

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2022

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :
MADAT Raouia

En vue de l'obtention du diplôme de **Master II** en :

Filière : Chimie
Option : Chimie d'environnement

Thème :

**Contribution à l'élaboration d'un bio composite à base d'adsorbants
enrobés dans une matrice polymère
Application au traitement des eaux**

Devant le jury composé de :

Berriche.L
Ferhat.M
Boudaa.A

MCB
MCB
MAA

UAMOB
UAMOB
UAMOB

Président
Encadreur
Examineur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'université de Bouira au niveau de laboratoire de chimie

Je tiens vivement à remercier mon encadreur de mémoire Monsieur **Ferhat mourad**, qui m'a encadré durant ma thèse. Qu'il reçoive toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, et pour tout le soutien qu'il m'a accordé pendant la période de recherche. Je saisis cette occasion pour lui exprimer mon haute estime, considération et gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur **Berriche Lakhdar** docteur à La Faculté des Sciences de Bouira, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire

Je tiens à remercier Monsieur **Boudaa Amrane**, Maître de conférences à la faculté sciences de Bouira pour son aide judicieuse et disponibilité. Il me fait Aujourd'hui l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Bestani Amar**, enseignant à La faculté de science de Bouira de m'avoir passé ses conseils scientifiques. Mes remerciements vont aussi à Madame **Hammani Siham** responsable de laboratoire de chimie à la faculté de Bouira et Madame **Halem** chef de département de chimie pour leurs disponibilités et aides scientifiques. Mes remerciements à tous les collègues et membres de l'équipe du laboratoire pour l'ambiance très agréable dans laquelle s'est déroulé ce travail et pour l'esprit d'entraide qu'ils m'ont toujours manifesté.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail :

A ma mère

A mon frère

A mes tantes :

Houria ;Nadjia ;Saida ;hamida ;Ali ;abdkeder

A mon grand père et mes cousines

Table des matières

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

Chap I: Recherche bibliographique

1. Pollution des eaux	4
2. Utilisation des minéraux argileux	5
2.1. Différentes classe d'argiles.....	5
2.2 Propriétés des minéraux argileux	8
3.Utilisation des charbons actifs.....	8
3.1 Structure du charbon actif.....	9
3.2 Morphologie du charbon actif	11
3.2.1 Charbon actif en poudre (CAP).....	11
4.Utilisation du chitosane.....	11
4.1 définition :.....	11
4.2 Propriétés physico-chimiques :.....	12
4.2.1 Solubilité du chitosane	13
4.2.2 Propriétés gélifiantes :.....	13
4.2.3 Technologies de gélification	13
5.L'encapsulation (enrobage) :.....	14
5.1 Définition :.....	14
5.2 Procèdes d'encapsulation ;	14
5.2.1 Les méthodes d'encapsulation :.....	15

6.L'adsorption	15
6.1 Adsorption en mode continu (dynamique)	16
6.2 Modèle d'adsorption sur colonne à lit fixe	18

Chap II: Mtériels et Méthodes

introduction.....	20
1.Matériel :	20
1.1. Produits chimiques :	20
1.2 Verreries de laboratoire :	21
1.3 Appareillage :	21
2.Méthodes	21
2.1 Synthèse du chitosane par la désacétylation de la chitine :	21
2.2 Determination de DDA par dosage conductimetrique basique :	21
2.2.1 Protocole :	21
3.Elaboration et caractérisation des billes à base du chitosane synthétisé	23
3.1 Elaboration des billes composites (chitosane/bentonite)/(chitosane/charbon actif) :....	23
3.1.1 peparation de la solution gel du chitosane :	23
3.1.2 Préparation des billes de (Chitosane) :	23
3.1.3 Préparation du mélange, gel du (chitosane/bentonite) :	24
3.1.4 Préparation des billes composites (Chitosane / bentonite) :	24
3.1.5 préparation du mélange gel du (chitosane/charbon actif) :	24
3.1.6 Préparation des billes composites (Chitosane / charbon actif) :	24

3.2 Réticulation des billes du chitosane par le dichloroéthane :	25
3.3 griffage des billes composites (chitosane/bentonite) ;(chitosane/charbon actif) reticulées par dodécyl sulfate de sodium :	25
4.Caractérisation des billes du chitosane :	26
4.1 Taux d'humidité :	26
4.2 Diamètre moyen et la masse volumique des billes :	26
4.3 Caractérisation des billes par IRTF :	27
5. Adsorption du bleu de méthyle par les billes composites (chitosane/bentonite) :	27
5.1 Caractéristiques du colorant étudié (BM) :	28
5.2 Préparation de l'adsorbat «Bleu de méthylène » :	29
5.2.1 Préparation de la solution mère du BM :	29
5.3 Courbe d'étalonnage du BM :	29
5.4 Procédure expérimentale du processus d'adsorption :	29
5.4.1 Mise en œuvre de la colonne à lit fixe :	29
5.5Etude de la sorption de BM en mode continu :	31
5.6 Méthode de dosage :	31
6.7.Etude des paramétriques :	31
6.7.1. Effet de la concentration initiale du BM et le temps de contact :	31
6.7.2. Effet de la masse de l'adsorbant :	31
6.7.3 Effet du pH de la solution du BM :	32
7. Analyse des résultats :	32

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	8
Figure 2: Structure de charbon actif	10
Figure 3: Charbon actif (a) non graphitant et (b) graphitant	10
Figure 4: Charbon actif en poudre	11
Figure 5: Modèles de colonne d'adsorption à lit fixe	16
Figure 6: Colonne d'adsorption illustrant la zone de transfert de masse	17
Figure 7: Billes composites chitosane charbon actif humide	25
Figure 8: Billes composites chitosane bentonite humide	26
Figure 9: Mesure du diamètre des billes à l'aide d'un pied à coulisse.	27
Figure 10: Structure de bleu de méthylène	29
Figure 11: Model de colonne utilisée	30
Figure 12: Photo du montage de l'adsorption par colonne à lit fixe	30
Figure 13: Structure de chitosane	35
Figure 14: Dosage conductimétrique basique du chitosane préparé :	35
Figure 15: Tube à visser	36
Figure 16: Evolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose en chitine désacétylée à 30°C	38
Figure 17: Spectre IR de : bentonite, chitosane et composite chitosane-bentonite	40
Figure 18: Spectre IR d'échantillons : bentonite-chitosane-SDS et SDS	41

Figure 19: Analyse ATG Ch-Bt (A)/ Analyse ATG Ch-Bt-SDS (B)	42
Figure 20: Effet de la composition des billes sur le temps de saturation	44
Figure 21: Variation de temps de saturation en fonction de la composition des billes composites	44
Figure 22: Variation des capacités d'adsorption maximales en fonction de la composition des billes	45
Figure 23: Effet de la hauteur du lit sur le temps de saturation	46
Figure 24: Variation de temps de saturation en fonction de la hauteur du lit	47
Figure 25: Effet de la concentration initiale de BM sur le temps de saturation	48
Figure 26: Variation de temps de saturation en fonction de la concentration initiale de BM.	48
Figure 27: Effet du ph sur le temps de saturation	49

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1: Composition chimique de divers minéraux argileux	6
Tableau 2: Tailles de pores de charbon actif	9
Tableau 3: Méthodes d'encapsulation	15
Tableau 4: Produits chimiques utilisés	20
Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	28
Tableau 6: Caractéristiques de l'échantillon du chitosane obtenu.....	38
Tableau 7: Diamètres, masse volumique et taux d'humidité des billes composites.....	39
Tableau 8: Composition en pourcentages massiques des billes composites.....	41
Tableau 9: Capacités d'adsorption du BM par différentes billes composites.....	45

Liste des abréviations

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

Ch : Chitosane

SDS : Dodécyle sulfates de sodium

CA : Charbonne actif

Eq : Equation

DDA : Degré de désacétylation

Introduction générale

Introduction générale

Les activités industrielles au cours des dernières décennies ont de plus en plus mis l'accent sur l'environnement, mais ont également un impact négatif sur la vie aquatique et la santé humaine. En particulier, les colorants qui représentent une classe hautement visuelle de polluant qui sont intensément utilisés dans les industries du papier, des tapis, de l'impression, du cuir, de l'alimentation et du textile. En étant rejetés directement sans traitement préalable et dotés de structures aromatiques complexes, les rendant résistants aux conditions environnementales, difficilement biodégradables, la plupart des colorants synthétiques sont toxiques pour les organismes aquatiques, cancérigènes, mutagènes et susceptibles de nuire gravement à la santé humaine en endommageant des organes vitaux. Dans cette étude, le bleu de méthylène comme colorant a été choisi comme molécule d'adsorbat, car il est largement utilisé dans l'industrie pour la teinture du coton, du bois et de la soie [3]. Lorsqu'il est rejeté dans l'environnement, il peut générer des maladies chez l'homme et les animaux, comme les vomissements, la diarrhée et des lésions oculaires [3]. Il est donc souhaitable d'éliminer les effluents liquides chargés des polluants tels que le bleu de méthylène avant leur rejet dans l'environnement. Plusieurs techniques ont été proposées pour éliminer les colorants des eaux usées, notamment : différents modes de dégradations, la floculation, la coagulation et l'échange d'ions. L'adsorption sur un adsorbant solide reste une technique de choix en raison de sa simplicité, sa facilité d'utilisation et son faible coût. En tant que solide, le charbon actif (CA) adsorbant largement utilisé en raison de ses propriétés chimiques et texturales, entre autres propriétés [9].

Des charbons actifs préparés à partir de nombreux déchets en tant que précurseurs et la bentonite appliquée à l'élimination du bleu de méthylène (MB) dans des effluents liquides ont été rapportés dans la littérature [16] mais limités à des procédés discontinus (batch) dans un simple récipient à agitation. Dans cette étude, le mode continu (colonne à lit fixe est largement adoptée à l'échelle industrielle) a été utilisé pour éliminer le même colorant, Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre général de la protection de l'environnement et le développement des nouveaux matériaux composites appliqués aux traitements des eaux.

Les objectifs de cette étude sont :

- La dépollution des eaux contaminées par les colorants tels que le bleu de méthylène.

- L'utilisation du chitosane comme matrice biologique pour la synthèse des matériaux composite
- L'élaboration de nouveaux matériaux adsorbants composite (Ch-Bt-SDS) et (Ch-CA)
- Caractérisation et estimation des différentes propriétés
- L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux composite synthétisés dans une colonne à lit fixe

Chapitre I :
Partie bibliographique

Introduction :

Au cours de la dernière décennie, la pollution de l'environnement est devenue un grave problème dans le monde dû aux développements technologique et industriel qui augmentent la production et l'utilisation d'un grand nombre d'espèces chimiques entraînant leur accumulation dans les rejets en sortie des zones de production et dans l'environnement affectant ainsi directement la santé humaine en raison de leur toxicité directe ou chronique ou des produits de leurs métabolites à travers la consommation d'aliments et d'eau contaminée. Les scientifiques et les autorités sanitaires ont déployé des efforts considérables pour assainir et prévenir la pollution. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés. Les rejets industriels contenant plusieurs types de substances polluantes telles que les colorants, les huiles, les solvants et les hydrocarbures affectent directement les écosystèmes correspondants.

L'industrie en Algérie a connu un développement important augmentant ainsi les activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination, exerçant ainsi une pression sur la qualité des eaux.

I.1. Pollution des eaux

La pollution de l'eau est généralement définie comme tout changement physique, chimique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un impact négatif sur les organismes vivants dans l'environnement ou qui rend une ressource en eau impropre à une ou plusieurs de ses utilisations bénéfiques. Certaines principales catégories d'utilisations bénéfiques des ressources en eau comprennent l'approvisionnement public en eau, l'irrigation, les loisirs, la production industrielle et la conservation de la nature. Les types de substances polluantes les plus courants sont : Les déchets humains et animaux ainsi que les effluents des industries de traitement des produits de transformation, en récurrence l'utilisation des colorants.

Procédés de traitement des eaux

Les techniques efficaces d'élimination des composés hautement toxiques dans l'eau ont suscité un intérêt considérable. Un certain nombre de méthodes telles que la coagulation, la filtration, la précipitation, l'ozonation, l'adsorption, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'oxydation avancée ont été utilisées pour éliminer ces composés polluants [1].

Les différents procédés de traitement des eaux actuellement en place peuvent être classés comme suit :

- Les procédés basés sur la formation d'une phase concentrée en polluants. Parmi ces techniques on trouve l'évaporation, la pervaporation, l'osmose inverse et la filtration.
- Les procédés basés sur l'extraction. Dans cette classe on trouve l'adsorption, l'extraction liquide-liquide, l'échange ionique et la précipitation,
- Les procédés de minéralisation. Sont réalisés soit par biodégradation ou dégradation catalytique, soit par pyrolyse et incinération des composés organiques.

La plupart des méthodes d'élimination sont très coûteuses ou inefficaces. L'adsorption, est l'une des techniques les plus prometteuse et la plus largement utilisée pour l'élimination des polluants dissoutes. Son efficacité est dû à sa facilité d'utilisation, sa faisabilité économique et son efficacité élevée, même à des concentrations inférieures à 10 mg/L Cette technique à fait l'objet d'important développements grâce à l'utilisation de nouveaux adsorbants tels que l'oxyde de graphite [2], les nanotubes de carbone [3], le chitosane [4], les matériaux composites [5], les nanoparticules métalliques [6,7] et les adsorbants magnétiques [5,6].

Malgré le développement technologique avancé de ces nouveaux matériaux adsorbants, les charbons actifs et les argiles restent les matériaux les plus utilisés comme adsorbants dans divers processus industriels de séparation et de traitement d'effluents liquides et gazeux.

I.2. Utilisation des minéraux argileux

I.2.1. Différentes classes d'argiles

Le terme «*Argile*» s'applique au matériau minéral ayant des particules de taille inférieure à 2 μ m, de composition chimique similaire ainsi que des structures cristallines communes[8]. Les argile possèdent différentes caractéristiques physiques tels que : la plasticité, la finesse des grains, la dureté, la cohésion et la capacité de modifier la surface [9]. Les argiles sont des aluminosilicates hydratées composées d'un mélange de cristaux minéral et d'oxydes métalliques[10]. A partir de ces propriétés, les argiles sont désormais classer en différents groupes tels que : les smectites (la montmorillonite et la saponite), la mica (illite), la kaolinite, la vermiculite, la serpentine, la pyrophyllite(talc), la sépiolite etc[11]. En 1962 Grim a été le premier à proposer la classification des minéraux argileux qui a conduit par la suite à tracer la nomenclature du diverses minéraux argileux [12]. Selon le même auteur il y a trois types d'argiles importants (la kaolinite, la montmorillonite et l'illite). Presque, toutes les argiles ont une composition similaire à ces trois minéraux [13]. Les argiles ont des particules de tailles très

fine et des structures poreuses complexes à surface spécifique relativement élevée, ce qui permet de fortes interactions physico-chimique avec les espèces dissoutes. Ces interactions sont dues à l'attraction électrostatique, la cristallinité et l'adsorption ou la réaction d'échange spécifique du cation [13].

