

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA
TERRE

DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/FSNVST/DSA /2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologique

Spécialité : Biotechnologie microbienne

Présenté par :

BOUKHALFA IMENE et MEKRNACHE LYLIA

Thème

**Décoloration des eaux usées par adsorption sur
nanocomposite et par photocatalyse TiO₂/UV**

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury composé de :

NOMS ET PRÉNOMS

Grade

Mme. BOUTELDJA Razika

MCB

Univ. de Bouira

Président

Mme. BENAZOUZ Kheira

MAA

Univ. de Bouira

Promotrice

Mme. AKOUCHE Saida

MCB

Univ. de Bouira

Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENT

Je remercie tout d'abord DIEU le tout puissant de m'avoir donné la
volonté.

le courage et la patience pour réaliser ce travail.
Mes chers parents pour leurs encouragements et leurs sacrifices
durant toute ma vie.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme :
BENAZOUZ Kheira pour avoir encadré et dirigé mon projet de fin
d'étude.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance en vers Mme
AKKOUCHE S en la gentillesse de lire et d'examiner ce travail
Nous sommes conscients de l'honneur que nous a fait Mme
BOUTELDJA R en étant président de jury.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de Gestion
et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité
del'université d'Akli Mohand-Oulhadj BOUIRA.

Enfin, nous exprimons nous profonde reconnaissance envers tous
ceux et celles qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin
durant la réalisation de ce travail.

IMÉNE. B
LYLIA.M

Dédicaces

Je dédie cet humble

travail à mes très

chers parents

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de

me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

Je les remercie de m'avoir accompagnée tout au long de mon parcours

*A mon frère Rida et mes sœurs Nadia, Hafida, Samiha et Saliha et mes lunes
Malak, Rahime, Raghad et Loai.*

A tous mes amis

A mon adorable amie et binôme

Lylia tous ceux qui me sont proches

et chers,

Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs

Amitiés et des moments inoubliables.

Iméne

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude

*À tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les
conditions propices à ma*

réussite :

À mes deux adorables et agréables parents

Mes guides dans ma vie

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

*À mes chers frères et sœurs, surtout Hakima , Liina
et Serin .*

et toute ma famille.

*À tous mes amis et mes collègues, surtout Karima et
Amira*

*À tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je
n'ai pas cité le nom*

À ma copine et binôme Iméne et sa famille

Lylia

Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Les eaux usées polluées par les colorants de textile	
I.1-Définition des Eaux Usées.....	3
I.2- Origine et nature des eaux usées.....	3
2.1- Eaux usées domestiques	3
2.2- Les océans usées industrielles	3
2.4-Les eaux de ruissellement	4
I.3 Composition chimique des eaux usées.....	4
I.4. Traitement des eaux usées:	4
I.4.1 Traitement primaire	4
I.4.2 Traitement secondaire	4
I.4.3 Traitement tertiaire et/ou avancé	5
I.5. Historique.....	5
I.5.1 Définition d'un colorant	5
I.5.2. Domaine d'application des colorants	5
I.7. Définition d'un colorant textile.....	6
I.8. Classification des colorants.....	7
I.8.1. Classification chimique	7
I.8.1.1. Colorants azoïques	7
I.8.1.2. colorants anthraquinoniques.....	8
I.8.1.3. colorants indigoïdes.....	8
I.8.1.4. colorants xanthènes	8
I.8.1.5. phtalocyanines	9

I.8.1.6. colorants nitrés et nitrosés	9
I.8.1.7. colorants triphénylméthanes.....	10
I.8.2. Classification tinctoriale.....	10
I.8.2.1. colorants à mordants.....	10
I.2.2.2. colorants directs (ou substantifs).....	11
I.8.2.3. colorants dispersés.....	11
I.8.2.5. colorants de cuve	12
I.8.2.7. colorants acides ou anioniques	13
I.8.2.8. colorants basiques ou cationiques	13
I.9. toxicité des colorants.....	14
I.9.1. Toxicité sur la santé humaine	14
I.9.2. Toxicité sur les milieux aquatiques	14
I.10. Procédés d'élimination des colorants.....	15

Chapitre II: Photocatalyse hystérogène

II.1. Introduction	16
II.2. