objet :** C'est la détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux.
- b. Définition :** La teneur en eau d'un sol est le rapport du poids de l'eau libre présente dans un certain volume de sol au poids des éléments solides compris dans ce volume.
- c. Mode opératoire :**
 - Préparer un échantillon représentatif de telle façon que l'essai sera réalisé sur des échantillons dont les poids varient en fonction de la granulométrie (voir tableau en annexe) ;
 - peser l'échantillon, noter m_h ;
 - sécher l'échantillon dans une étuve, jusqu' au poids constant,
 - à 105° C pour les matériaux insensibles à la chaleur,
 - à 50°C pou les matériaux sensibles à la chaleur (débris organiques ou gypse)
 - Peser l'échantillon à nouveau, noter m_s ;
 - La teneur en eau est déterminée par la formule suivante :

$$W (\%) = (\text{poids de l'eau} / \text{poids du sol sec}) \times 100$$

II.2.2.2. Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement} (\%) = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité})$$

II.2.2.3. Détermination du taux de matière organique NORME BS 1377 – Test 08 (Version 1975)

- a. Objet :** La présence de matière organique est généralement associée avec une acidité (pH faible), donc des effets nuisibles sur les fondations peuvent en résulter si les précautions relatives ne sont pas prises.

b. Définition : La matière organique dans le sol provient des restes d'animaux et de plantes. Les composés organiques peuvent avoir des effets indésirables dans le comportement du sol lors des travaux de construction, ces effets sont résumés comme suit: la portance est réduite, la compressibilité est augmentée, le gonflement et le retrait dus aux variations de la teneur en eau et la présence de gaz dans le sol peut causer des tassements importants.

c. Mode opératoire :

- Si le sol contient des sulfates ou des chlorures, il faut les éliminer par des traitements appropriés car ils faussent les résultats du dosage;
- Pulvériser et passer au tamis 425 μm ;
- Subdiviser l'échantillon et en prendre 5 g ;
- Transférer ces 5 g dans un ballon de 500 ml sans perdre de fines;
- Oxyder le carbone organique d'un échantillon avec du bichromate de potassium en excès en milieu acide;



- L'excès du bichromate non réduit par le carbone organique est alors titré par la solution de sel de Mohr;



- Ce titrage se fait en présence d'un indicateur coloré: le diphénylamine.

II.2.2.4. Mesure du pH (méthode électrométrique) NORME BS 1377-3 (Version 1975)

a. Objet : La présente norme a pour objet de déterminer le pH avec une mesure précise.

b. Principe : La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (calomel-KCl saturé) plongeant dans une même solution est une fonction linéaire de celle-ci.

c. Résumé :

1. Sécher l'échantillon de sol;
2. Tamiser l'échantillon sur un tamis de 2 mm, veiller à ne pas perdre les fines;
3. Faire passer le passant à travers un échantillonneur d'ouverture de 15 mm;
4. Pendre un échantillon représentatif de 30 g et le mettre dans un bécher de 100 ml;
5. Additionner 75 ml d'eau distillée, agiter pendant quelques minutes;
6. Couvrir et laisser reposer pendant 8 heures;
7. Calibrer le PH mètre en utilisant les solutions tampons ;

8. Agiter la solution juste avant la mesure;
9. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et l'immerger dans la suspension du sol;
10. Prendre trois mesures avec de brèves agitations entre les lectures;
11. Les lectures ne doivent pas être différentes de plus de 0.05 unité PH et la lecture doit être stable durant une minute;
12. Le PH de la suspension est la moyenne des trois lectures.

II.2.2.5. Détermination des chlorures NORME BS BOWLY (Version 1979)

a) **Principe** : On fait agir en milieu neutre, pH sensiblement égal à 6.5 ou 7, une solution à titrer du nitrate d'argent sur une prise d'essai en présence de K_2CrO_4 . La solution est de couleur jaune, quand on verse la solution de $AgNO_3$, le chlore précipite à l'état de $AgCl$ (blanc). Lorsque tout le chlore sera transformé en $AgCl$, la couleur rouge brique persistante est due à la formation de CrO_4Ag_2 .

b) **Mode opératoire:**

- A partir de l'échantillon représentatif, prendre environ 1 kg (les particules $\leq 20 \mu m$);
- Etuver l'échantillon à $105^\circ C < T < 110^\circ C$;
- Ecraser l'échantillon et le faire passer au tamis $600 \mu m$;
- Placer 100 g de sol sec dans une fiole de 500 ml;
- Ajouter à l'échantillon de sol 200 ml d'eau distillée;
- Agiter pendant 24 heures, attention ne pas appliquer la chaleur;
- Transférer 25 ml à l'aide d'une pipette puis filtrer (au besoin);
- Titrer à PH neutre avec le nitrate d'argent.

II.2.2.6. Détermination du taux de carbonate d'un sol NORME NFP 15-461

(Version Mai 1964)

a) **Définition et but de l'essai** : On détermine le taux de carbonates d'un sol pour déterminer le taux de calcaire. Une teneur en carbonate élevée signifie une faible teneur en minéraux argileux et généralement indique une résistance au cisaillement relativement élevée.

b) **Mode opératoire:**

On applique sur l'échantillon de sol un excès d'acide chlorhydrique et l'excès est dosé en retour par une solution d'hydroxyde de sodium d'où on détermine exactement le taux de carbonates existant dans le sol.

III.2.2.7. Détermination de sulfate NORME BS 1377 (Version Décembre 1975)

Les sulfates solubles dans l'eau, généralement trouvés dans les sols, sont le sulfate de sodium Na_2SO_4 et le sulfate de magnésium MgSO_4 . Le sulfate de calcium CaSO_4 , communément trouvé sous forme de gypse, est faiblement soluble dans l'eau mais il est promptement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Le traitement à l'acide chlorhydrique est ainsi nécessaire si la quantité totale des sulfates est exigée.

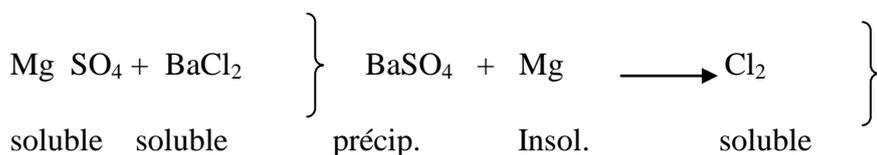
Les solubilités maximales approximatives dans l'eau des 3 sels mentionnés, exprimées en terme SO_3 par litre à environ 20°C , sont les suivantes:

Sulfate de sodium: 240 g/l

Sulfate de magnésium : 180 g/l

Sulfate de calcium : 1.2 g/l

Dans les méthodes gravimétriques décrites au 1.6.5, les sulfates dissous sont précipités sous forme de sulfate de baryum insoluble comme résultat d'une réaction avec le chlorure de baryum dans des conditions légèrement acides. La réaction chimique avec le sulfate de magnésium et le sulfate de calcium peut être représentée par l'équation:



La réaction est similaire avec le sulfate de sodium, mais l'équation est:



Le précipité de sulfate de baryum est filtré, séché et posé. A partir des masses atomiques, le pourcentage équivalent de SO_3 dans l'échantillon original est calculé :

Ainsi la masse de SO_3 sera de $80 / 233 = 0.343$ fois la masse du sulfate de baryum précipité. Si la masse du précipité est m_4 et la masse du sol utilisé est m_3 , le % de SO_3 dans le sol utilisé est donné par:

$$(m_4 / m_3) \times 0.343 \times 100 \% = 34.3 \times (m_4 / m_3)$$

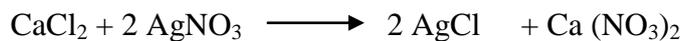
Si la masse m_3 n'était pas prise de l'échantillon original, mais de la fraction des passants à 2mm, le % calculé doit être multiplié par m_2 / m_1 pour le convertir en % de l'échantillon original, où m_1 = masse de l'échantillon avant tamisage, et m_2 = masse de l'échantillon passant au tamis de 2 mm.