- a) **La Bentonite** : composée, principalement, d'hydrate de silicate et d'aluminium, de magnésium, de calcium, appelé montmorillonite qui est un minéral argileux du groupe des smectites. Minéral hautement colloïdale, composé de particules très fines, produit par dévitrification in-situ des cendres volcaniques [14].
- b) **La montmorillonite** : Le terme montmorillonite est utilisé pour un groupe d'argile de même composition minéralogique et/ou pour un type d'argile spécifique à ce groupe [108]. Smectite est un nom donné au groupe d'argile comportant dans leur composition minéralogique de Na, Ca, Mg, Fe et des silicates de Li-Al [15,16]. Les noms de minéraux du groupe smectite couramment utilisés sont Na-montmorillonite, Ca-montmorillonite, saponite (Mg), la nontronite (Fe) et l'hectorite (Li) [16].
- c) **L'illite et chlorite** : sont les principales composantes commun de l'argile, on les trouve aussi comme impureté dans le calcaire [17]. Le groupe illite comporte les micas hydratés, Phengite, Brammalite, Celadonite et Glauconite (argile à grains de sable vert), formé par décomposition de certains micas et feldspaths [18]. Le tableau 1 donne la composition chimique de divers types d'argile naturel [19]. Les données mentionnées dans le tableau, montrent que les argiles sont majoritairement constituées de l'alumine et de la silice en quantités importante, de fer, de calcium, d'oxyde de magnésium ainsi que d'autres éléments en faible quantité. Les valeurs de perte au feu montrent que les teneurs en matières carbonée sont inférieure à celles des matières minérales (tableau1). Tous les résultats confirment clairement que les minéraux argileux peuvent être utilisés comme adsorbant efficace pour réduire la concentration de divers contaminants métalliques et organiques dans les eaux contaminées.

Tableau 1: Composition chimique de divers minéraux argileux

Argiles naturel	Composition minéralogique (% massique)								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Perte au feu	CaO	NaO	K ₂ O	MgO
Montmorillonite	65.34	2.38	12.89	0.52	8.06	0.24	0.53	1.54	0.95
Argile indigène	46.22	0.61	38.40	-	13.47	0.86	-	-	0.37
Smectite pure	50.08	6.00	17.40	-	20.31	0.28	1.39	0.84	3.95
Argile Egyptienne	50.65	4.61	30.31	1.65	-	0.27	0.16	-	0.20
Argile kaolinite	53.70	2.00	43.60	0.10	-	-	-	0.50	-
Argile d'illite	62.72	5.58	14.34	0.82	-	7.27	1.01	3.59	1.82
Beidellite	58.08	2.96	29.92	0.22	-	0.63	1.85	0.22	5.48
Argile indienne	48.12	2.48	34.54	0.40	12.44	0.83	-	-	0.50
Vermiculite	39.00	8.00	12.00	-	-	3.00	-	4.00	20.00
Kaolin	46.70	0.75	37.33	<0.01	13.68	<0.10	<0.10	0.93	<0.10
Argile nigérienne	48.62	2.88	34.82	0.01	11.54	0.10	0.06	0.94	0.23
Argile figuline (Ball Clay)	53.70	1.99	31.31	1.91	10.03	0.41	0.44	-	-
Argile d'enfouissement	42.35	13.36	16.06	-	-	22.51	1.56	2.50	1.68
Argile algérienne	23.34	8.86	7.02	-	-	0.78	-	4.07	1.91
Argile tunisienne	52.50	3.00	18.20	-	16.00	2.81	1.78	1.50	2.45
Argile de Burkina Faso	56.51	4.11	23.24	0.66	11.64	1.46	0.10	1.77	0.54
Sépiolite	55.21	0.15	0.43	0.05	19.21	0.20	0.10	0.15	24.26
Argile de JebelTajra	62.72	5.58	14.34	0.82	-	7.27	1.01	3.59	1.82
Argile chinoise	46.22	0.68	38.40	-	13.47	0.86	-	-	0.37
Palygorskite	56.50	3.63	7.87	0.05	19.84	0.20	0.07	0.28	10.81
Argile d'Ugwuoba	47.32	1.14	25.91	-	13.56	4.39	2.86	1.07	3.14
Attapulgate	58.38	-	9.50	0.56	-	0.40	-	-	12.10
Clinoptilolite	65.52	1.04	9.89	0.21	10.02	3.17	2.31	0.88	0.61
Hectorite	62.71	-	-	-	-	-	3.23	-	17.12
Argile de poterie	44.97	9.32	20.85	1.20	-	17.81	0.07	0.33	1.12
Dolomite	0.25	0.03	0.07	0.02	47.25	30.29	0.03	0.03	21.75
Argile Bofe Clay	46.60	3.58	7.43	0.42	-	0.44	0.54	0.12	1.34
Halloysite	46.86	2.27	34.10	2.72	12.60	0.13	0.05	0.80	0.08
Chlorite	27.40	2.40	18.90	-	-	-	-	-	34.00
Argile de Mayo-Belwa	59.80	2.54	7.08	-	-	-	4.39	2.54	0.30
Argile rouge	41.10	6.05	31.48	1.49	16.58	0.28	0.62	1.77	0.35
Leca	66.06	7.10	16.57	0.78	1.36	2.46	0.69	2.69	1.99
Argile de Bejoypur	72.09	1.01	18.69	1.02	-	0.10	0.11	0.61	0.14
Diatomite	72.00	5.80	11.40	-	-	1.50	7.20	-	-
Argile de Saroj	39.10	5.53	11.98	-	23.60	17.30	0.69	1.23	4.28
Argile de Caro	53.35	0.99	30.33	1.23	11.35	0.09	0.13	2.06	0.47
Argile Brésilienne	59.57	11.31	22.28	1.03	-	0.72	0.01	2.83	2.25
Argile marron	51.10	4.45	15.57	0.13	-	10.57	0.17	3.42	0.86
Argile	45.00	5.10	10.90	-	16.60	15.00	0.94	1.09	4.03
SpentBleachingclay									
Argile de boue rouge	2.15	7.15	51.07	-	33.90	1.07	2.84	-	-

I. 2. 2. Propriétés des minéraux argileux

D'après, les travaux effectués par plusieurs chercheurs [20-21]. Les propriétés importantes découlant de la composition minéralogique des argiles sont :

- La structure en couches ;
- La taille des ions échangeables ;
- La texture ;
- La capacité d'échange ionique ;
- La plasticité ;
- La capacité de rétention des ions et/ou de l'eau sur la surface ;
- La grande capacité d'adsorption.

Ces propriétés, procurent aux minéraux argileux le pouvoir de retenir divers molécules organique et inorganique toxiques sur leurs surfaces.

I. 3. Utilisation des charbons actifs

Le charbon actif est défini comme un matériau carboné ayant une grande surface interne et une structure poreuse hautement développée (figure 1) résultant du traitement de matières premières lors de réactions à haute température. Il est composé de 87% à 97% de carbone, mais contient également d'autres éléments en fonction de la méthode de traitement utilisée et de la matière première utilisée. Sa structure poreuse lui permet d'absorber efficacement des matériaux de la phase liquide et gazeuse. Son volume poreux se situe généralement entre 0,20 et 0,60 cm³/g et s'est avéré atteindre 1 cm³/g. Sa surface spécifique varie généralement entre 800 et 1500 m²/g, mais selon certaines méthodes d'activation, elle peut dépasser les 3000 m²/g

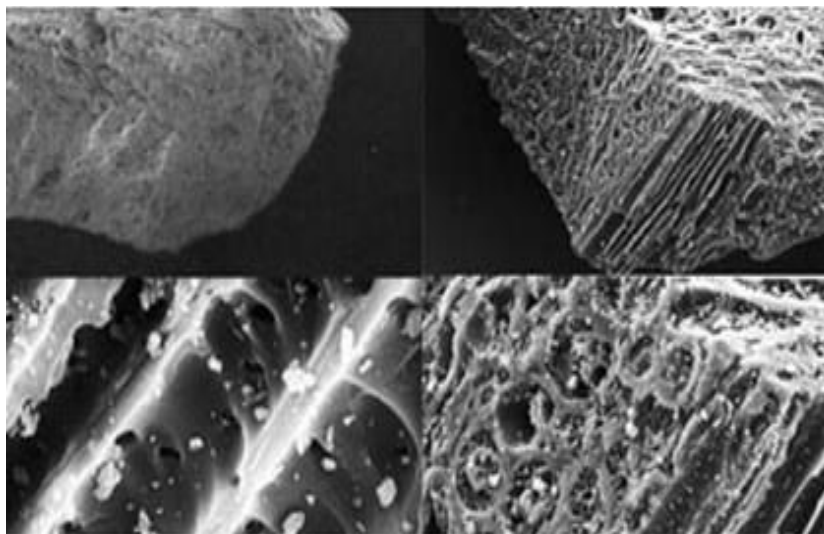


Figure 1: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

La surface de charbon actif contient principalement différents types de pores [22]. Ces pores sont généralement classés en fonction de leur taille (largeur) selon la classification IUPAC [23] indiquée dans le tableau 2

Tableau 2: Tailles de pores de charbon actif

Largeur maximale (nm)	Description
<2	Micropores, formant la majorité de la surface disponible. Peut être classé comme primaire et secondaire.
2–50	Mésopores, ou pores de transition. Ces pores font partie de la structure des pores de transport, permettant aux molécules d'adsorbat d'atteindre la structure des micropores
>50	Macropores. Les plus grands pores, qui comprennent les orifices des pores. Les méso et les macropores représentent généralement environ 10% du volume total des pores.

I. 3. 1. Structure du charbon actif

Etant un matériau adsorbant carboné hautement poreux, le charbon actif possède une structure complexe similaire au graphite, composée principalement de couches planes d'atomes de carbone dans une forme hexagonale ordonnée. Chaque atome de carbone se lie à trois atomes de carbone via des liaisons dans le même plan. Les réseaux de pores dans les charbons actifs sont des canaux créés dans un squelette rigide de couches désordonnées d'atomes de carbone, reliées entre elles par des liaisons chimiques, les plans des couches sont maintenus parallèles les uns aux autres par de faibles forces de Van Der Waals avec un espacement entre couches d'environ 0,335 nm [24] (**figure 2**).

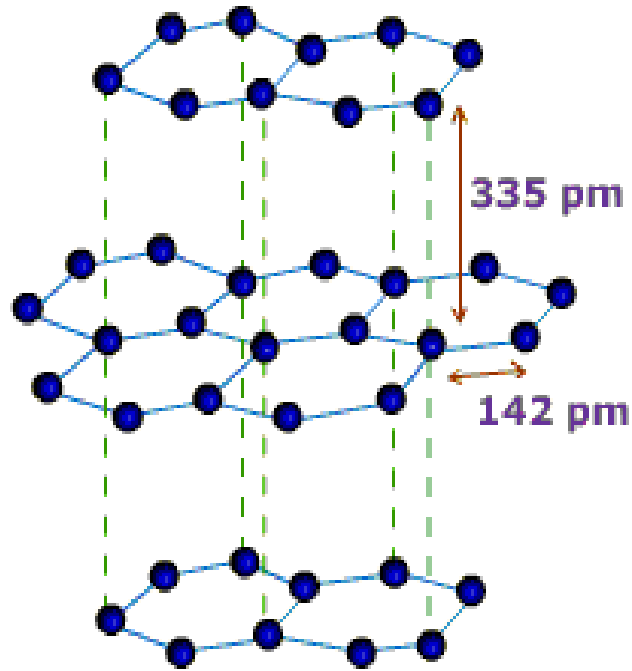


Figure 2: Structure de charbon actif

Selon l'analyse par diffraction des rayons X, les charbons actifs peuvent être classés en deux catégories non graphitantes et graphitantes [24]. Un charbon actif non graphitant se compose de piles de feuilles de carbone hexagonal, réticulées de manière aléatoire. Des quantités appréciables d'hétéroatomes tels que l'hydrogène et l'oxygène sont généralement associés aux bords des microcristaux de graphite et de chaînes carbonées au cours du processus d'activation. Ce type de carbone est rigide, dur et possède une structure bien développée. Les carbones graphitantes ont un nombre de couches parallèles plus élevé que les carbones non graphitantes, comme le montre la figure 3, les atomes d'oxygène dans le charbon actif à haute teneur en oxygène inhibent le processus de graphitisation. Par ailleurs, les ratios C-H élevés augmentent le potentiel de graphitisation [25].

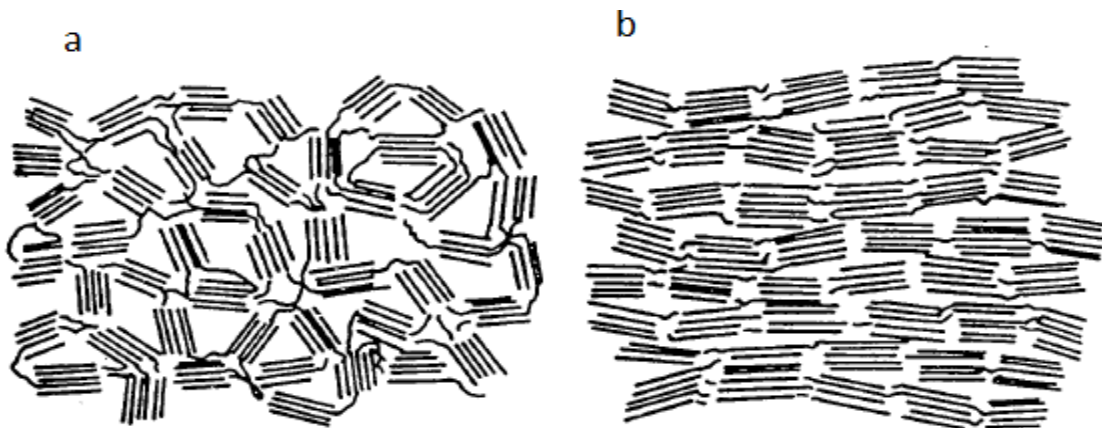


Figure 3: Charbon actif (a) non graphitant et (b) graphitant

I. 3. 2. Morphologie du charbon actif

I. 3. 2. 1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, la majorité de ces particules de diamètre comprise entre 1 et 100 μm figure 4. Caractérisée par une large surface externe, faible profondeur de diffusion et une grande vitesse d'adsorption. Son inconvénient principal est en fait sa récupération et régénération [26].