Il est d'usage d'exprimer les sulfates en SO_3 . Le BRE DIGEST 174 (1975) et d'autre références qui donnent des conseils pratiques pour la mise en œuvre du béton dans les sols où les sulfates sont présents, basent leur recommandations sur l'ion SO_3 .

L'addition de l'eau de brome durant l'étape de l'extraction de l'acide oxyde quelques éléments métalliques qui peuvent être présents et qui peuvent d'une certaine manière contaminer le sulfate de baryum.

Les oxydes sont insolubles dans une solution alcaline, et l'addition de l'ammoniac les fait précipiter, ainsi ils peuvent être enlevés avant la réaction avec le chlorure de baryum.

Durant la filtration finale, la présence de chlorure soluble restant est indiquée par la turbidité quand une goutte de l'eau de lavage est testée avec une solution de nitrate d'argent.



Le lavage doit continuer jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de turbidité.

-Sécher, incinérer, calciner à 900°C pendant 15 minutes, passer au dessiccateur et peser: m_4 .

II.3. Protocole expérimental d'adsorption de colorant cationique

II.3. 1. Détermination du pH PZC (pH au point de charge zéro) des adsorbants:

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants [3]. (mémoireads avec bentonite)

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

50 mg de l'argile est ajoutée à 20 ml de solution de NaCl (0.1M) à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M. Les solutions contenant

l'argile sont agitées pendant 24h à une vitesse de 300tr/min. Après ce temps-là on mesure le (pHf) des solutions. Ensuite, on trace les courbes $\text{pHf}=\text{pHi}$ et $\text{pHi}=\text{pHi}$

Le pHpzc est le point où le courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne $\text{pH final} = \text{pH initial}$, En effet le pHpzc représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$\text{pH} < \text{pHpzc}$: la charge de surface nette est positive (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques)

$\text{pH} > \text{pHpzc}$: la charge de surface nette est négative (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques).

II.3. 2. Préparation de L'adsorbat :

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption de deux colorants cationiques (bleu de méthylène BM et Vert malachite VM) par de l'argile naturelle.

➤ **Le bleu de méthylène**, est une molécule cationique, de taille moyenne appartenant à la famille des xanthines, a été choisi comme polluants organique. La formule développée du Bleu de Méthylène est représentée dans la figure ci-dessous et ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.

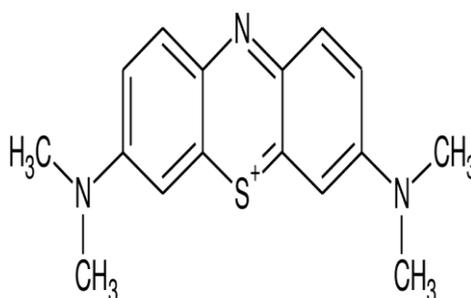


Figure 16 : structure moléculaire de Bleu de Méthylène

Tableau 2 : caractéristique du Bleu de Méthylène

Colorant	Bleu de Méthylène
Nom IUPAC	chlorure de bis- (diméthylamino) - 3, 7 phenazathionium
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	50
Longueur d'onde maximale (nm)	664,5

➤ **La verte malachite**, Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Sa formule développée est représentée dans la figure ci-dessous et ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.

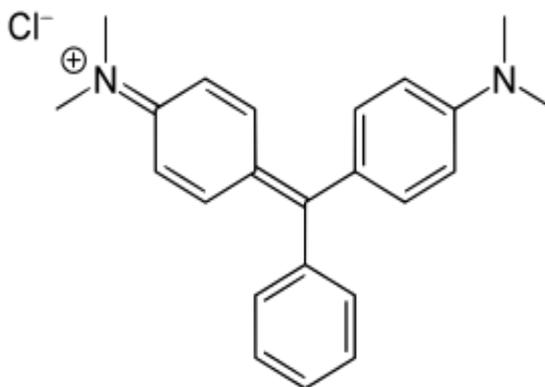


Figure 17 : structure moléculaire du vert malachite

Tableau 3: Caractéristique du vert du malachite

Colorant	Vert malachite
Nom IUPAC	4-[(4-diméthylaminophenyl) -phenyl-méthyl]-N, N-diméthyl-aniline
Formule chimique	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire (g/mol)	364,911

Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	25
Longueur d'onde maximale (nm)	610

Pour la préparation des solutions aqueuses, les colorants ont été utilisés tel qu'il a été fourni sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant des quantités appropriées du colorant dans de l'eau distillé. A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (40, 60, 80). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml) Pour obtenir les concentrations des solutions préparées (4.10^{-5} ; 6.10^{-5} et 8.10^{-5} mol/l), nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C_2 : concentration de la solution fille ;

V_1 : volume de la solution mère à prélever ;

V_2 : volume de la solution fille.



Figure 18: les solutions de bleu de méthylène et vert malachite.

III.3. 2. 1. Procédure de dosage de Bleu de méthylène et vert malachite

a) Détermination de la longueur d'onde (λ_{max}) de BM ET VM

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant (BM et VM), on a d'abord déterminé (λ_{max}) du colorant et pour laquelle l'absorbance est maximale pour une concentration de 4.10^{-4} M. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été obtenue

par un balayage des longueurs d'onde entre 400-800nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Uviline9400C) ; on a trouvé $\lambda_{max} = 661\text{nm}$ pour BM et $\lambda_{max} = 618\text{ nm}$ pour VM.

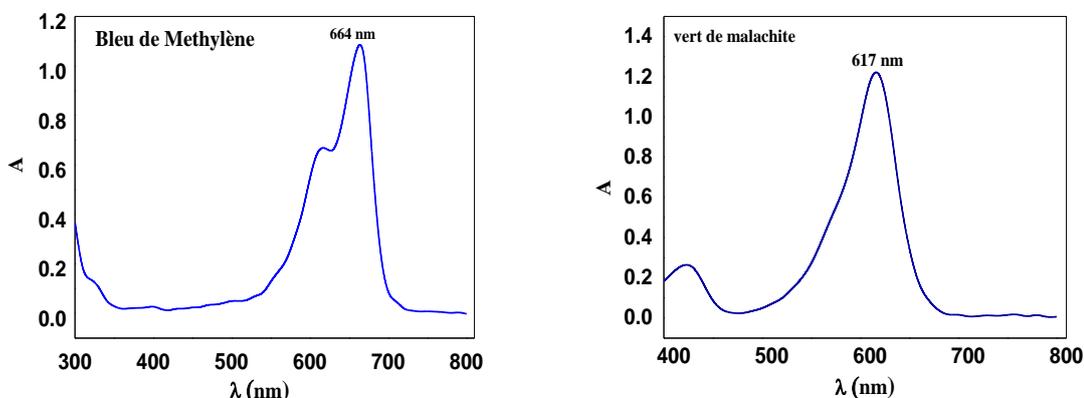


Figure 19: Courbe de balayage de BM et VM

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage du BM et VM, dilutions successives ($4 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$ et $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L) sont réalisées à partir d'une solution mère du chaque colorant. Ensuite, on mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible

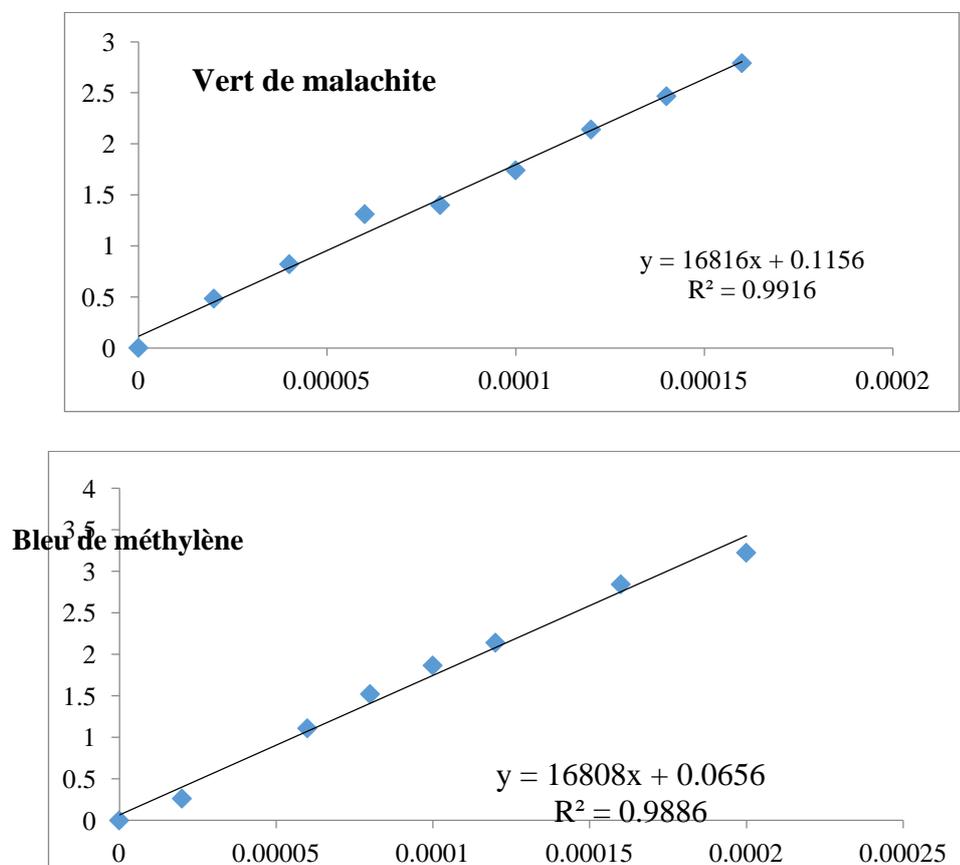


Figure 20: Courbe d'étalonnage de BM et VM

III.3. 3. Etude de la cinétique d'adsorption du colorant BM et VM sur l'argile brute et films chitozane/argile

L'étude cinétique a été menée sur trois concentrations différentes de colorants BM et VM ($0,4 ; 0,6 ; 0,8$). 10^{-4} mol / L. Un mélange de 40 mL de l'adsorbat avec 0,1 g du biosorbant à température ambiante a été réalisé pour cette étude. Le mélange a été mis sous agitation magnétique, suivi des prélèvements des échantillons à des intervalles de temps différents toutes les demi-heures jusqu'à l'atteint de l'équilibre. Après filtration, la concentration en colorant résiduel a été déterminée par spectrophotométrie UV.



Figure 21 : Spectrophotomètre UV visible de type Thermo Fisher Scientific (Uviline9400C)

Le protocole expérimental de l'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés à différents paramètres à savoir la masse d'adsorbant, m (25, 50, 100, 150, 200 mg), la concentration initiale en colorant, C_0 (4×10^{-5} , 6×10^{-5} et 8×10^{-5} mol/l), la température, T (20, 40, et 60°C), le temps de contact dans un intervalle de 1-180 min (toutes les demi-heures jusqu'à l'atteint de l'équilibre), la valeur initiale du pH (2,5, 6.9 et 12), le volume de la solution colorant est maintenu constant (50 ml), est mis dans une chambre noire contient deux lampes UV (vilber company, Germany 2012) avec longueurs d'ondes égale 360 nm et l'intensité de radiation $1 \text{ mW}/\text{Cm}^2$ avec une agitation continu à 600 tr / min. Les échantillons prélevés sont centrifugés à 5000 rpm pendant 5 min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde maximum d'absorption du BM ($\lambda = 664 \text{ nm}$)et VM ($\lambda = 617 \text{ nm}$). La concentration résiduelle est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage. La quantité du BM adsorbée par unité de

masse de sciure de bois de vigne activé et le taux d'élimination sont calculés par les équations suivantes :

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

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

Avec

Q : Quantité adsorbé (mmol/g)

C₀ : Concentration initiale en colorant à t = 0 en (mol/l)

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

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

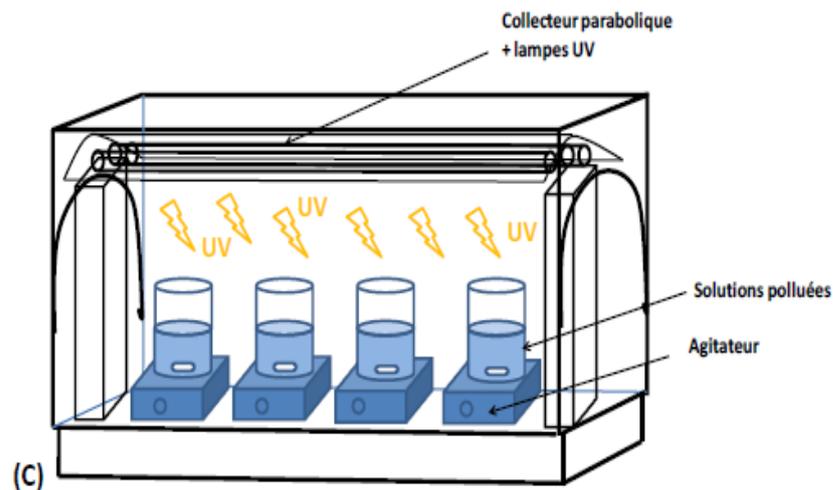


Figure 22 : montage de l'adsorption

III.3.4. Optimisation des paramètres de l'adsorption du BM

III.3.4.1. Effet de la taille des particules de l'argile:

Pour connaître l'effet de la différence des diamètres de l'argile, nous mettons la même quantité de cette dernière mais de différente diamètre (200µm, 500µm, 1000µm) dans des béchers de 50 ml contenant la solution de phénol avec un concentration 4×10^{-5} mg/ml, sous une agitation constante, puis mettez-les dans la chambre Ultra-Violet pendant 2 heures à

température ambiante. Des volumes de 2 mL de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre

III.3.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant :

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant à une concentration initiale de 4×10^{-5} M avec des masses variables d'argile (0.5, 1, 1.5, 2 mg), sous une agitation constante, puis mettez-les dans la chambre Ultra-Violet pendant 2 heures à température ambiante.

III.3.5. Détermination expérimentale de cinétiques et de l'isotherme d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide [55].

Les isothermes ont été obtenues avec une série d'expériences sur 3 concentrations différentes de colorant BM et VM (4.10^{-5} ; 6.10^{-5} ; 8.10^{-5} mol/L) et masse d'argile égale 0,1 g a été mélangée avec 50 ml de solution colorée à la température ambiante durant le temps de contact. Après centrifugation, la concentration résiduelle en colorants a été déterminée par spectrophotométrie UV.

III.3.6. Etude de l'adsorption du BM et du VM sur les membranes

Vu la quantité obtenue de matériau, on a contenté de réaliser une application d'adsorption du BM et VM pendant le temps d'équilibre. Pour cela, deux (02) concentrations ont été sélectionnées pour chaque colorant (12,8 et 25,6 mg/l) pour le bleu de méthylène, et (14,6 et 29,2 mg/l). Les membranes ont été coupées en six (06) morceaux, et mis en contact avec 40 ml de solution de colorant. Après une heure de temps, la concentration résiduelle en colorants a été déterminée par spectrophotométrie UV.

Chapitre III

Résultat et discussion

III. Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité l'argile, à l'état brut ou après la préparation d'une membrane chitosane/argile.