Figure 4: charbon actif en poudre

I. 4. Utilisation du chitosane

I. 4. 1. Définition :

Le chitosane (chitine désacétylée) est polysaccharide linéaire dérivé de la désacétylation partielle de la chitine a une structure chimique semblable à celle de cellulose. cette structure est composée de D-glucosamine à liaison β -(1 \rightarrow 4) (unité désacétylée) et de N-acétyl-D-glucosamine (unité acétylée).caractérisé par trois groupements fonctionnels ;un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C1 ;C3 et C6 respectivement, la nature cationique de chitosane lui attribue une particularité par rapport aux autres polysaccharides ,ces derniers généralement sont neutres, soit chargés négativement dans un

milieux acide. Il est obtenu par le traitement de carapaces de crevettes et d'autres crustacés à l'aide d'une substance alcaline telle que l'hydroxyde de sodium [27].

Le groupement amine a une valeur de pka environ 6.5 ce qui conduit à une protonation significative en solution acide diluée le chitosane forme des complexes électrostatiques voire des structures multicouche avec plusieurs polymères synthétiques ou naturels qui portent une charge négative.

I. 4. 2. Propriétés physico-chimiques :

Le chitosane est matériaux non poreux ayant des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques m^2/g sous des formes physiquement modifiées [28]. c'est un matériaux très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie .en solution il est relativement fragile et dégradable ; il possède un degré élevée de réactivité chimique du a son groupe amine primaire libre qui lui confère une forte densité de charge positive (transformation de NH_2 en NH_3^+ en milieu acide) de plus la présence de la fonction amine le long de la chaîne macromoléculaire ; permet, comparativement a la cellulose ;de réaliser des réactions chimiques spécifiques a cette fonction telle que la N-alkylation ou la N-carboxylation

Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude a interagir avec d'autres substances chimiques (ions ; molécules ; et macromolécules) grâce a une structure chimique particulière qui permet d'entrevoir des capacités a interagir, complexer ou adsorber [29].ce comportement est essentiellement attribué

- Aux propriétés hydrophile des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses (possibilité de formation de ponts hydrogène et de liaisons intra et /ou inter macro- moléculaires)
- A la présence du groupe fonctionnel (hydroxyle ; acétamide et amine) et à leurs grandes réactivité
- A la structure flexible des chaînes du polymère (fonction du ph et de la température)

Le chitosane possède des propriétés de rétention d'eau de chélation d'ions ; de complexation et d'adsorption de molécule ou de polymère ; il possède aussi des propriétés d'adhésion a des surfaces chargées négativement [30]. Son caractère cationique en milieu acide permet la fixation du cation comme les colorants anioniques. Il peut aussi former des complexes polyanions-polycations menant à la préparation de membranes .cependant ; les

propriétés de chitosane dépendent fortement du pH. Au-delà d'un pH de 6.5 il précipite et la chaîne macromoléculaire ne comporte plus le groupement ionisé ; mais il possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues en particulier aux doublets électroniques de l'atome d'azote

I. 4. 2. 1. Solubilité du chitosane

Le chitosane est soluble en milieux aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines. Il est ; en effet ; insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées ; par contre il est soluble dans la pluparts des solutions organique acides [29.30]. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En général et parfaitement soluble à pH entre 3 et 4. En effet ; les groupes aminés du chitosane sont protonés à partir du pH entre 3 et 4 et le polymère chargé positivement devient soluble. Cependant ; il faut noter que la solubilité de chitosane est un paramètre très difficile à contrôler car la valeur de DDA influence fortement sa solubilité [28].

I. 4. 2. 2. Propriétés gélifiantes :

Dans la plupart des applications de chitosane est souvent intégré dans des structures de réseau plus vastes et se trouve principalement en tant que substance de gel dans la matrice extracellulaire (phénomène de gélification), un gel est un réseau tridimensionnel de molécules qui sont maintenues ensemble par zones de jonction entraînant les médias solubles et aqueux à ressembler à un solide. La Gélification du chitosane se fait en présence des espèces anioniques telles que les polymères anioniques ou les minéraux chargés négativement en surfaces comme les argiles [31].

I. 4. 2. 3. Technologies de gélification

Contrairement à la plupart des polysaccharides gélifiants, les gels de chitosane présentent la particularité d'être durcis à froid. En principe, cela implique que les gels de chitosane soient fixés plus ou moins indépendamment de la température. La cinétique du processus de gélification peut cependant être fortement modifiée par un changement de température. Les propriétés du gel final changeront également si la gélification se produit à différentes températures [31].

I. 5. L'encapsulation (enrobage) :

I. 5. 1. Définition :

L'encapsulation est une science multidisciplinaire qui est en constante évolution. De nos jours, les capsules doivent être de plus en plus performantes et originales, que cela soit pour leur conception mais aussi pour leur mode de libération, l'encapsulation peut être définie par le piégeage ou l'inclusion d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation [32].

Les microparticules sont des dispersions particulières ou des particules solides distinguées sur la base de leur structure interne en deux micromorphologies générales : microcapsules et microsphères

- les microsphères : Sont des réseaux matriciels de matériau enrobant dans lequel se trouve dispersé ou dissout le principe actif.
- les microcapsules : Sont des systèmes dits « réservoirs » constitués d'un cœur de principe actif entouré d'une membrane de matériau enrobant

I. 5. 2. Procèdes d'encapsulation ;

Des nombreuses techniques d'encapsulation sont développées, elles peuvent être classées suivant plusieurs critères [33]:

- La taille des particules obtenues,
- L'emploi ou non de solvant
- La nature du polymère enrobant
- La nature du milieu dispersant

I. 5. 2. 1. Les méthodes d'encapsulation :

Le (tableau 3.) regroupe les différentes méthodes d'encapsulation

Tableau 3: Méthodes d'encapsulation

Méthodes d'encapsulation		Gammes de taille de microparticules
Méthodes chimiques	Polycondensation interfaciale	2-2000 μm
	Polymerisation interfaciale	2-2000 μm
Méthodes mécaniques	Nébulisation/sechage (spray drying)	1-200 μm
	Gelification ou congélation de gouttes (prilling)	200-800 μm
	Enrobage en lit fluidisé (spray coating)	35-5000 μm
	Extrusion/sphéronisation	>200 μm
Méthodes physico-chimiques	Séparation de phase ou coacervation (simple complexion)	2-1200 μm
	Evaporation-extraction de solvant	0.5-200 μm

I. 6. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de transfert de masse par laquelle des constitutions de la phase liquide sont transférés à la phase solide, ce qui cause l'accumulation d'une couche superficielle de molécule de soluté sur l'adsorbant. L'adsorbat est la substance qui est retirée de la phase liquide à l'interface, tandis que l'adsorbant représente la phase solide sur laquelle s'accumule l'adsorbat. L'adsorption repose sur la capacité des matériaux poreux à grandes surfaces à retenir sélectivement les composés à la surface du solide (adsorbant). Il existe deux types d'adsorption : adsorption physique et chimiques. [34].

I. 6. 1. Adsorption en mode continu (dynamique)

Les mécanismes spécifiques d'adsorption dans les systèmes discontinus et continus reposent sur les caractéristiques de diffusion de la solution dans l'adsorbant. Bien que les systèmes discontinus puissent fournir des informations intéressantes sur les mécanismes d'adsorption, le procédé d'adsorption continue est le plus adéquat pour les systèmes réels et industriels. [35].

Il y a deux conceptions de lit à prévoir : un lit mobile qui est difficile à maintenir dans les environnements industriels et pour les grands débits et un lit fixe. et un lit fluidisé. Les avantages d'un système à lit fixe incluent peu d'attention de la part de l'opérateur, un nettoyage facile pour la régénération de l'adsorbant, et moins de cas de particules d'adsorbant dans l'effluent. Les inconvénients incluent le grand espace physique nécessaire au fonctionnement du lit fixe et de l'investissement en capital plus élevé. [36].



Figure 5: Modèles de colonne d'adsorption à lit fixe

La colonne d'adsorption, élimine les impuretés dans le courant d'alimentation à condition que le temps de contact entre la solution polluée et l'adsorbant soit suffisant. Les colonnes d'adsorption fournissent des effluents de bonne qualité présentant une faible concentration en composés organiques dissous ou en autres impuretés. La fin du processus d'adsorption est déterminée par le degré de purification élevé qui dépend de la saturation de l'adsorbant, du coût et de l'évaluation environnementale de la pureté. La pureté d'une substance

est surveillée à l'aide d'une courbe de rupture qui estime le temps requis avant que la capacité de sorption du lit d'absorbant soit atteinte, c'est-à-dire la durée de vie d'un adsorbant au lit. Au début du flux d'une colonne de descente, une zone de transfert de masse est représentée par la figure I.14 dans la partie supérieure du lit

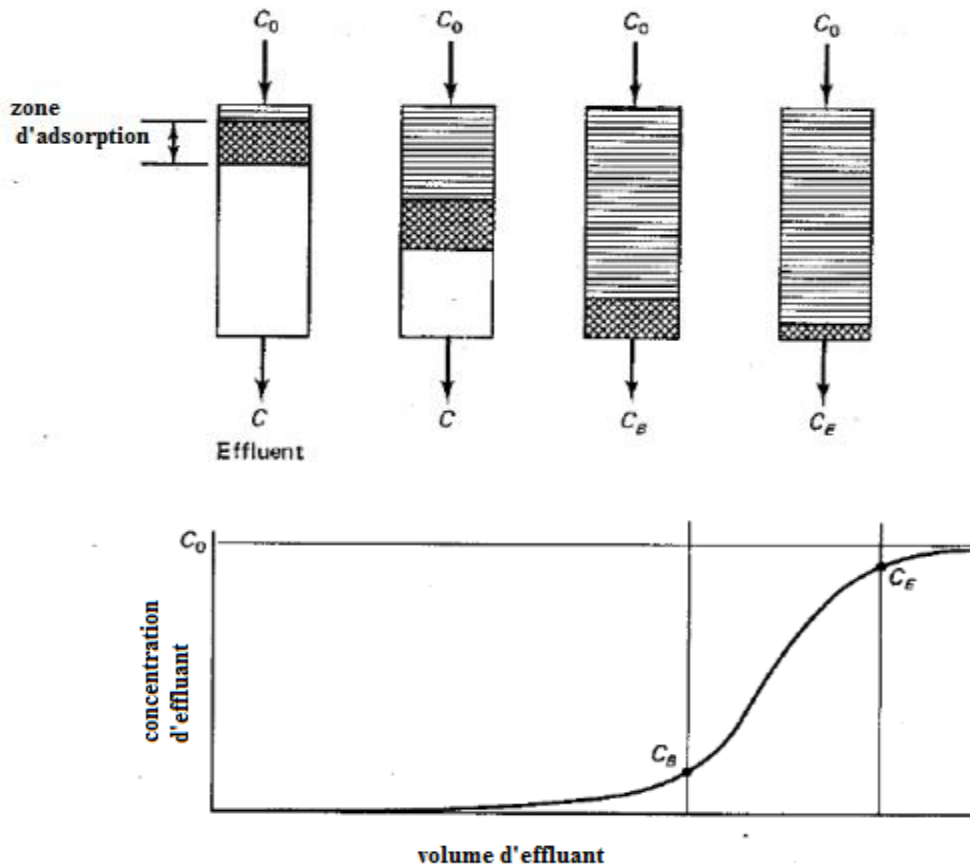


Figure 6: Colonne d'adsorption illustrant la zone de transfert de masse

Comme le montre la (figure 5), la zone de transfert de masse, ou zone d'adsorption, se déplace dans la longueur du lit lorsque le soluté s'adsorbe sur l'adsorbant et que l'adsorbant supérieur devient saturé tandis que la zone de transfert de masse se déplace dans la colonne. La concentration de sortie est très faible comparée à la concentration de la solution dans l'alimentation. Lorsque la zone de transfert de masse atteint le bas de la colonne, représentée par le point de percé dans une courbe de percé, la concentration en effluent augmente rapidement jusqu'à la concentration en charge car tout l'adsorbant est saturé.

La forme de la courbe de percé dépend de plusieurs paramètres, notamment la concentration de charge, le débit de charge, la taille, la forme et le type d'adsorbant, ainsi que la température ou la pression du système. Par exemple, la courbe, comme indiqué dans la figure 6, devient moins raide à mesure que les taux de transfert de masse diminuent, ou deviennent

plus courts avec des zones de surface réduites. Lorsque le débit d'alimentation est élevé, l'adsorbat quitte la colonne avant que l'équilibre ne soit possible de se produire, ce qui devrait démontrer un temps plus court nécessaire pour la percée. De plus, à forte concentration dans l'alimentation, une courbe de percé abrupte est attendue car il existe un flux de masse inférieur du volume à la surface de la particule.

L'adsorption dynamique se produit généralement dans un système ouvert où la solution d'adsorbat traverse en permanence une colonne garnie d'adsorbant. Pour l'adsorption sur colonne, comment déterminer la courbe de percé est une question très importante car elle fournit les informations de base pour la conception d'un système d'adsorption sur colonne. Sans les informations de la courbe de percé, il est impossible de déterminer une échelle rationnelle d'une adsorption sur colonne pour une application pratique. Il existe deux approches largement utilisées pour obtenir la courbe de percé d'un système d'adsorption donné: l'expérimentation directe ou la modélisation mathématique.

La méthode expérimentale pourrait fournir une courbe de percée directe et concise d'un système donné. Cependant, il s'agit généralement d'un procédé peu rentable, long et économique, en particulier pour des traces de contaminants et un long temps de séjour. Cela dépend aussi de beaucoup des conditions expérimentales, Comparativement, la modélisation mathématique est simple et facilement réalisée sans appareil expérimental nécessaire, ce qui a suscité un intérêt croissant durant les dernières décennies.

I. 6. 2. Modèle d'adsorption sur colonne à lit fixe

La performance d'une colonne à lit fixe est décrite à travers le concept de courbe de percée. Le temps d'apparition de la percée et sa forme sont des caractéristiques très importantes pour déterminer le fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne à adsorption. Le comportement de charge d'un effluent à adsorber dans un lit fixe est généralement exprimé en termes de C_t / C_0 en fonction du temps t ou du volume V de l'effluent pour une hauteur Z de lit donnée, donnant une courbe de percé. [36].

Actuellement, divers modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire et prévoir les courbes de percée d'un système d'adsorption sur colonne en phase liquide ou gazeuse pour décrire le comportement de la colonne de lit fixe pour des applications à l'échelle industrielle.

Chapitre II :

Partie expérimentale

Introduction

Dans cette partie, nous décrivons tous le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser les différentes parties expérimentales de ce travail à savoir la désacétylation de la chitine ; et sa caractérisation pour élaborer un nouveau matériau (billes composites chitosane/bentonite) et (chitosane /charbon actif) pour une application environnementale.