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert malachite et bleu de méthylène (colorant) comme modèle de polluant organique, sur les argiles comme matériau adsorbant naturel, à l'état brut ou après fabrication sous forme des films avec un polymère biodégradable le cas de chitosane. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé, la détermination de la nature des isothermes d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

III.2. Analyse physico-chimique de l'argile utilisée

Tableau 4.: Quelques paramètres de l'argile

Les paramètre		Les valeurs
Teneur en eau	/	2.65
pH	/	6
Indice de gonflement (%)	/	0.10
Sulfate	SO ₃ ⁻²	17.945 %
Carbonate	CaCO ₃	17%
Chlorures	Cl ⁻	0.071%
	NaCl	0.116%

•**La teneur en eau** 2.65 % explique le caractère hygroscopique de l'argile. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100°C.

•**Le pH (6)** veut dire que l'argile est neutre, ceci est due aux sels solubles comme composés acides, qui rentrent dans la composition de l'argile.

•L'indice de gonflement(%) est de 10%

•Les minéraux il y a un quantité moyenne de carbonate dans l'argile ce qui justifie son caractère gonflant en plus il existe des traces de sulfate et de chlorure ce qui justifie la présence des minéraux non gonflants tels que la kaolinite, l'illite et la muscovite.

III.3. Le pH_{PZC} (pH au point de charge zéro)

Selon la Figure 23. le pH_{PZC} de notre échantillon est égal à 11.97, 6.50 et 7.58 pour l'argile, chitosane et film chitosane/argile, respectivement. Ce qui indique que chitosane est légèrement acide et a été diminué l'basicité de l'argile dans le mélange pour obtenir a la fin un film est légèrement basique. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur, donc susceptible de repousser les cations du colorant et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC} . Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions OH^- de la surface des adsorbants et la forme cationique du colorant. Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du bleu de méthylène et vert malachite.

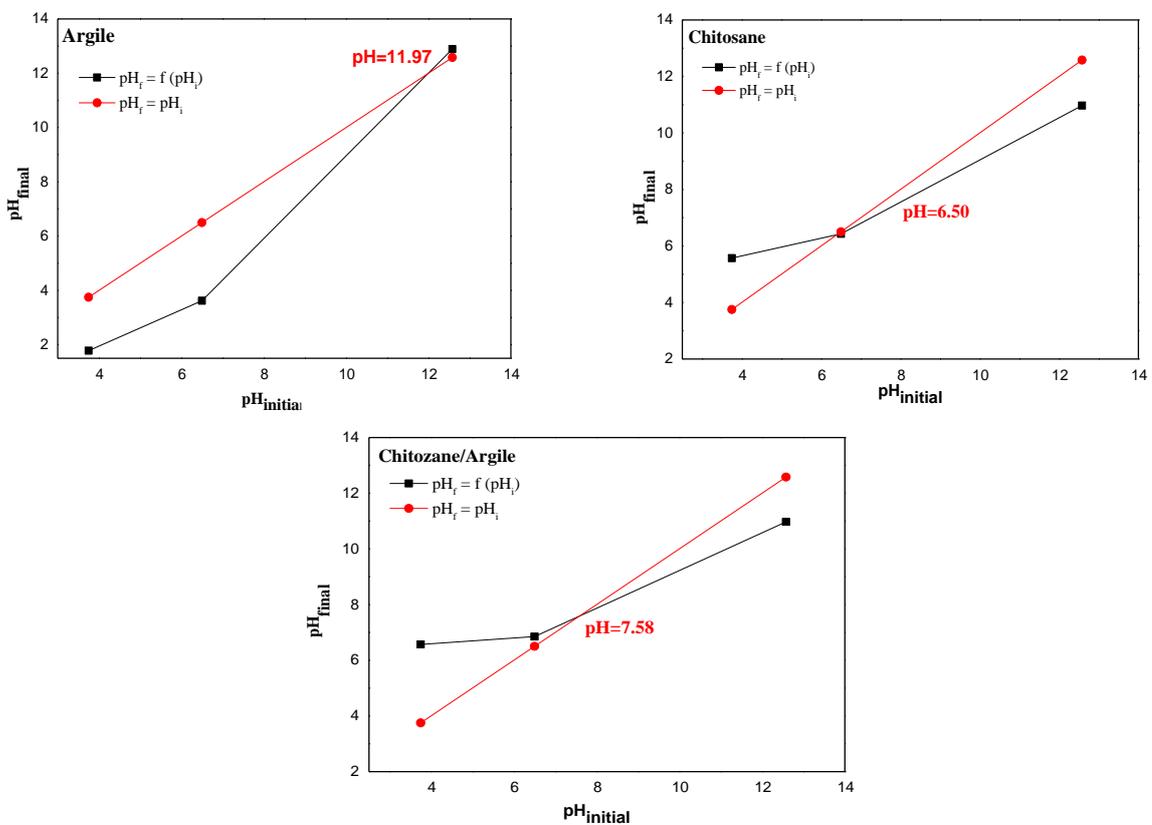


Figure 23 : Le point de charge zéro (pH_{pzc}) d'argile, chitosane et chitosane/argile

III.4. L'effet des paramètres physico-chimiques

III.4. 1. Effet de la taille des particules :

L'adsorption de VM et BM a été étudiée pour des différentes granulométries de l'argile brute et purifiée dans un intervalle de 200 μm à 1000 μm . La figure (24) montre que la quantité du BM augmente avec la diminution de la taille des particules avec un pourcentage maximal de 73.76 % pour la taille (200 μm) de l'argile brute et 86.42 % avec l'argile purifiée. Le même remarque dans le cas de l'adsorption de Vert de malachite avec un pourcentage maximal de 41.49 % pour la taille (200 μm) de l'argile brute et 49.42 % avec l'argile purifiée. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [54]. En plus, nous avons remarqué que le rendement de fixation croit avec l'utilisation de l'argile purifiée à cause de l'augmentation de site actif sur la surface parce que le traitement de l'argile naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) que de la matière organique. Donc il est conseillé d'utiliser les particules de très petites tailles afin d'obtenir une bonne efficacité d'adsorption mais les fines particules peuvent occasionner des problèmes de colmatage dans les systèmes de percolation, ou encore, peuvent être difficiles à récupérer (séparation solide/liquide) [55] pour cette raison qu'on a choisi des particules de dimensions moyenne : $d = 500 \mu\text{m}$.

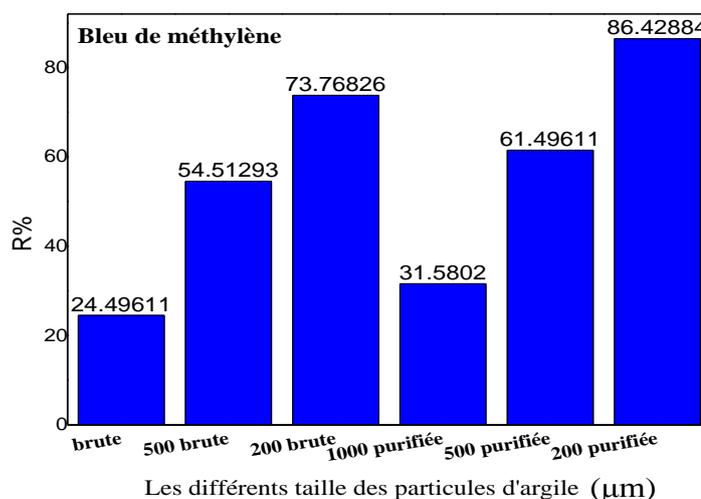


Figure 24: Evolution du rendement d'adsorption de BM en fonction de la taille des particules de la l'argile brute et purifiée.