II. 1. Matériel :

II. 1. 1. Produits chimiques :

Tous les produits sont de la marque BIOCHEM CHEMOPHARMA

Les produits utilisés pour la réalisation de cette partie expérimentale sont les suivant :

Chitosane préparé comme support naturel (matrice) pour l'adsorption des colorants

Tableau 4: produits chimique utilisés

Produit	Masse Molaire	Structure Chimique	Propriété
Bentonite	/	Forme montmorillonite	Argile gonflante absorbante
Charbon actif	12,01 g/mol	Forme graphique désorganisée	Absorbant, puriforme
NaoH	39,997 g/mol	NaoH	Base fort
Bleu de Méthylène	319,8537 g/mol	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Colorant indicateur Propriété médicales
Acide acétique	60,052 g/mol	CH ₃ COOH C ₂ H ₄ O ₂	Solvant, base faible
Dichloroéthane	98,96 g/mol	ClCH ₂ CH ₂ Cl C ₂ H ₄ Cl ₂	Liquide inflammable, solvant réticulant
Ethanol	46,07 g/mol	C ₂ H ₆ O	Solvant, très inflammable anti-bactériale.
SDS	288,379 g/mol	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Tensio-actif-détergent ionique fort amphiphilique

II. 1. 2. Verreries de laboratoire :

Béchers; Fioles jaugées ; Burette graduée Éprouvette graduée ; Pipette ; Boites de pétrie ; Spatule ; Barreaux magnétique ; Tubes a essaie ; cristallisoir ; Tubes de transfusion ; Entonnoir ; Erlenmeyers ;
Papiers filtre ; papiers aluminium ; micropipette ; Flacons

II. 1. 3. Appareillage :

Une pompe péristaltique
Un pH-mètre
Un conductimètre WTW 3110 SET 1
Un agitateur magnétique STUART
Une balance électronique de précision de 200 g max Adventurer (OHAUS)
Appareil UV-VISIBLE KLAB ALPHA
Appareil FTIR JASCO
Appareil ATG
Pied à coulisse à lecture digitale

II. 2. Méthodes :

II. 2. 1. Synthèse du chitosane par la désacétylation de la chitine :

Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine qui se fait par hydrolyse alcaline. Pour ce faire nous avons incubé la chitine dans une solution de NaOH à 40 °C à température ambiante pendant 35 jours. La chitine modifié est ensuite filtrés et lavés à l'eau distillée jusqu'à stabilité du pH, puis étuvés à 50 °C pendant 24 heures.

II. 2. 2. Détermination de DDA par dosage conductimétrique basique :

II. 2. 2. 1. Protocole :

Le dosage conductimétrique a été effectué dans le but de déterminer le degré de désacétylation du chitosane synthétisé. Ce dosage se fait selon les étapes suivantes [37]

Première étape :

On dissout 150mg de chitosane dans 10ml de HCL de 0.1N dans un bécher de 50ml dont on a déjà préalablement placé un barreau magnétique en mélangeant a l'aide de l'agitation magnétique

Lorsque le chitosane est complètement dissout on le laisse quelques minutes pour se dégazer une fois dégazer, on ajuste le volume jusqu'à 200 ml avec L'eau distillée

Seconde étape :

On place une burette graduée remplie par une solution de NAOH à 0.1N au dessus de bécher qui contient la solution du chitosane .

On plonge la sonde de conductimètre dans le bécher

Après avoir réalisé ce montage on lance le titrage de manière qu'on dégoutte 0.5ml chaque fois et on mesure la conductivité après la stabilisation de la lecture

Le calcul de DDA se fait selon une formule mathématique comme suivant :

$$DDA = \frac{203(V_2 - V_1)N}{m + 42(V_2 - V_1)} \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

Avec :

N : la normalité de NAOH (eq-g/L)

V1 et V2 sont les volumes équivalents de NAOH de première et deuxième inflexion respectivement

m : la masse du chitosane en (g)

203(g/mol) : la masse moléculaire du monomère acétylé

42(g/mol) : la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

II. 3. Elaboration et caractérisation des billes à base du chitosane synthétisé

Cette partie est dédiée à la description des différentes étapes expérimentales suivies pour élaborer un nouveau matériau aux propriétés améliorées à base du chitosane synthétisé, les billes composites (chitosane/bentonite et chitosane/charbon actif). L'élaboration de ces billes a été faite par la technique d'extrusion en utilisant le chitosane synthétisé et la poudre de bentonite / charbon actif comme matières première. L'utilisation de bentonite et charbon actif a pour objectif d'améliorer les propriétés d'adsorption et de minimiser le maximum la quantité du biopolymère utilisée (le chitosane) et de le remplacer par des matériaux disponible et moins cher ayant une bonne adsorption et d'élaborer par la suite un nouveau matériau aux propriétés améliorées tout en exploitant les propriétés gélifiantes du chitosane. Les billes ainsi élaborées seront ensuite réticulées chimiquement par un agent réticulant qui est le dichloroéthane et griffées (d'adécyl sulfate de sodium) afin d'améliorer davantage leurs propriétés.

II. 3. 1. Elaboration des billes composites (chitosane/bentonite) et (chitosane/charbon actif) :

II. 3. 1. 1. Préparation de la solution gel du chitosane :

Une quantité de 1.5 g du chitosane est dissoute dans 50 ml d'une solution d'acide acétique 2%. Le mélange est agité avec un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète du solide. La solution du chitosane ainsi préparée est laissée reposer jusqu'à élimination totale des bulles d'air formées lors de l'agitation. La solution du chitosane obtenue est translucide et visqueuse.

II. 3. 1. 2. Préparation des billes de (Chitosane) :

Le mélange visqueux (chitosane) est versé gouttes à gouttes a l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de NaOH de concentration 1N, sous agitation moyenne et continue pour éviter la coalescence des billes. Les billes ainsi formées ont été laissées dans le bain de soude pendant 48 h. Après la maturation, les billes ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage [38]. Enfin, les billes ont été stockées sous forme humide dans l'eau distillée pour la prochaine étape.

II. 3. 1. 3. Préparation du mélange, gel du (chitosane/bentonite) :

4g de Bentonite ont été versé dans 50 ml d'eau distillée sous agitation continue pendant 24h. Ensuite, nous avons versé tout dans la solution du chitosane déjà préparé en maintenant l'agitation continue. Ce mélange sera utiliser dans la préparation des billes composites

II. 3. 1. 4. Préparation des billes composites (Chitosane / bentonite) :

Le mélange visqueux (chitosane/bentonite) a été versé goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de NaOH de concentration 1N, sous agitation moyenne et continue pour éviter la coalescence des billes. Les billes ainsi formées ont été laissées dans le bain de soude pendant 48 h. Après la maturation, les billes ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage [38]. Enfin, les billes ont été stockées sous forme humide dans l'eau distillée pour la prochaine étape.

II. 3. 1. 5. préparation du mélange gel du (chitosane/charbon actif) :

Similairement à la préparation précédente nous avons mélangé 2g de charbon actif Dans 50ml d'eau distillée, nous avons versé la solution du charbon actif dans celle du chitosane sous agitation faible et continue.

II. 3. 1. 6. Préparation des billes composites (Chitosane / charbon actif) :

Le mélange visqueux (chitosane/charbon actif) a ensuite été versé goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de NaOH de concentration 1N, sous agitation moyenne et continue pour éviter la coalescence des billes. Les billes ainsi formées ont été laissées dans le bain de soude pendant 48h. Après la maturation, les billes ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage [38]. Enfin, les billes ont été stockées sous forme humide dans l'eau distillée pour la prochaine étape.



Figure 7: billes composites chitosane charbon actif humide

II. 3. 2. Réticulation des billes du chitosane par le dichloroéthane :

Afin d'améliorer les propriétés des billes composites (chitosane/bentonite); (chitosane/charbon actif), ces billes ont été réticulées chimiquement en utilisant le dichlorométhane comme agent réticulant selon les étapes expérimentales suivantes. Une quantité de 5g des billes composites humides (chitosane/bentonite) et (chitosane/charbon actif) a été placée pendant 20 min à température ambiante dans un bain contenant d'éthanol et de dichloroéthane (v/v). Après récupération des billes par filtration, ces dernières ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale de dichloroéthane en excès. Les billes ont ensuite été stockées sous forme humides dans l'eau distillée jusqu'à l'utilisation.

II. 3. 3. Griffage des billes composites (chitosane/bentonite) ;(chitosane/charbon actif) réticulées par dodécyl sulfate de sodium :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des billes composites (chitosane/bentonite) ;(chitosane/charbon actif), déjà réticulées. Ces dernières ont été imprégnées dans une solution de tensio-actif SDS pendant 5 min puis les filtrer.

II. 4. Caractérisation des billes du chitosane :

Les billes composites à base du chitosane ainsi obtenues ont été caractérisées par des méthodes physicochimiques et spectroscopiques afin de déterminer leurs propriétés.

II. 4. 1. Taux d'humidité :

Pour déterminer le taux d'humidité des billes composites (chitosane/bentonite) ;(chitosane/charbon actif) des échantillons de billes humides ont été pesés et mis à l'étuve à 106°C jusqu'à ce que leurs masses soient stables. Le taux d'humidité est déterminé selon la formule suivante :

$$TH(\%) = \frac{(m_h - m_s)}{m_h} * 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Où :

m_h : masse initiale des billes humides en g.

m_s : masse finale des billes sèches en g



Figure 8: billes composites chitosane bentonite humide

II. 4. 2. Diamètre moyen et la masse volumique des billes :

La mesure des diamètres des différentes billes composites (chitosane/bentonite), (chitosane/charbon actif) (chitosane) a été effectuée à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale sur un échantillon représentatif de billes. La masse volumique totale de chaque bille a été calculé par la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{bill}}{V_{bill}} \quad \text{Eq(3)}$$

ρ_{app} : Masse volumique apparente des billes

m_{bill} : Masse d'une bille composite en g

V_{bill} : Volume d'une bille composite en ml (en suppose que les billes sont sphériques)



Figure 9: Mesure du diamètre des billes à l'aide d'un pied à coulisse.

II. 4. 3. Caractérisation des billes par IRTF :

Le spectre IRTF des billes composites (chitosane/bentonite)(chitosane/charbon actif) (chitosane) et celui de la poudre de bentonite charbon actif chitosane brute ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ». La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} . Cette analyse a été réalisée au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.

II. 5. Adsorption du bleu de méthyle par les billes composites (chitosane/bentonite) :

Le but de cette partie expérimentale de ce mémoire est d'étudier le comportement des billes composites (chitosane/bentonite) élaborées à l'égard de l'adsorption d'un colorant cationique, le bleu de méthylène choisi comme modèle de polluant organique, à partir des solutions aqueuses en mode dynamique (continue).

Dans un premier temps, les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau adsorbant, le pH de la solution ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ce colorant. Dans un deuxième temps, les cinétiques d'adsorption de ce colorant par les billes composites (chitosane/bentonite) (chitosane /charbon actif) ont été réalisées afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

II. 5. 1. Caractéristiques du colorant étudié (BM) :

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi le bleu de méthylène considéré comme modèle de polluant organique. Comme tous les colorants, ce colorant cationique se caractérise par sa persistance. Sa présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière il possède donc un effet néfaste sur la photosynthèse. La structure du BM est représentée sur la Figure 10 et les principales caractéristiques physico-chimiques de cet adsorbat, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Appartenance	la catégorie des colorants soluble dans l'eau et destiné à la teinture des textiles.
L'aspect	Cristaux ou poudre cristalline de couleur vert foncé. -Une forme oxydée bleue -Une forme réduite incolore
En solutions aqueuses ou alcooliques	Donne une couleur bleu profonde.
Un colorant	Cationique
La structure chimique	$C_{16} H_{18} C_1 N_3 S$
La masse molaire	$319.8537g.mol^{-1}$
Nom chimique	Chlorure de méthylthioninium ou chlorure de méthylthionine
Utilisation	colorant bactériologique -indicateur. -Inhibeur de la guanylatecyclase. -Traitement de l'empoisonnement au cyanure

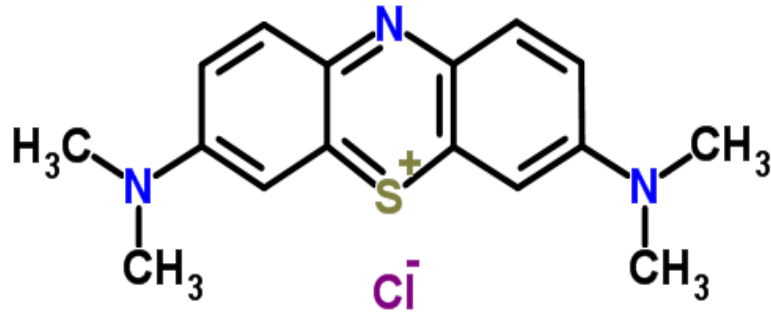


Figure 10: Structure de bleu de méthylène

II. 5. 2. Préparation de l'adsorbat «Bleu de méthylène » :

II. 5. 2. 1. Préparation de la solution mère du BM :

La solution mère du BM a été préparée par dissolution de la poudre du BM dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une concentration initiale de 1 g/L est obtenue. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère

II. 5. 3. Courbe d'étalonnage du BM :

Pour tracer la courbe d'étalonnage du BM, des dilutions à partir de la solution mère ainsi préparée ont été effectuées en utilisant des fioles jaugées de 100 ml. A l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, les absorbances des solutions filles (étalons) ont été déterminées à une longueur d'onde de 664 nm.

II. 5. 4. Procédure expérimentale du processus d'adsorption :

II. 5. 4. 1. Mise en œuvre de la colonne à lit fixe :

Un système à lit fixe a été utilisé pour étudier la sorption de BM par différentes billes composites synthétisées. La percolation de BM à travers la colonne a été contrôlée par une pompe péristaltique équipée d'un contrôleur de débit comme le montre la figure 11



Figure 11: model de colonne utilisée



Figure 12: photo du montage de l'adsorption par colonne à lit fixe

Les expériences sur colonne à lit fixe ont été réalisées avec un tube de verre 15 mm de diamètre et 50 mm de longueur à température ambiante. Les deux extrémités de la colonne ont été connectées à l'aide d'un tuyau en silicone afin d'aspirer la solution de BM à partir de réservoir de stockage en utilisant une pompe péristaltique à débit réglable.

II. 5. 5. Etude de la sorption de BM en mode continu :

Afin de déterminer la capacité d'adsorption de BM par les billes composites ; plusieurs expériences ont été effectuées à des conditions opératoires différentes et ceux pour établir les courbes de percé et connaître les effets de ces paramètres

II. 5. 6. Méthode de dosage :

Les concentrations en colorant résiduel ont été déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre UV-visible « SHAMIDZU de type 1280 » à 664 nm. Les analyses ont été effectuées au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.

II. 6. 7. Etude des paramétriques :

Afin d'optimiser les performances d'adsorption du BM sur les billes composites (chitosane/bentonite), (chitosane/charbon actif) ; l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption a été mise en évidence. Les principaux paramètres étudiés sont :

- La hauteur du lit de la colonne
- La concentration initiale de la solution du colorant et le temps de contact ;
- La quantité de l'adsorbant ;
- Le pH de la solution du colorant ;

II. 6. 7. 1. Effet de la concentration initiale du BM et le temps de contact :

L'influence de la concentration initiale de BM sur la performance de la colonne a été étudiée dans la plage de concentration variant en 10 à 100 mg/l .en maintenant constant la quantité d'adsorbant à 5 g et a une hauteur de lit de 5 cm.

II. 6. 7. 2. Effet de la masse de l'adsorbant :

L'effet de la masse a été étudié en variant la masse de l'adsorbant entre 2.5 et 5 g qui correspond a une hauteur de lit de 2.5 cm et 5 cm respectivement tout en maintenant la concentration de BM à 10mg/l

II. 6. 7. 3. Effet du pH de la solution du BM :

Afin d'étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du BM par les billes composites (chitosane/beniteto), (chitosane/charbon actif) une série d'expériences d'adsorption avec des pH variables de 5,7 et 11. L'ajustement du pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution d'HCl (0,1 M) pour les pH acides et une solution de soude (0,1 M) pour les pH basiques. Les autres paramètres ont été maintenus constants

II. 7. Analyse des résultats :

L'étude d'adsorption en mode continu dans une colonne à lit fixe a été exprimée par les courbes de percé .ces dernières sont représentées par le rapport entre les concentration de colorant a la sortie de la colonne et leurs concentrations initiales en fonction du temps d'écoulement ($C_t/C_0 = f(t)$) qui sont fréquemment utilisées pour fournir des informations sur les paramètres influençant la performance de la colonne. Tel que le temps de saturation qui est déterminé lorsque ($C_t/C_0 = 0.9$). et la quantité totale adsorbée de colorant $q_{tot}(mg)$ dans la colonne est calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t_{tot}} C_{ad} dt \quad \text{Eq(4)}$$

Avec :

q_{tot} = Quantité totale adsorbée

C_{ad} = La concentration du BM adsorbé

Q : débit de circulation de l'effluent (mL/min)

Lorsque la quantité du colorant adsorbée dans la colonne atteint l'équilibre : la capacité d'adsorption maximale peut être évaluée par l'équation suivante

$$q_{eq} = q_{tot}/m \quad \text{Eq(5)}$$

q_{eq} = La quantité adsorbée à l'équilibre

m = la masse de l'adsorbant

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction

Après avoir préparé les billes composites du chitosane avec différents support adsorbant (chitosane/bentonite et chitosane/charbon actif), l'intérêt principal est de connaître leurs propriétés physicochimiques ainsi que leurs efficacités à adsorber les colorants tels que le bleu de méthylène. Généralement, les colorants ont été utilisés dans les industries de textile et du papier. Ce sont des substances toxiques et nocives pour l'environnement avec des risques de polluer les milieux aquatiques. Pour cette raison, nous avons choisi le bleu de méthylène comme polluant organique modèle afin d'évaluer sa fixation sur les billes composites préparées.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés en trois parties. La première partie est consacrée à la caractérisation des différents matériaux utilisés ainsi que les billes composites synthétisées. La deuxième partie concerne la sorption du bleu de méthylène sur les billes composite synthétisées et l'effet de différents paramètres sur son adsorption.

III. 1. Caractérisation des matériaux

III. 1. 1. Caractérisation du chitosane

III. 1. 1. 1. Détermination du degré de désacétylation (DDA) de l'échantillon du chitosane préparé par dosage conductimétrique

Selon *Yu et al* et *Elson Santiago et al*, (Yu et al., 1999) & (Elson Santiago et al., 2010) le dosage conductimétrique est une méthode fidèle et juste pour déterminer le DDA, excepté pour quelques échantillons qui ont un degré de cristallisation élevé (échantillons non soluble dans les acides dilués). C'est aussi une méthode simple et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse. Ainsi, selon *Elson Santiago et al* les résultats obtenus par cette méthode sont similaires aux résultats obtenus par la méthode de résonance magnétique nucléaire de proton (RMN, ^1H).

Pour ce faire, l'échantillon du chitosane a été solubilisé dans un excès d'acide chlorhydrique (0,1 N) et ensuite dosés par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 N). Les mesures du changement des conductivités permettent de tracer la courbe présentée dans la figure 14. Cette courbe présente deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les

groupements aminés du chitosane, (transformer les groupements (-NH₂) en (-NH₃⁺)) selon la réaction suivante

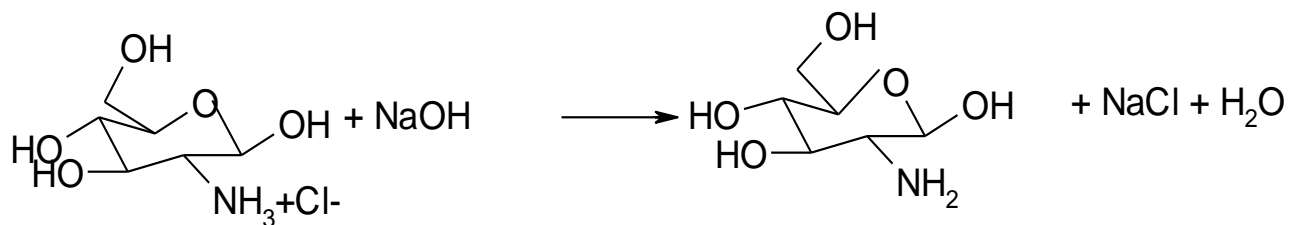


Figure 13 : réaction théorique de désacétylation

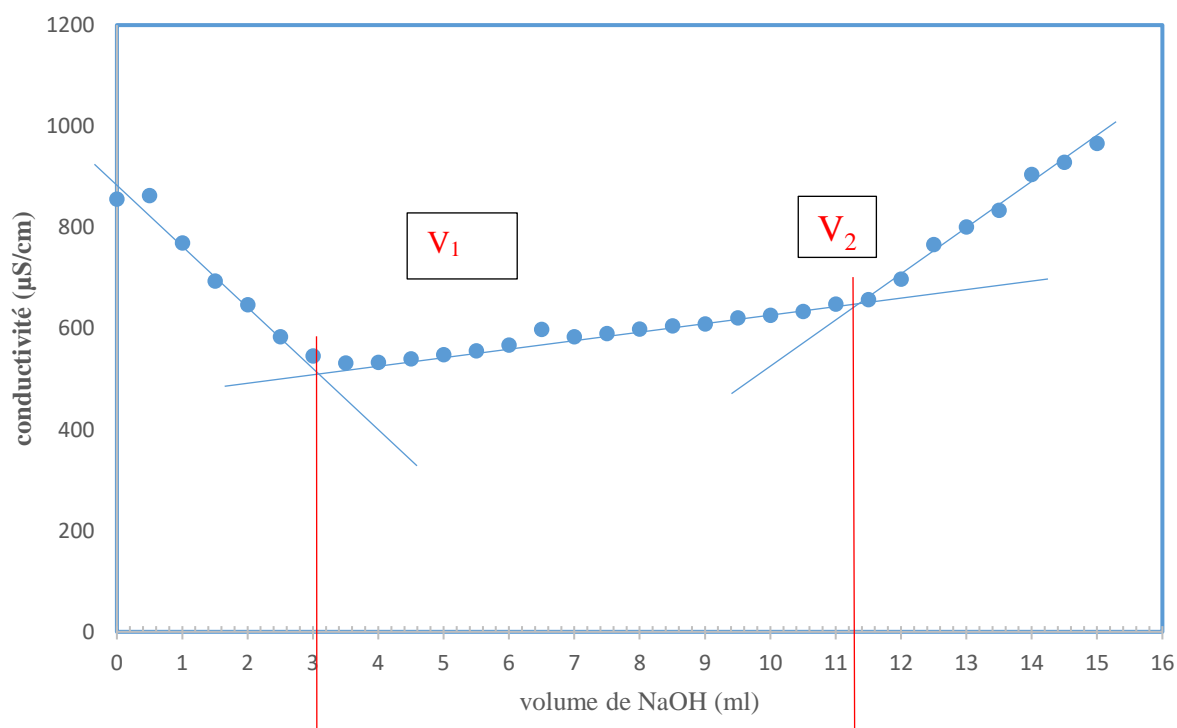


Figure 14.: Dosage conductimétrique basique du chitosane préparé :

Conditions opératoires : m(chitosane)=150mg, C(HCl)= 0,1N, C(NaOH)= 0,1N.

Le calcul de DDA du chitosane a été réalisé en utilisant la formule suivante :

$$DDA = \frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \cdot 100 \dots \dots \dots (\text{Eq } 6)$$

III. 1. 1. 2. Détermination de la masse moléculaire

La masse moléculaire de la chitine désacétylée a été déterminée à partir de sa viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ en appliquant l'équation de Marqué-Houwink [39] représentée par la formule (eq 6).

$$[\eta] = KM^a \quad (eq7)$$

Où

K et a sont des constantes qui dépendent de solvant utilisé et de la température de milieu réactionnel et M la masse moléculaire (Dalton). En se référant à Rao [40] qui a utilisé l'acide acétique comme solvant à 30°C, nous avons opté à utiliser les valeurs de 0,72 et 4,74 10^{-5} dL.g⁻¹ pour a et K respectivement.

Dans cette étude, l'estimation de la viscosité intrinsèque de l'échantillon en question a été déterminée expérimentalement par viscosimétrie capillaire en se servant d'un tube à vessie comme montré dans la figure 15.

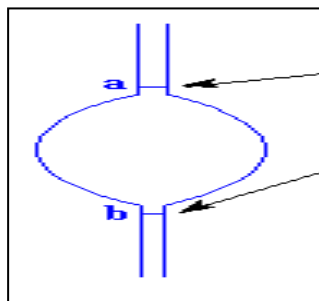


Figure 15 : tube à vissé

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement à l'aide d'un chronomètre, d'un même volume de solvant et/ou de la solution de la chitine désacétylée (Ch-28) contenu entre les deux points (a) et (b).

La viscosité intrinsèque peut être déterminée par le biais de la viscosité réduite (η_{red}) ou/et la viscosité inhérente (η_{inh}) définies par les relations suivantes :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_i} \quad Eq(8)$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i} \quad Eq(9)$$

Où

η_{sp} : la viscosité spécifique (donnée par $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$)

η_{rel} : la viscosité relative (donnée par $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$)

t : le temps d'écoulement de la solution du chitosane

t_0 : le temps d'écoulement du solvant

C_i : la concentration de la solution du chitosane ($g.dL^{-1}$)

Pour différentes concentrations de l'échantillon en question (0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 et 0,1 $g.dL^{-1}$) on obtient donc différentes valeurs de viscosités réduite et/ou inhérentes. Le tracé des viscosités réduites et/ou inhérentes en fonction des concentrations de la solution de l'échantillon donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

La figure 16, représente l'évolution des viscosités réduite et inhérente de la chitine désacétylée.

Nous constatons que les deux droites de tendances appliquées aux résultats illustrés dans cette figure ont des coefficients de corrélation très proche de 1. Nous constatons également que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches. En effet, la valeur moyenne de ces ordonnées à l'origine donne directement la valeur de la viscosité intrinsèque de notre échantillon.

En remplaçant, la valeur de la viscosité intrinsèque dans l'équation (6). Nous obtenons la masse moléculaire de l'échantillon en question.

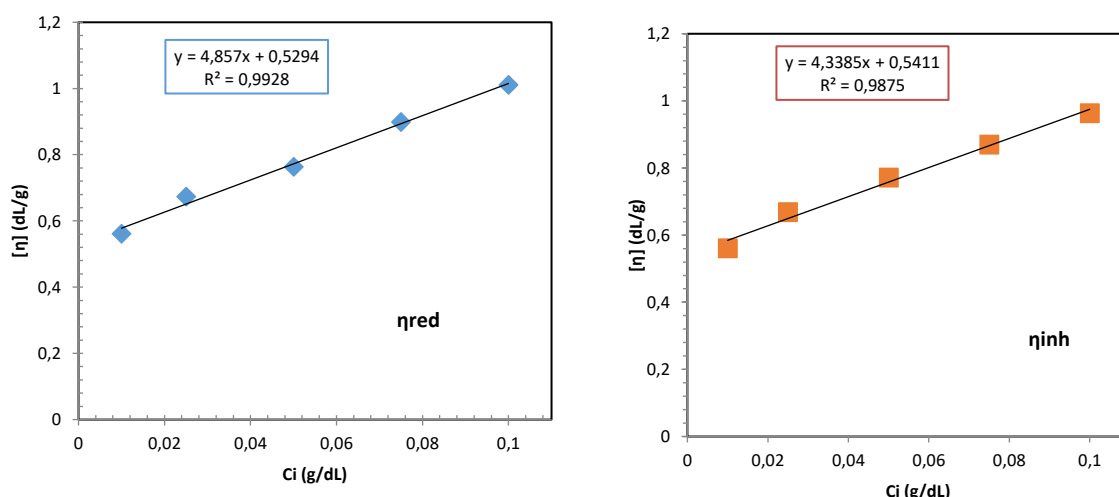


Figure 16 : évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose en chitine désacétylée à 30°C

Le tableau (6) illustre les différentes caractéristiques de notre chitosane préparé.

Tableau.6 : Caractéristiques de l'échantillon du chitosane obtenu

Solubilité dans l'acide acétique à 1%	Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (dL/g)	Masse moléculaire MM (kDa)	DDA (%)
Complètement soluble	0,535	425,46	91,14

Les caractéristiques mentionnées dans le tableau (5) procurent à notre échantillon de chitosane préparé des propriétés souvent recherchées pour des chitosanes appliqués au traitement des eaux [39]. Comparé à d'autres échantillons trouvés dans des études citées dans la littérature [40], notre échantillon a une masse moléculaire et un DDA relativement élevée. Ceci est dû probablement au traitement doux appliqué lors de la désacétylation de la chitine dans notre étude. En effet, la température, la concentration en NaOH et la durée d'incubation ont une forte action sur la masse moléculaire et le degré de désacétylation (DDA) du chitosane.

III. 1. 2. Caractérisation des billes composites préparées

III. 1. 2. 2. Morphologie des billes

L'observation topographique des billes composites permet d'avoir des informations sur leur homogénéité, l'état de la surface et leur forme. Les billes composites obtenues après la synthèse sont de forme sphérique comme l'indique la figure 8

III. 1. 2. 3. Détermination des diamètres, masse volumique et taux d'humidité

L'analyse du taux d'humidité est une méthode qui permet d'évaluer la masse d'eau présente dans les billes composites en termes de pourcentage d'eau. Les résultats sont présentés respectivement dans le tableau 7 et la figure 16

Tableau 7 : Diamètres, masse volumique et taux d'humidité des billes composites

Billes composites	Diamètre (mm)	Masse volumique (g/cm ³)	Taux d'humidité TH (%)
Ch-Bt	2.68	4.61	8.06
Ch-CA	1.50		10.40

III. 1. 3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La caractérisation des groupements fonctionnels à la surface des billes composites est une technique indispensable pour vérifier la formation de composite et comprendre le phénomène d'adsorption des polluants en solution aqueuse. Des analyses IR-TF ont été effectuées pour les composite à base de bentonite. L'analyse des spectres IR-TF de la (figure 17) montre clairement l'apparition des bandes caractéristiques des matériaux utilisés.