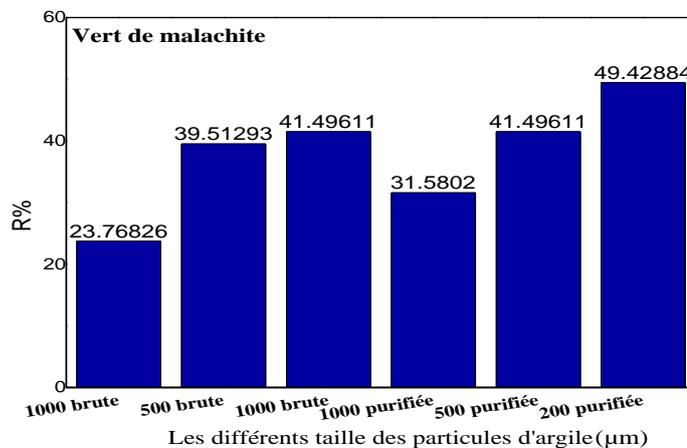


Figure 255: Evolution du rendement d'adsorption de VM en fonction de la taille des particules de la l'argile brute et purifiée.

III.4. 2. Effet de la masse de l'adsorbant :

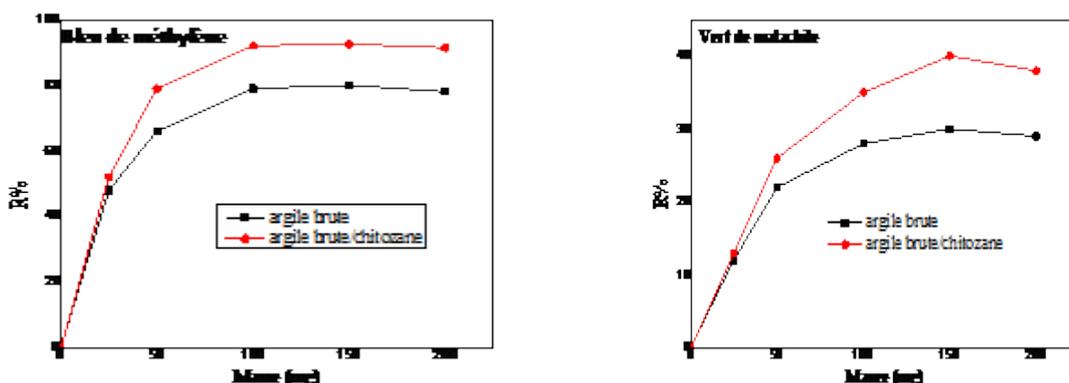


Figure 266 : Variation du rendement d'adsorption de en fonction de la masse des adsorbants (argile purifiée et argile/chitosane).

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons évalué le taux d'adsorption de BM et VM sur l'argile purifiée et le film chitosane/argile. Nous utilisons des masses différent de adsorbant égale (m=25, 50, 100, 150, 200 mg) pour une concentration initiale constante de chaque colorant à 4.10^{-5} mol/L, et un temps de contact égale à 2 heures.

D'après la figure (26), nous avons remarqué que la capacité d'adsorption augmente avec

l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cela peut être expliqué par la croissance des sites actifs, et de la surface de contact.

III.4. 3. Effet de temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention du colorant Vert Malachite et bleu de méthylène par l'argile purifiée et film chitosane/argile. Les cinétique d'adsorption sont suivies sur une solution coloré de concentration initiale $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L à température ambiante (20°C) pour un temps variable de 30 min à 150 min et une masse constante de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 27.

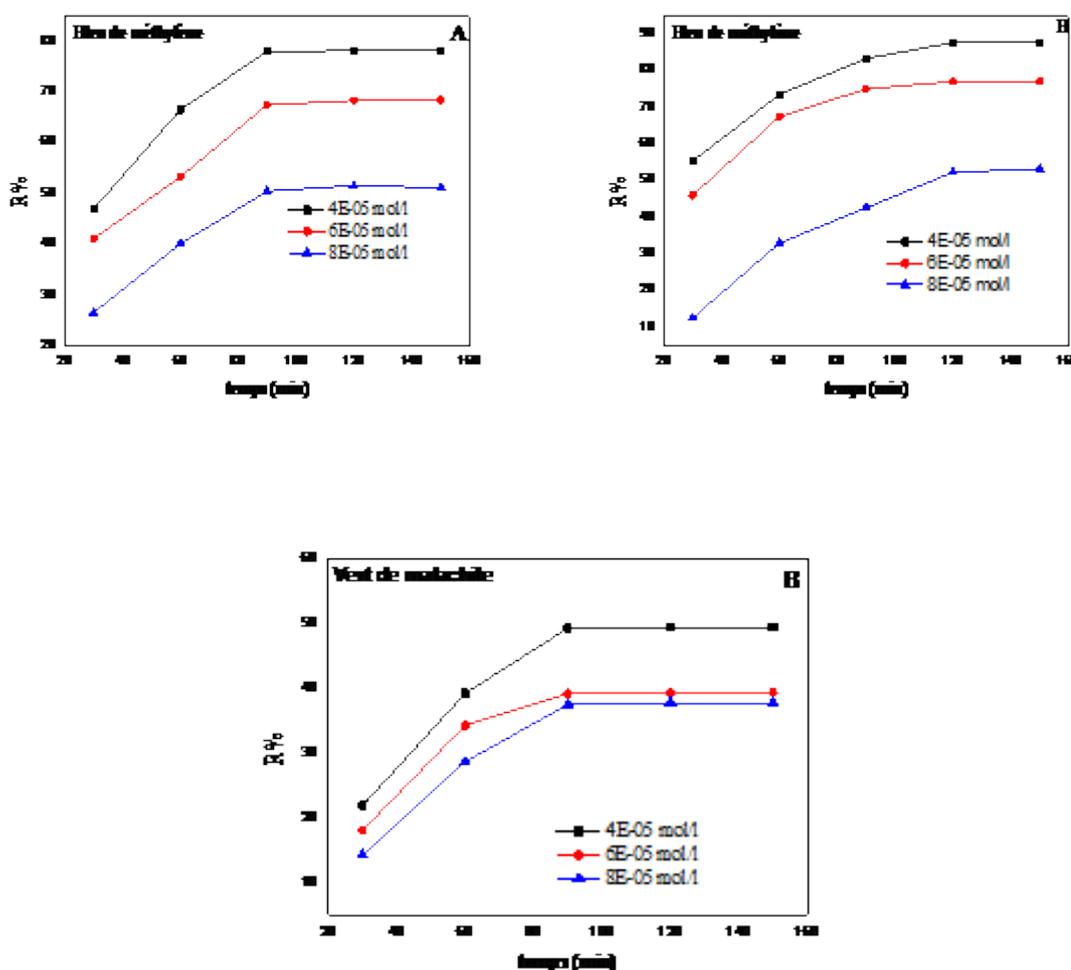


Figure 277 : Effet de temps de contact sur l'adsorption du BM à différentes concentrations avec A) argile purifié B) argile/chitosane

Les résultats montrent que l'adsorption est rapide au début du processus d'adsorption et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact puis se stabilise à l'approche

de l'équilibre. Le temps d'équilibre, temps est atteint au bout de 120 min pour les différentes concentrations de vert de malachite et 90 min pour le bleu de méthylène. Ce temps sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât adsorbat pour la suite des expérimentations. La rapidité de l'adsorption au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important et au cours de temps la diffusion des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant est devient plus lente [56].

D'après la comparaison entre les résultats, nous concluons que le bio-composite (chitosane/argile) et donnée un meilleur rendement en décoloration de solution de VM et BM rapport l'argile purifiée.