Le spectre du chitosane montre l'apparition d'une bande large entre 3300-3600 cm⁻¹ qui caractérise la bande de vibration d'élongation OH et une bande intense à 1627 cm⁻¹ correspondante au groupement NH₂.

Le spectre de la bentonite montre l'apparition d'un pic à 1027 cm⁻¹ qui caractérise la présence d'oxyde de silicium Si-O. Cependant, le spectre de composite chitosane-bentonite

montre clairement la disparition de la bande caractéristique de la bentonite (Si-O) ce qui indique l'enrobage total de la bentonite par un film du chitosane.

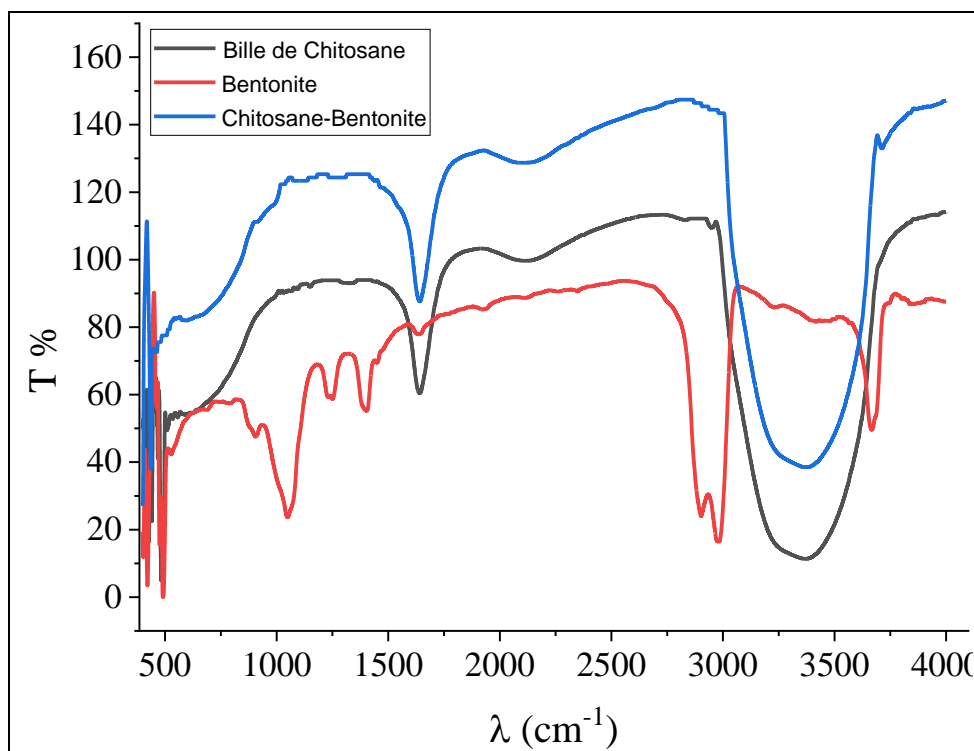


Figure17 : Spectres IR de : bentonite, chitosane et composite chitosane-bentonite

Le spectre de la (figure 17) montre que le griffage de SDS sur la surface des billes chitosane-bentonite a été effectué avec succès. Cette confirmation peut être expliquée par la disparition des bandes caractéristiques de SDS (bande entre 1025-1087 correspondantes au groupement O-SO₃ et la bande à 1188 de groupement S=O) dans le spectre de l'échantillon chitosane-bentonite-SDS.

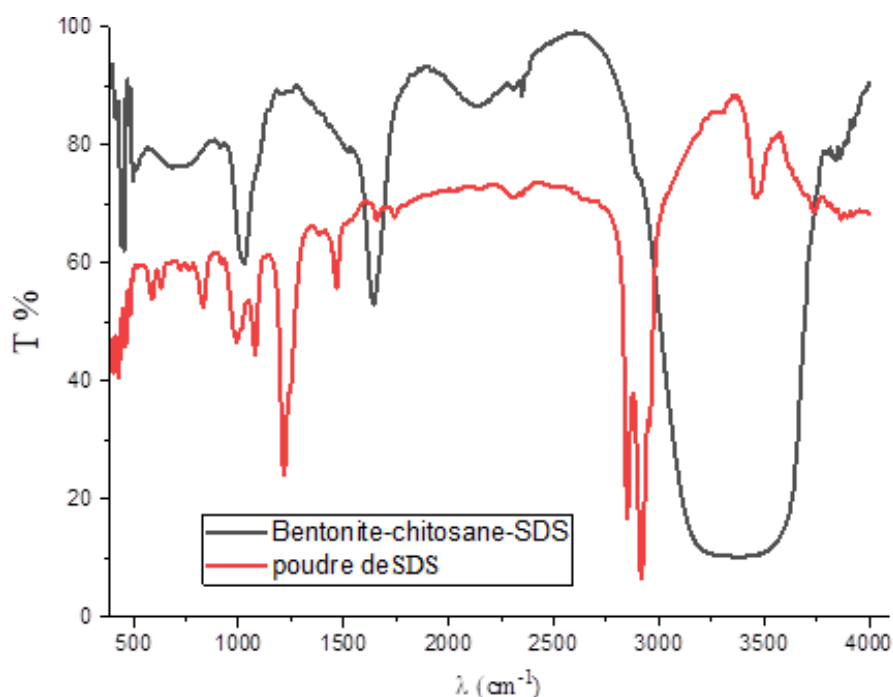


Figure 18 : spectre IR d'échantillons : bentonite-chitosane-SDS et SDS

III. 1. 4. Analyse par thermogravimétrie (ATG/DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DSC) illustré sur la figure A et B a montré une perte d'eau de 60.66 % entre 20 et 112.2 °C et une perte d'eau de 60.32% entre 20 et 104.9°C respectivement. On constate également une perte en masse entre 200 à 600 °C de 33.58 % et une perte en masse de 33.62% respectivement. Cette dernière est due probablement à la dégradation de la matière organique contenue dans les billes composites Ch-Bt et Ch-Bt-SDS respectivement. Cependant, on suggère que les pourcentages massiques de la matière minérale des échantillons Ch-Bt et Ch-Bt-SDS sont respectivement de 5.07% et 6.03% (tableau 8)

Tableau 8 : composition en pourcentages massiques des billes composites

Billes composites	% massique (H ₂ O)	% massique (MO)	% massique (MM)
Ch-Bt	60.66	33.58	5.07
Ch-Bt-SDS	60.32	33.62	6.03

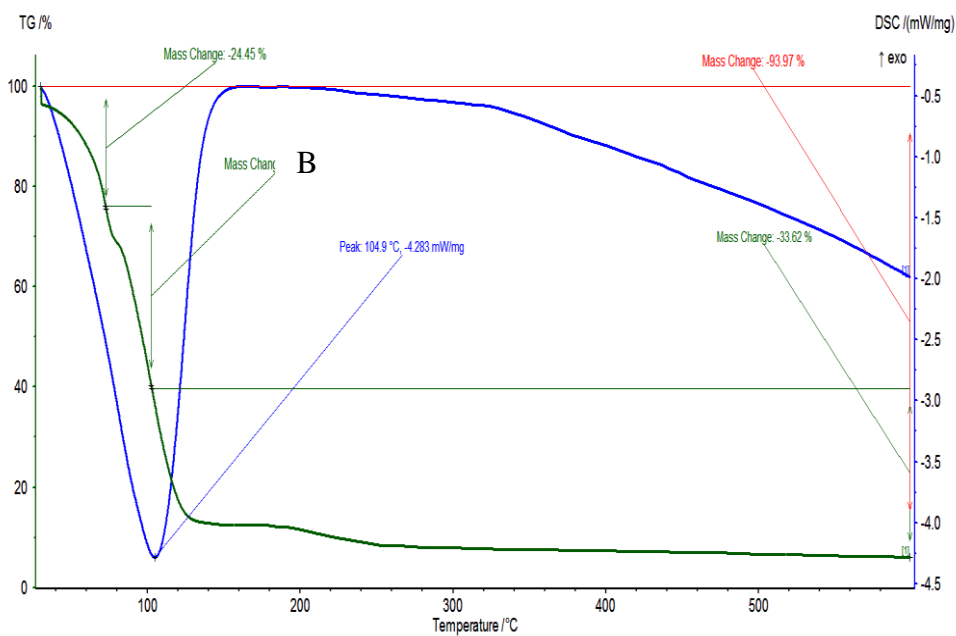
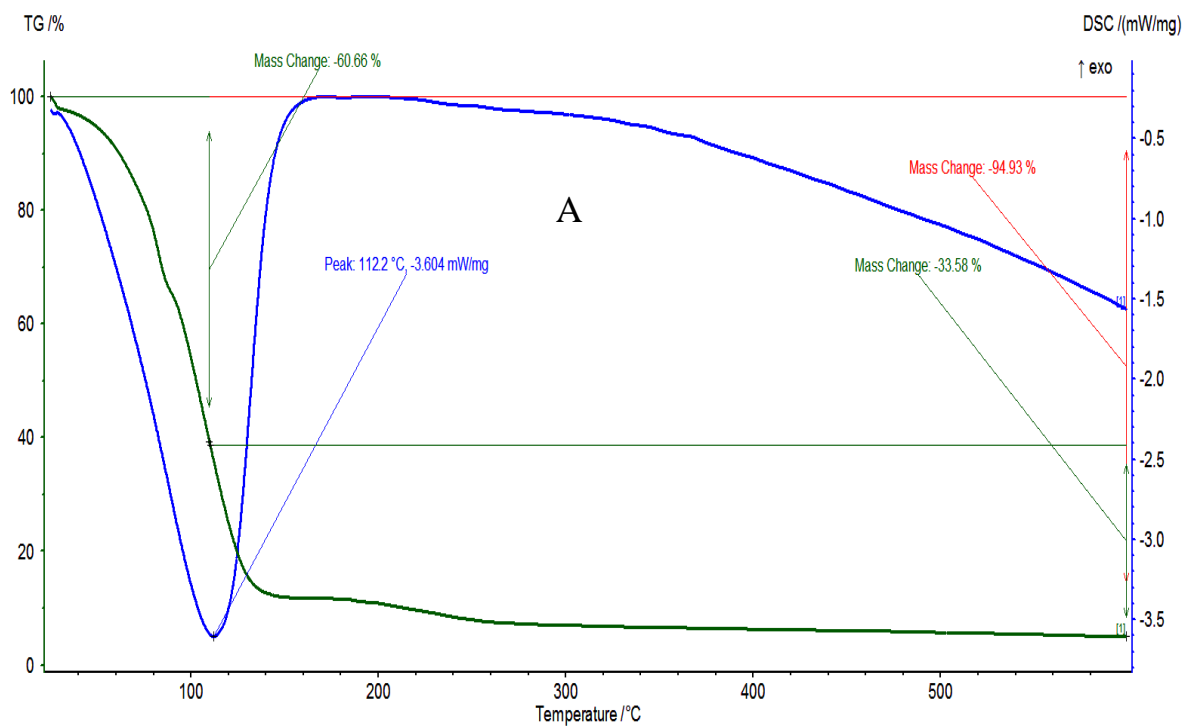


Figure 19 : analyse par thermogravimétrie (ATG/DSC) des échantillons A :Ch-Bt et B : Ch-Bt-SDS

III. 2. Etude de sorption du bleu de méthylène en continu

L'adsorption de polluant en mode batch est moins utilisée à l'échelle industrielle à cause du faible débit de traitement, en plus, elle ne permet pas d'avoir des informations assez suffisantes pour passer à l'échelle industrielle. Par contre, le système d'adsorption en lit fixe permet de faire l'étude en temps réel et de traiter des volumes importants d'eaux usées. De plus, c'est un procédé facile à réaliser et moins onéreux [41]. Un dimensionnement parfait d'une colonne d'adsorption pour le traitement des eaux polluées nécessite l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration, la hauteur du lit et le pH de l'effluent entre autres.

La performance du système continu sur colonne à lit fixe a été exprimée par le tracé de la courbe de percée, qui est le rapport de la concentration d'effluent en bleu de méthylène à sa concentration initiale d'entrée (C_t / C_0) en fonction du temps d'écoulement (t).

III. 2. 1. Effet de la composition des billes

L'influence de la composition des billes composites à base du chitosane sur la sorption du bleu de méthylène a été évaluée avec quatre compositions différentes (Ch, Ch-Bt, Ch-CA et Ch-Bt-SDS) en utilisant un lit de 5 cm de hauteur avec une solution du bleu de méthylène de concentration égale à 10 ppm. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure 20

La figure 20 présente une comparaison entre les différentes compositions des billes. Nous remarquons d'après ces expériences que les échantillons préparés avec une composition (Ch-Bt-SDS) présentent un temps de saturation plus élevé par rapport aux autres échantillons. Des temps de saturation de 40, 140, 300 et 500 min correspondant respectivement à différentes composition (Ch, Ch-Bt, Ch-CA et Ch-Bt-SDS) sont montrés dans la figure 20

Sachant que le temps de saturation a une influence directe sur la capacité maximale d'adsorption. On constate que les quantités maximales d'adsorption sont proportionnelles au temps de saturation de chaque composition. Par ailleurs, les capacités d'adsorption maximales des différentes compositions (Ch, Ch-Bt, Ch-CA et Ch-Bt-SDS) sont respectivement 16.33 mg/g, 17.72 mg/g, 26.5 mg/g et 29.14 mg/g. ces résultats sont mentionnés dans le tableau 9 et les histogrammes illustrés sur la figure 22

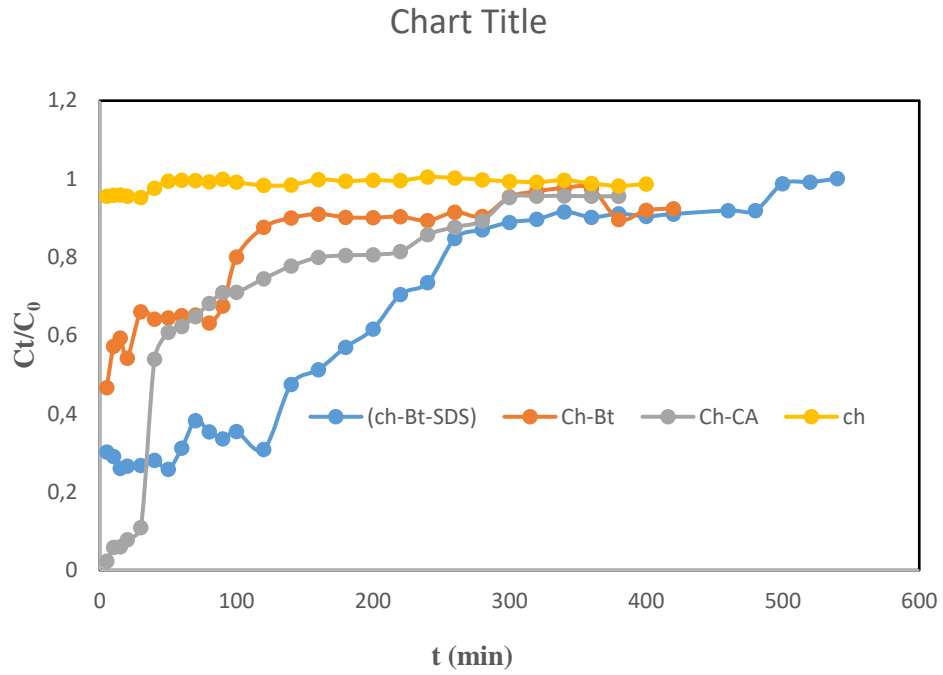


Figure 20 : Effet de la composition des billes sur le temps de saturation

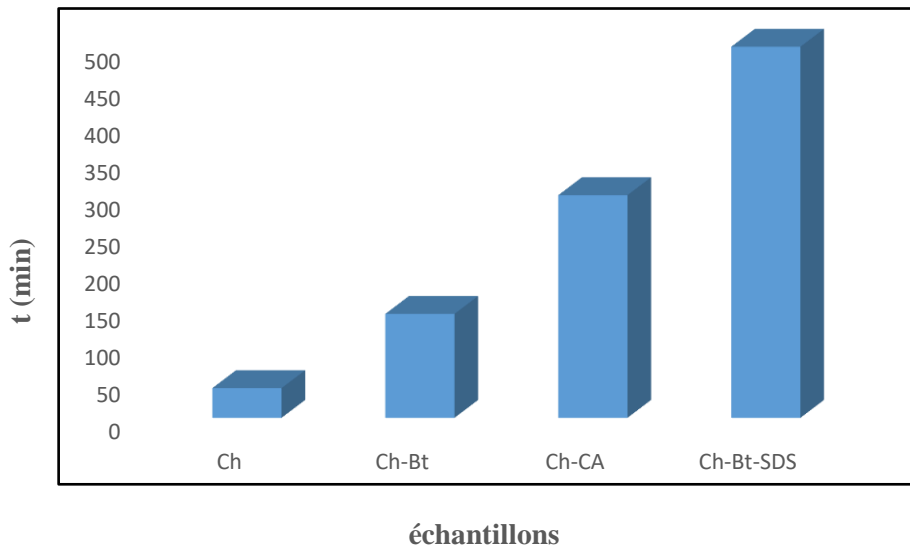


Figure 21 : variation de temps de saturation en fonction de la composition des billes composites

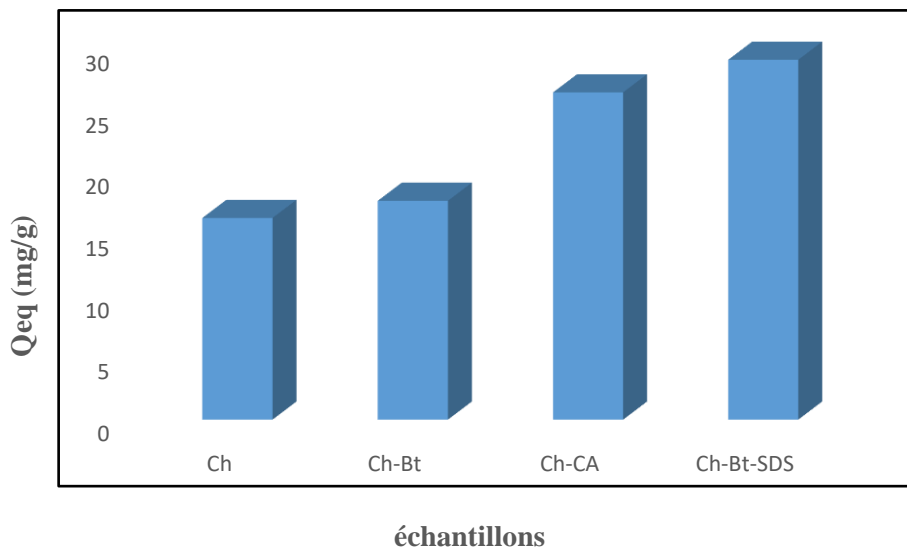


Figure22 : variation des capacités d’adsorption maximales en fonction de la composition des billes

Tableau 9 : Capacités d’adsorption du BM par différentes billes composites

Billes composites	Qeq (mg/g)	Références
Ch	16.33	Cette étude
Ch-Bt	17.72	Cette étude
Ch-CA	26.5	Cette étude
Ch-Bt-SDS	29.14	Cette étude
Alginate/charbon actif	16.59	(42)
Billes nanocomposite de chitosane	20.34	Ref(43)
Lignine activée/chitosane	36.25	Ref(44)

La capacité d’adsorption élevée obtenue en utilisant les billes composites de la composition (Ch-Bt-SDS) peut être expliquée par :

- Le griffage des billes par SDS a probablement fait augmenter les sites d’adsorption de ces dernières

- L'incorporation des chaînes de SDS sur la surface des billes a éventuellement fait écarter les pores de surface, ce qui permis une meilleur diffusion du BM à l'intérieure des billes.

Effet de la hauteur de lit

Les courbes de percé pour l'adsorption du bleu de méthylène obtenu à des hauteurs du lit de 2.5 et 5 cm avec un débit de 6 mL / min et une concentration initiale de 10 ppm sont illustrées dans la Figure 23

Naturellement l'augmentation de la hauteur du lit augmente automatiquement la quantité d'adsorbant dans la colonne. On constate effectivement que le temps de saturation le plus élevé qui est de 600 min a été obtenu par la colonne avec une hauteur de lit de 5 cm. Contrairement, au lit de hauteur de 2.5 cm correspondant au temps de saturation de 240 min. comme indiqué dans l'histogramme illustré sur la figure.24

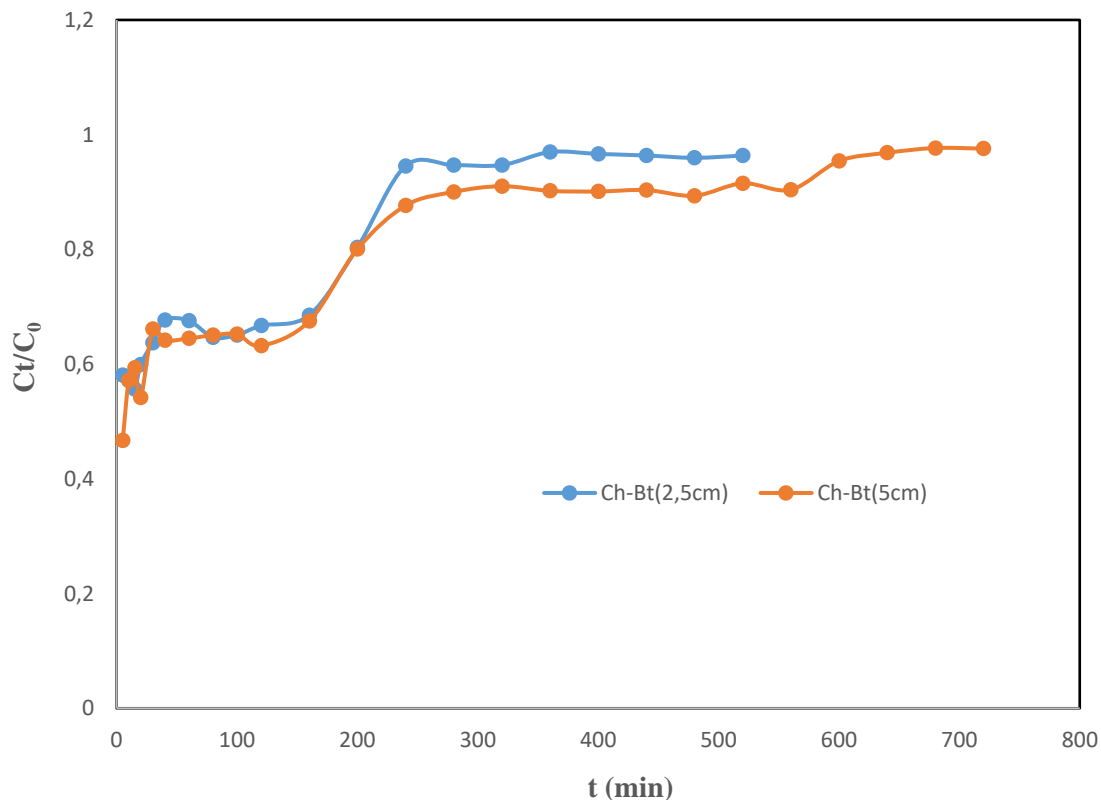


Figure 23 : Effet de la hauteur du lit sur le temps de saturation

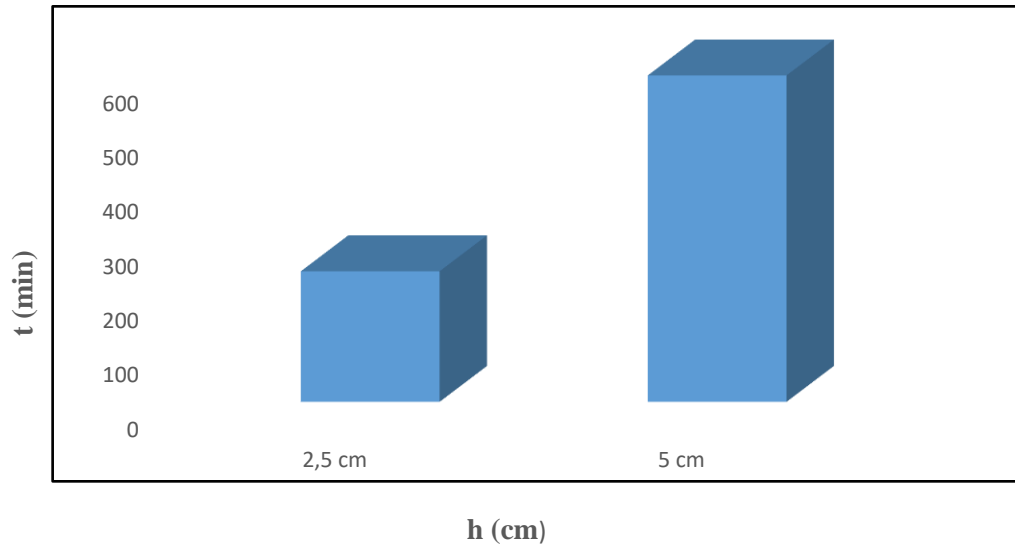


Figure 24 : variation de temps de saturation en fonction de la hauteur du lit

Effet de la concentration initiale du BM

Effet de la concentration initiale de BM sur le temps de saturation a été étudié avec des concentrations de 10 ppm et 100 ppm tout en maintenant constant les autres paramètres (hauteur du lit de 5 cm et un débit de 6 ml/min).

Les résultats obtenus sont indiqués par les courbes de percées présentées dans la figure25

Les résultats montrent que le temps de saturation diminue avec l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène. Cependant, le temps de saturation le plus élevé qui est de 600 min a été obtenu avec une concentration en BM de 10 ppm. Par contre, le temps de saturation avec une concentration en BM de 100 ppm est obtenu à partir de 30 min comme indiqué dans les histogrammes illustrés sur la figure 26.

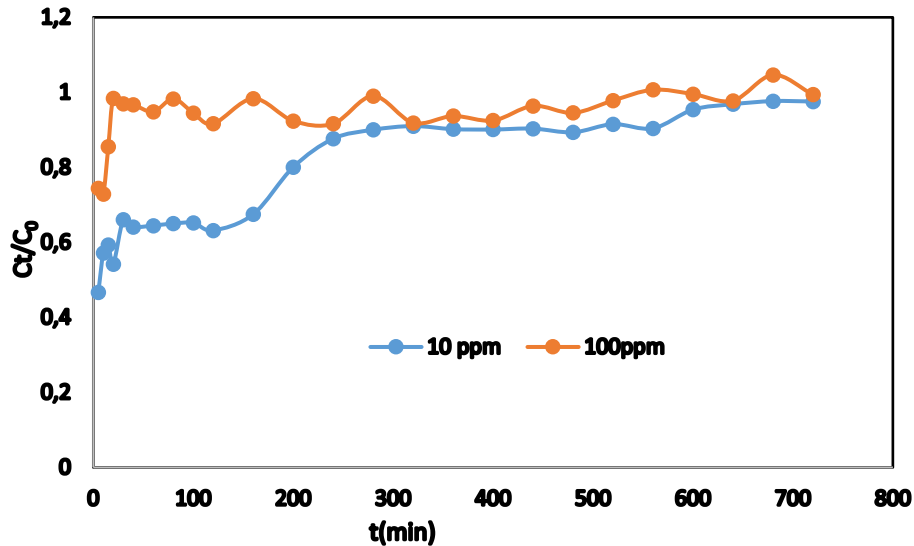


Figure 25 : effet de la concentration initiale de BM sur le temps de saturation

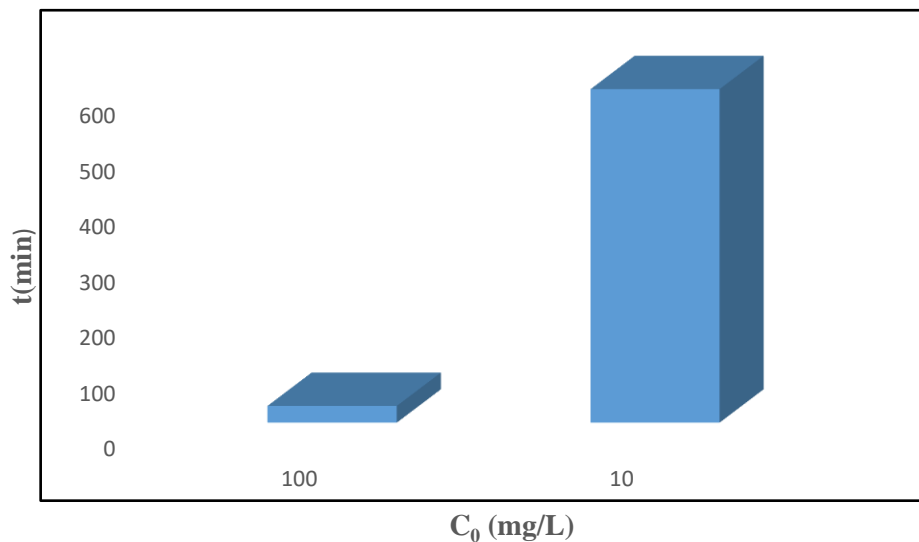


Figure 26: variation de temps de saturation en fonction de la concentration initiale de BM