III.4. 4. Effet de la concentration initiale en colorant

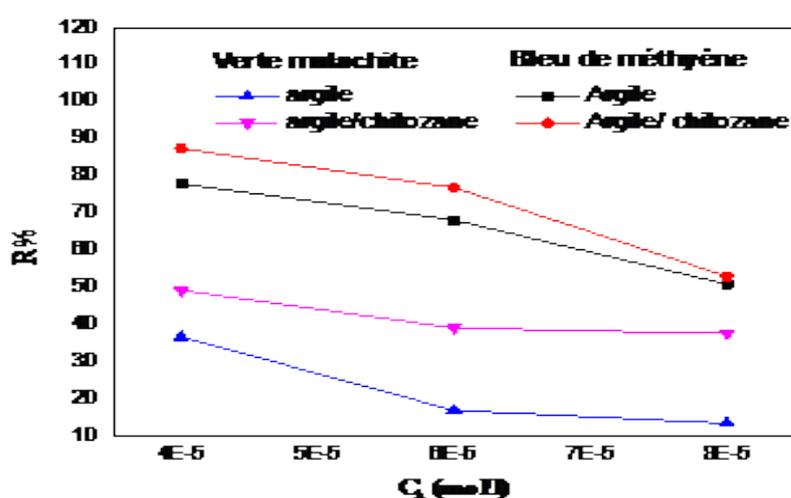


Figure 288 : Effet de la concentration initiale du BM et VM sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant avec argile purifiée et argile/chitozane.

La concentration initiale du BM et VM a un effet remarquable sur l'adsorption des colorants cationique dans les solutions aqueuses par adsorption.

L'influence de concentration initial des solutions a été étudiée dans l'intervalle de $C_0=4 \cdot 10^{-5}$ M et $C_0=8 \cdot 10^{-5}$ mol/L . Les résultats représentés sur la figure (28) montrent que la capacité d'adsorption du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et donc tout le colorant peut être retenu par l'adsorbant.

III.5. Etude cinétique de l'adsorption du BM et VM avec L'argile purifiée et film (chitosane/argile)

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de modèle pseudo-deuxième ordre pour les deux supports.

Tableau 5 : Détermination des paramètres de modèle d'adsorption Pseudo-deuxième-ordre de bleu de méthylène avec a) argile purifiée b) argile/chitosane

Modèles cinétiques et ses paramètres	La concentration initiale de bleu de méthylène (C_0)			
	mol/l	4.10^{-5}	6.10^{-5}	8.10^{-5}
	mg/l	12.8	19.8	25.6
Argile brute				
Expérimental				
$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/L)		2.06	2.64	4.10
Pseudo-deuxième-ordre				
$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/L)		1.946587467	2.61480114	3.92831548
K_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		0.019	0.032	0.046
R^2		0.999	0.99683	0.99871
Chitosane/argile				
Expérimental				
$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/L)		2.26	3.04	4.28
Pseudo-deuxième-ordre				
$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/L)		2.24	2.98	3.98
K_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		0.029	0.036	0.051
R^2		0.999	0.99683	0.99771

Tableau 6 : Détermination des paramètres de modèle d'adsorption Pseudo-deuxième-ordre de Vert de malachite avec a) argile purifiée b) argile/chitosane

Modèles cinétiques et ses paramètres	La concentration initiale de bleu de méthylène (C ₀)			
	mol/l	4.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵
	mg/l	14,6	21,9	29,2
Argile brute				
Expérimental				
Q_{e exp} (mg/L)		1.26	1.64	2.10
Pseudo-deuxième-ordre				
Q_{e cal} (mg/L)		1.246	1.61	1.927
K₂ (L mg⁻¹ min⁻¹)		0.0191	0.0327	0.0465
R²		0.998	0.998	0.997
Chitosane/argile				
Expérimental				
Q_{e exp} (mg/L)		1.56	1.84	2.15
Pseudo-deuxième-ordre				
Q_{e cal} (mg/L)		1.15676476	1.801025312	2.773993808
K₂ (L mg⁻¹ min⁻¹)		0.0226208696	0.0588892	0.08214882
R²		0.99494	0.99906	0.99608

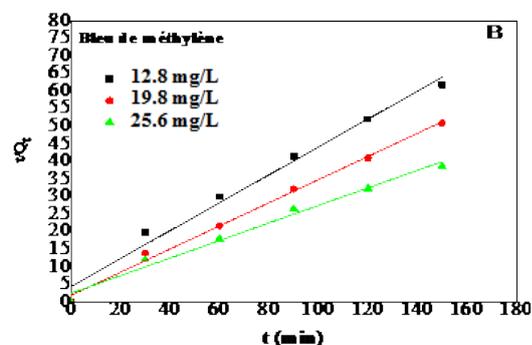
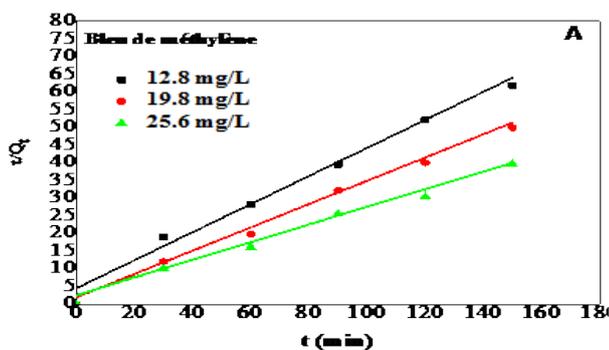


Figure 30 :Pseudo-deuxième-ordre de bleu de méthylène avec a) argile purifiée b) argile/chitosane

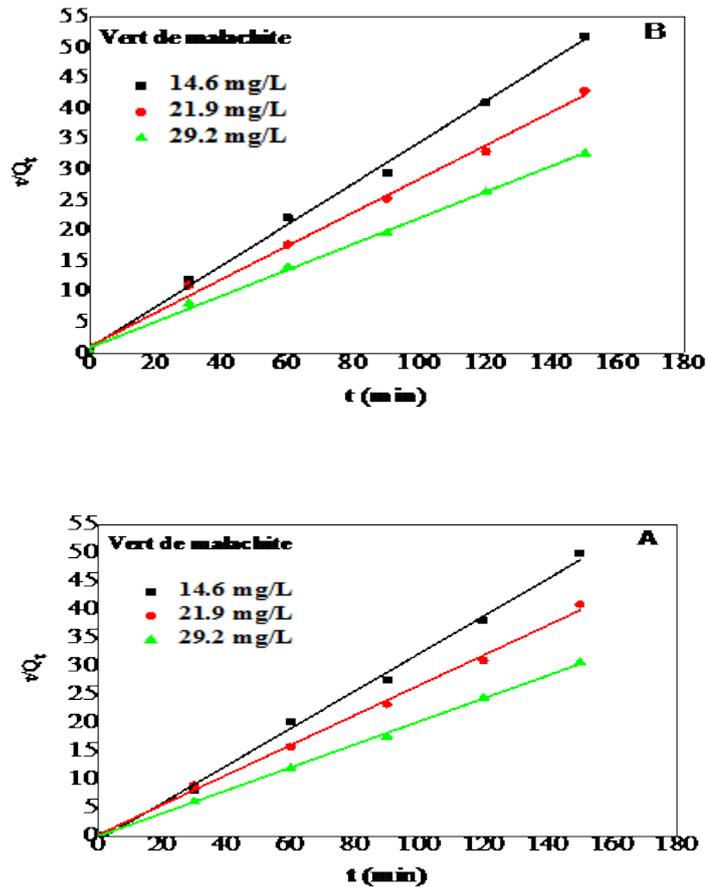


Figure 31: Pseudo-deuxième-ordre de vert de malachite avec a) argile purifiée b) argile/chitosane.

les résultats expérimentaux (figure 30 et 31) obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre. Le modèle pseudo-deuxième-ordre présentent des coefficients de corrélation à Haute valeur, qui sont proches de l'unité et plus stable a $R^2 = 0.99$ pour les trois concentrations initiales du colorant (verte malachite et bleu de méthylène) avec les deux type d'adsorbant.

Si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées de, nous constatons que l'équation de Pseudo-premier-ordre adaptent cinétiquement aux résultats expérimentaux d'adsorption.

Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration du colorant sur la surface des adsorbants en conformité avec une nature d'une chimisorption [57].

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans le but de traitements des eaux pollués par les colorants, nous avons orienté ce travail vers la rétention deux colorants cationique, le bleu de méthylène et le vert de malachite, par des membranes élaborées à partir du chitosane et d'argile purifiée, deux adsorbants naturelles, à faible couts et abondantes dans la nature.

Pour étudier et comparer la capacité et l'affinité de nos supports, envers les deux modèle de polluants contenue dans l'eau. Nous avons choisi une argile naturelle de a région de Naama, wilaya de ghardaia pour préparés des films biocomposite (argile chitosane). En suite, nous avons démontré leur potentiel d'adsorption de bleu de m éthylène et vert de malachite à partir de solution aqueuse et suivie l'influence de certains paramètres (temps de contact, la masse de l'adsorbant, concentration initiale du colorant)

Il en ressort des résultats obtenus que le rendement augmenté qui l'argile a été purifiée, le diamètre de leur particule a été diminué et avec l'augmentation de la masse de matériau adsorbant dans le cas des petits concentrations de colorant. En plus, Les cinétiques de rétention du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre

D'après les résultats, Les film (argile/chitosane) résultant de cette combinaison présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les polluants ciblées, en plus donne un meilleur rendement par apport l'argile seule.

Références
Bibliographique

Références Bibliographique

Référence

[1] **P.C. GWENAELLE**(2010), *Rétention de virus en ultrafiltration : protocole de caractérisation*, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.

[2] **FAYOUD N., ALAMI YOUNSSI S., TAHIRI S., ALBIZANE A.**, *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)*, J. Mater. Environ. Sci. 6 (11) (2015) 3295-3306.

[3] **KUMAR K.V., RAMAMURTHIV., SIVANESAN S** (2004). *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash*. J. Coll. Int. Sci. 284 14-21.

[4] [E] <https://inspection.canada.ca/salubrite-alimentaire-pour-les-consommateurs/fiches-renseignements/produits-et-risques/dangers-chimiques/vert-malachite/fra/1332268890141/1332268947157>

[5][E] <https://www.britannica.com/science/pollution-environment>

[6][E]: <http://www.toppr.com/guides/biology/natural-resources/water-and-water-pollution/>

[7] **KAFILN a**(2013): *Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar* Mémoire de master. Université Kasdi Merbah , Département Génie des Procédés , Ouargla, Algeria

[8][E] <https://www.globalwe.com/fr/solutions-fr/eaux-usees/traitement-aerobie/>

[9] **MEHDIF, a** 2014, *Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide)*. Mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen Faculté des Sciences Département de chimie, ALGERIE

[10] [E] <https://inspection.canada.ca/salubrite-alimentaire-pour-les-consommateurs/fiches-renseignements/produits-et-risques/dangers-chimiques/vert-malachite/fra/1332268890141/1332268947157>

Références bibliographique

- [11] **ABDELLAHI ELY**, (2010), *Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux*. Thèse de Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Limoges, 3 pp.
- [12] **S. OZCAN, Y. ŞAHIN KOPRAL A.S., M.A., Oturan**: "*Degradation of picloram by the electro-Fenton process*". J. Hazard. Mater. 153 (1-2), 718-727.
- [13] **T. CHUA, A. JUMASIAH THOMAS S. CHOONG Y** (2004), "*Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview*", Desalination. vol. 175, pp.305-316.
- [14][E]<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01864a025>
- [15] **C. LAFLEUR, J.FORTIER , L.KHAROUNE , M. KHAROUNE** (Février 2008), « *Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles* », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricoleinc).
- [16] **DEBRAY B**(1977). *Système d'aide à la décision pour le traitement des déchets spéciaux*. Thèse de doctorat, science et technique du déchet, Lyon, 313 p.
- [17] **CRINIG, BADOT M** (2007), *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Press universitaire de Franche-Comté, France.p 24.
- [18] **Desjardins R** (1997), *Le traitement des eaux*. 2^{ème} édition, Montréal, p 38-48.
- [19] **ABDELHALIM S. H., SHEHATA A. M. A., EL-SHAHAT M. F** (2003), "*Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials*", Water Research, vol. 37, pp. 1678-1683.
- [20] **JEAN-MARC BERLAND et CATHERINE JUERY**(2002), « *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*, Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre.
- [21] **ROBINSON T., MCMULLAN G., MARCHANT R, NIGAM P** (2001), « *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative* », Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255.

- [22] WANG X, LIANG X, WANG Y, LIU M., YIN D (2011), *Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave induced phosphoric acid and zinc chloride activation*. Désaliénation 278: 231-237.
- [23] WINGENFELDER H.C., FURRER G., SCHULIN R. (2005). *Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites*. Environ. Sci. Technol. 39: 4606-4613.
- [24] LEINEKUGEL-LE-COCOQD. (2004). *Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.)* ; Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard – Lyon 1
- [25] MANCEAU, A, MARCUS , M.A, TAMURA, N (2002), « *Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science* ». Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428..
- [26] ERRAIS E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- [27] GUECHI E. (2013), *Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût*. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [28] HAMOUCHE A. (2013), *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*. Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara – Boumerdes.
- [29] SEKIRIFA M.L (2013), *Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes : Application au traitement d'effluent aqueux*. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba.
- [30] SEDIRA N. (2013), *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.

- [31] **KERRAMI A et AMRANE Y** a (2014):*Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur deux types de kaolins naturels et traités thermiquement*, MEMOIRE DE LASTER, Université A. MIRA - Béjaïa -Faculté des Sciences Exactes Département de Chimie, Algeria.
- [32] **MEHDI.F, a (2014)**, Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications l’adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE, ALGERIE
- [33] [E] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01864a025>
- [34] **C. H. GILES, T. H. MACEWAN, S. N. NAKHWA, D. Smith** "*Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids*" journal of the Chemical Society, pages 3973-3993 (1960)
- [35]**BENHAMED, IMANE.**"*Amélioration par ajout d’un métal de transition de la régénération in situ d’un charbon actif par oxydation catalytique.*" École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23, 24.
- [36] **KUMAR, U, BANDYOPADHYAY, M**(2006), "*Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk*", Bioresour. Technol., 97, 104–109.
- [37] **KUMAR. A, KUMAR S, GUPTA D.V** (2007), *Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics*, Hazardous Materials, 147, 155-166.
- [38] **G.D. HASLEY**(1952), *the role of surface heterogeneity*, *Advances Catalysis*. 4 259-269.
- [39] **FIANI** (2000), *Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur*, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France.

Références bibliographique

- [40] **BARRER**(1978), *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press.
- [41] *Industrial alumina chemicals*, ACS Monograph. 184 (1986).
- [42] **C. MORENO –CASTILLA** (2004), *Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials*, 42, 83, 94. Available online at www.sciencedirect.com.
- [43] **SUET –YEN SUNG ,LEE TIN SIN ,TIAM –TING TEE ,SOO-TUEEN BEE ,A.R.RAHMAT ,W.A.W.A RAHMAN ,ANN-CHEN TAN et M .VIKHRAMAN**. *Antimicrobial agents for food packaging applications*, Trends in Food Science & Technology 33 :110-123. 2013
- [44] **EI-HENDAWY, A.-N.A, SAMARA, S.E, GIRGIS , B.S,** (2001), *Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs*, Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects, 180, 209–221.
- [45] **F. A. A. SAGHEER ,M.A.AL-SUGHAYER ;MUSLIM , et M.Z.ELSABEE** « *Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf* », Carbohydr. Polym., vol. 77, no 2, p. 410-419, juin 2009.
- [46] **ERFANDABAGHI ZADEH**, *Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane*, mémoire de maîtrise en génie chimique Québec, Canada,2018.
- [47] **C. N. CUTTER**, “Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods,” Meat Sci., vol. 74, no.1, pp. 131–142, 2006.
- [48] **F. CROISIER and C .JEROME**, “*Chitosan-based biomaterials for tissue engineering*,” Eur.Polym. J., vol. 49, no. 4, pp. 780–792, 2013.