Effet de pH

La figure 27 présente l'évolution de la courbe de percé en fonction de pH cette dernière montre explicitement que le temps de saturation dépend du pH. Mps de sa

On constate que le temps de saturation le plus élevé (600 min) est obtenu a des pH neutre et basique. Ce résultat est du probablement à la nature basique de BM

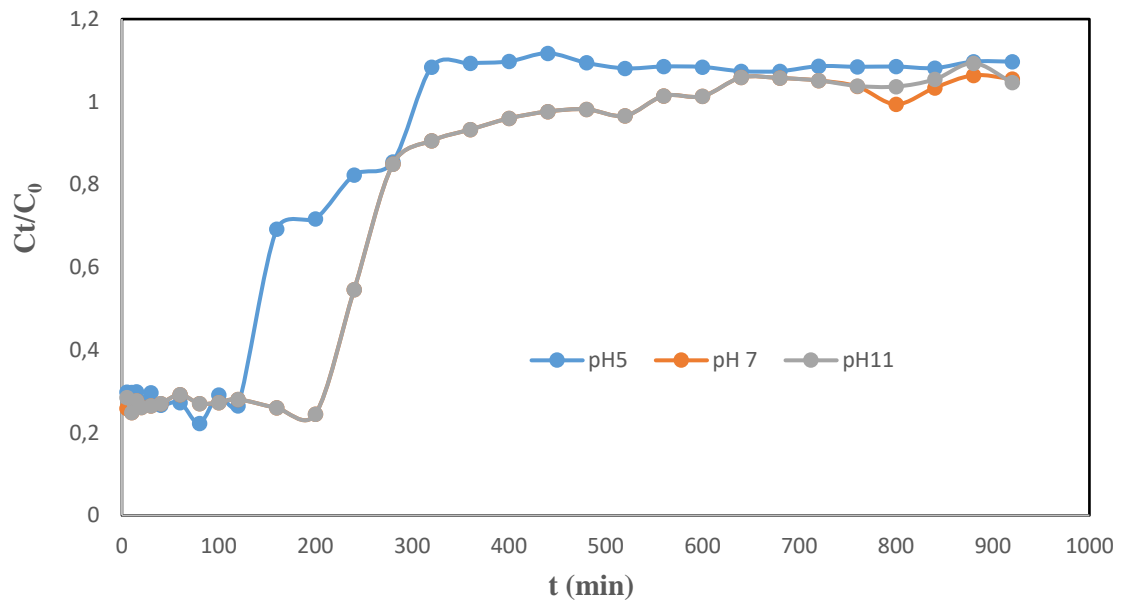


Figure 27 : effet du pH sur le temps de saturation

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité de réduire considérablement en mode continu la concentration du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses en utilisant des matériaux composites synthétisés par encapsulation de différents matériaux (charbon actif et bentonite) par le chitosane. Cette étude a montré également l'efficacité de ces bio composites notamment le composite Ch-Bt-SDS à éliminer le bleu de méthylène dans une solution aqueuse en continu par utilisation d'une colonne à lit fixe.

Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les critères suivants :

- Le choix des adsorbants a été fait sur la base de leurs propriétés de surfaces (surface spécifique capacités d'adsorption) ainsi que leurs disponibilités.
- Le choix du chitosane comme bio polymère était basé sur sa disponibilité, biodégradabilité et les groupements fonctionnels importants présents dans sa composition ainsi que la simplicité de son utilisation dans la synthèse des matériaux encapsulés.

La première partie de cette étude, c'est intéressé à la synthèse des billes composites à base d'adsorbants (bentonite et charbon actif) enrobé dans une matrice bio polymère (chitosane). Ensuite nous avons étudiés les propriétés physico-chimiques, les propriétés de surfaces ainsi que la composition des billes composites synthétisées en les caractérisant par différentes méthodes (TH, IR, ATG/DSC...). Enfin, nous avons testé les propriétés absorbantes des billes composites synthétisées pour un colorant type en l'occurrence le bleu de méthylène dans une colonne à lit fixe.

Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption et l'efficacité des matériaux synthétisés varient en fonction des conditions de synthèse et les conditions opératoires appliquées.

- Le temps de saturation s'améliore exponentiellement lors de l'augmentation de la hauteur du lit fixe de 240 min avec un lit de 2.5 cm à 600 min avec un lit de 5 cm

- L'augmentation de la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène dans la colonne d'adsorption provoque une diminution de la capacité d'adsorption et le temps de saturation de la colonne.
- L'adsorption est meilleure lorsqu'on travaille dans un domaine de pH neutre voire basique.
- Les billes composites (Ch-Bt-SDS) présente les meilleurs résultats indiquant l'efficacité du griffage

L'adsorption à travers une colonne à lit fixe est une technique fiable et économique pour éliminer une variété de polluants tels que les colorants ;

Références

Références bibliographiques :

- [1]- SOULARD, Christophe Toussaint. Les agriculteurs et la pollution des eaux. Proposition d'une géographie des pratiques. *Natures Sciences Sociétés*, 2005, vol. 13, no 2, p. 154-164.
- [2]- SMIDSRD, Olav. Some physical properties of alginates in solution and in the gel state. 1973.
- [3]-ZHUANG, Yuan, YU, Fei, CHEN, Junhong, *et al.* Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels. *Journal of environmental chemical engineering*, 2016, vol. 4, no 1, p. 147-156.
- [4]-KUANG, Ye, DU, Jianhua, ZHOU, Rongbing, *et al.* Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. *Journal of colloid and interface science*, 2015, vol. 447, p. 85-91.
- [5]-MITTAL, Hemant et RAY, Suprakas Sinha. A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 88, p. 66-80.
- [6]-LIM, Soh-Fong, ZHENG, Yu-Ming, ZOU, Shuai-Wen, *et al.* Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 152, no 2-3, p. 509-513.
- [7]-GIAKISIKLI, Georgia et ANTHEMIDIS, Aristidis N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica chimica acta*, 2013, vol. 789, p. 1-16.
- [8]-AL-SULTANI, K. F. *The Removal of Water Pollutants in Fluidized Bed Column by Adsorption*. 1999. Thèse de doctorat. MSc. Thesis, University of Technology, Iraq.
- [9]-MOHAMMED, Sawsan AM, FAISAL, Ibtihage, et ALWAN, Maha M. Oily wastewater treatment using expanded beds of activated carbon and zeolite. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 2011, vol. 12, no 1, p. 1-12.
- AL-BAIDHANY, Jabbar H. et AL-SALIHY, Simaa T. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by using commercial granular activated carbon with different types of adsorbers. *Mesopotamia Environmental Journal* 2 (2): 1, 2016, vol. 11.
- [10]-LIM, Ai Phing et ARIS, Ahmad Zaharin. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, vol. 87, p. 50-61.

- [11]-XU, Xing, GAO, Baoyu, TAN, Xin, et al. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical engineering journal*, 2013, vol. 226, p. 1-6.
- [12]-VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of hazardous materials*, 2004, vol. 113, no 1-3, p. 223-230
- [13]-GOEL, Jyotsna, KADIRVELU, Krishna, RAJAGOPAL, Chitra, et al. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of hazardous materials*, 2005, vol. 125, no 1-3, p. 211-220.
- [14]-HAN, Runping, WANG, Yuanfeng, YU, Weihong, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of hazardous Materials*, 2007, vol. 141, no 3, p. 713-718
- [15]-LIN, Su-Hsia, JUANG, Ruey-Shin, et WANG, Yuen-Hua. Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds. *Journal of hazardous materials*, 2004, vol. 113, no 1-3, p. 195-200.
- [16]- AHMAD, A. A. et HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of hazardous materials*, 2010, vol. 175, no 1-3, p. 298-303.
- [17] -MALKOC, Emine et NUHOGLU, Yasar. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 135, no 1-3, p. 328-336.
- [18]-AHMED, M. BOUCHERDOUD. *Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux*. 2019. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem.
- [19]-EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, vol. 31, no 4, p. 577-638.
- [20]-HARRIS, Peter JF et TSANG, Shik Chi. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. *Philosophical Magazine A*, 1997, vol. 76, no 3, p. 667-677.
- [21]-RASHED, Mohamed Nageeb. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In : *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*. IntechOpen, 2013.
- [22]- SEELY, G. R. et HART, R. L. The binding of alkaline earth metal ions to alginate. *Macromolecules*, 1974, vol. 7, no 5, p. 706-710.

- [23]-handbook, Ed : P.N, Cheremisinoff, R. Elleburch, Ann Arbor Science Publisher Inc; Michigan, P. 281-329,19
- [24]-J MBADCAM, Joseph Ketcha, NGOMO, Horace Manga, AVOM, Jérôme, et al. Étude des surfaces et calcul théorique des sites actifs de charbons actifs par adsorption de l'acide tartrique. *Déchets*, 2004, vol. 36, p. 38-48
- [25] -RODRIGUEZ-REINOSO, F. Microporous structure of activated carbons as revealed adsorption methods. *Chemistry and physics of carbon*, 1989, vol. 21, p. 1.
- [26] -BANSAL, Roop Chand, DONNET, Jean-Baptiste, et STOECKLI, Fritz. *Active carbon*. 1988
- [27]-CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre-Marie, ROBERTS, George AF, *et al.* *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*. Presses Univ. Franche-Comté, 2009.
- [28]-LOUBAKI, E., SICSIC, S., et LE GOFFIC, F. Modification chimique du chitosane avec la δ -gluconolactone, la β -propiolactone et le glycidol. *European polymer journal*, 1989, vol. 25, no 4, p. 379-384.
- [29]-SUYATMA, Nugraha Edhi. *Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation*. 2006. Thèse de doctorat. Reims.
- [30]-PAYET, L., PONTON, A., AGNELY, F., *et al.* Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane: effet de la température. *Rhéologie*, 2002, vol. 2, p. 46-51.
- [31]-MYRNES, ErlendEikeland. *Alginate gels cross-linked with mixtures of calcium and chitosan oligomers: Effect on swelling properties and leakage from the gel*. 2016. Thèse de maîtrise. NTNU.
- [32]-GRANT, Gregor T., MORRIS, Edwin R., REES, David A., et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS letters*, 1973, vol. 32, no 1, p. 195-198.
- [33]-VINCENT, Emilie. *Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau*. 2010. Thèse de doctorat. UHP-Université Henri Poincaré.
- [34]-RUTHVEN, Douglas M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley& Sons, 1984.

- [35] -ECKENFELDER, William Wesley. Industrial water pollution control. McGraw-Hill, 1989.
- [36]-GIMBERT, Frédéric, MORIN-CRINI, Nadia, RENAULT, François, et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 157, no 1, p. 34-46.
- [37]-MERAKCHI, Akila. *Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux*. 2019. Thèse de doctorat. Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou.
- [38]-SENHADJI, O., YAHIAOUI, Yasmina, IDIR, Feriel, et al. *Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée*. 2017. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira.
- [39]-MYKLESTAD, S. et HAUG, A. Studies on the solubility of alginic acid from *Ascophyllum nodosum* at low pH. In : *Proceedings of the Fifth International Seaweed Symposium*, Halifax, August 25–28, 1965. Pergamon, 1966. p. 297-303.
- [40]-ERTESVÅG, Helga et SKJÅK-BRÆK, Gudmund. Modification of alginate using mannuronan C-5-epimerases. In : *Carbohydrate biotechnology protocols*. Humana Press, 1999. p. 71-78.
- [41]-AUTA, M. et HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 237, p. 352-361.
- [42]-Ahmed, M. B. (2019). *Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem).
- [43]-MUSTAFA, Irfan, et al. Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*, 2019, vol. 144, p. 397-402.
- [44]-ALBADARIN, Ahmad B., COLLINS, Maurice N., NAUSHAD, Mu, et al. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 307, p. 264-272.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة إمكانية تركيب واستخدام المواد المركبة على أساس الممتزات (الكربون المنشط والبنطونايت) والبوليمر الحيوي (الكيتوزان) وتطبيقها في مجال معالجة مياه الصرف الصحي المحملة بالملوثات العضوية مثل أزرق الميثيلين تم تحضير مركبين يعتمدان على (الكربون المنشط والبنطونايت-الشيتوزان) عن طريق عملية التضمين بالهلام / الكبسولة. تميزت عينات الخرزة الكروية التي تم الحصول عليها بواسطة مطيافية ATG / DSC و UV ، مطيافية FTIR واختبارها من خلال قدرتها على إزالة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية في الوضع المستمر. تمت دراسة المعاملات التي تؤثر على قدرة امتصاص الملوثات ، مثل تباين الأس الهيدروجيني ، وارتفاع الطبقة ، والتركيز الأولي للمادة الملوثة في عمود القاعدة الثابتة. وصف نموذج BDST بشكل كاف امتزاز الميثيلين الأزرق على المواد المركبة المحضرة في الوضع المستمر. تم فحص العوامل التي تؤثر على منحنيات الاختراق ، مثل ارتفاع السرير وتركيز صبغة المدخل ، باستخدام منحنى الاختراق ، والذي أظهر ملائمة جيدة لهذه المنحنيات. الامتزاز من خلال عمود سرير ثابت هو تقنية مجدية واقتصادية لإزالة الأصباغ. يمكننا أن نستنتج في هذه الدراسة أن المادة المركبة للكربون المنشط - الشيتوزان والبنطونايت - الشيتوزان يمكن استخدامها بشكل فعال لإزالة الصبغات من مياه الصرف الصحي.

Abstract

The objective of this study is to study the potential for the synthesis and use of composite materials based on adsorbents (activated carbon and bentonite) and biopolymer (chitosan) for an application in the treatment of wastewater loaded with organic pollutants such as methylene blue.

two composites based on (activated carbon and bentonite-chitosan) were prepared by a gelation/encapsulation process. The spherical bead samples obtained were characterized by TGA/CSD and UV spectroscopy, FTIR spectroscopy and tested by their ability to remove methylene blue from aqueous solutions in continuous mode. The factors influencing the adsorption capacity of the pollutant, such as the variation of the pH, the height of the bed, the initial concentration of the pollutant in a fixed bed column were studied. The BDST model adequately described the adsorption of methylene blue on the composites prepared in the continuous mode. Parameters influencing breakthrough curves, such as bed height, inlet dye concentration, were investigated using the breakthrough curve, which showed a good fit for these curves. Adsorption through a fixed bed column is a feasible and economical technique to remove dyes. We can conclude in this study that the composite material of activated carbon –chitosan and bentonite-chitosan can be used effectively to remove dyes from wastewater.