Références bibliographique

[49] NUGRAHA EDHI SUYATMA, *développement de films biodegradables à base chitosane*. Thèse de doctorat, 2006.

[50] E.AGULLO M.S.RODRIGUEZ, V .RAMOS et L.ALBERTENGO .*Present and future role of chitin and chitosan in food*. Macromolecular Bioscience, 3(10), 521–530. 2003.

[51] Y.J.Jeon, J. Y. V. A. Kamilet F. Shahidi : *Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 5167–5178. 2002.

[52] « *Chitine et chitosane - L'Actualité Chimique* ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lactualitechimique.org/Chitine-et-chitosane>. [Consulté le: 11-sept-2018].

[53] Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, PDF (2016) AZUR.

[54] Barka N, Ouzaouit K, Abdennouri M, Makhfouk M, (2013), J. Taiwan Inst, Chem Eng, (44) 52-60.

[55] J-F. Fiset, J-F. Blais, R. Ben cheick, R. Dayal Tyagi, (2001), Revue des sciences de l'eau, 13 (3) 323-347.

[56] Joel Graindorge, Eic Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, (2007).

[57] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, « Adsorption of acid dye onto organobentonite », J. Hazard. Mater., 128, 138-144 (2006).

Les Annexes

Les Annexes

Annexe 01 : les Analyse chimique de l'argile (au sien de laboratoire de LTPS)

LABORATOIRE DES TRAVAUX PUBLICS DU SUD
ANALYSE GRANULOMETRIQUE DES SOLS

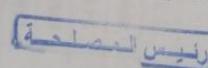
(Méthode par tamisage à sec après lavage)
NF P 94-056 Mars 1996
 (Méthode de tamisage par voie humide)
XP P 94-041 Dec. 1995

Structure : Unité Ghardaia
Lieu de travail : S^{ce} ID
N° Dossier interne : 01/11/2021
Equipements Utilisés : Balance / Etuve

Echantillon : E 01
Date : 20/04/2021
Operateur : BENGAIID -Y
N° D'inventaire : L21.09.15 / L49.01.91

Poid De L'Echantillon (g)	Tamis (mm)	Poid Refus Partiels (g)	Poids refus Cumulés (g)	Poids refus cumulés (%)	Complément à 100	Tamisat (%)
Grs						
	5	0,00	0,00			
	2	0,00	0,00	0,00	100,00	100
	1	0,29	0,29	0,04	100,00	100
800 Grs	0,4	0,34	0,63	0,08	99,96	100
	0,2	0,57	1,20	0,15	99,92	100
	0,1	0,61	1,81	0,23	99,85	100
	0,08	0,00	1,81	0,23	99,77	100
				0,23	99,77	100

L'Opérateur 

Visa du responsable 

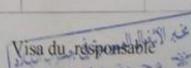
LABORATOIRE DES TRAVAUX PUBLICS DU SUD
ANALYSE CHIMIQUE SOMMAIRE

Structure : Unité Ghardaia
Lieu de travail : Service chimie
N° Dossier interne : 01/11/2021
Date : 20/04/2021
Equipements utilisés : Balance- Etuve-Four.

Echantillon
Opérateur:
N° D'inventaire : L 21.06.01 -L49.08.09 -L53.02.86

ÉCHANTILLON		E1											
		Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2		
INSOLUBLES NFP 15-461	Creuset+précipité	29.923											
	Creuset vide	29.154											
	Poids du résidu	0.769											
	% Insolubles	76.9											
SULFATES BS 1377	Creuset+précipité												
	Creuset vide	17.945											
	Poids du résidu												
	% SO ₃ ²⁻												
CARBONATES NFP 15-461	V NaOH												
	% CaCO ₃	17											
	PH _i (initial)	7.55											
CHLORURES Méthode de Mohr	PH _t (titrage)	6.85											
	V _{AgNO3}	1.1	1.1										
	V _m (moyen)	1											
	%Cl	0.071											
	% NaCl	0.116											
MATIERE ORGANIQUE NFP 94-055	% Matière organique	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄
		V _m =				V _m =				V _m =			
AUTRES ESSAIS													

L'Opérateur

Visa du responsable 

LABORATOIRE DES TRAVAUX PUBLICS DU SUD

ANALYSE
SEDIMENTOMETRIQUE
NFP 94 - 057 Mai 1992

Structure : U/G
N° Dossier interne : 01 / 11 / 2021
Échantillon : E 01
Équipements utilisés : BALANCE/ETUVE

Lieu de travail : S^{CE} ID
Date : 26 . 04 . 2021
Opérateur : BENGAIID YAMINA
N° D'inventaire: L21.09.15/L49.01.91

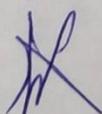
Température ° C	Temps	Durée de chute	R'=R -1000 R : lecture au densimètre	Correction (C)	Lecture corrigée R1=R'+C Ou R1=R'-C	Diamètre (D)	% des éléments (D) sur l'ensemble de l'échantillon
20.4C°	8h30	30 "	22	+0.108	22.108	0.075	100
20.4C°	8h31	01'	21	+0.108	21.108	0.055	95
20.4C°	8h32	02'	20	+0.108	20.108	0.038	91
20.4C°	8h35	05'	18.5	+0.108	18.608	0.025	84
20.4C°	8h40	10'	17	+0.108	17.108	0.017	77
20.C°	8h50	20'	15	000	15.00	0.012	68
20.C°	9h10	40'	12	000	12.000	0.008	54
20.C°	9h50	80'	8	000	8.000	0.006	36
20.C°	11h10	160'	05	000	5.000	0.004	23
20.C°	13h20	320'	03	000	3.000	0.003	14
20.8C°	24 h	1440'	1.5	+0.152	1.652	0.002	07
20.2C°	48h	-	0.5	+0.038	0.538	0.001	02
-	72 h	-	00	-	-	0.0005	00

Remarque :

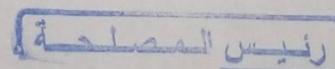
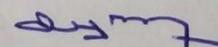
$$p' = \frac{y}{100} \times p \quad \text{avec } y = \% \text{ du passant à } 0.080 \text{ mm} = 100$$

R1= R' + C Si T° > à 20 ° C
R1= R' - C Si T° < à 20 ° C

L'Opérateur



Visa du responsable

RAPPORT D'ESSAI Limites d'Atterberg NF P 94 - 51																	
Client : Projet : 01 / 11 / 2021 Endroit :	N° Projet : sans titre Réf. Client : N° rapport : Rév :																
Echantillon n° : Sondage n° : E 01 Profondeur : Matériaux :	Provenance : Endroit de prélèvement : Prélevé par : Date prélèvement :																
Reçu le : Date essais : 21 . 04 . 2021																	
Limite de Liquidité (%) : WL = 68,37 Limite de Plasticité (%) : WP = 31,15 Indice de Plasticité (%) : IP = 37,22																	
Teneur en eau naturelle (%) : Weau =																	
<p style="text-align: center;">Limite de liquidité</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">Limite de plasticité</th> </tr> <tr> <th style="width: 20%;">Ech N°</th> <th style="width: 80%;">W (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">31,43</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">31,25</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">30,77</td> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>	Limite de plasticité		Ech N°	W (%)	1	31,43	2	31,25	3	30,77						
Limite de plasticité																	
Ech N°	W (%)																
1	31,43																
2	31,25																
3	30,77																
<p style="text-align: center;">ABAQUE DE CASAGRANDE</p>																	
Remarque :																	
Préparé par : BEN GAID YAMINA	Date :																
Approuvé par :	Date :																
OULED YAHIA -M																	

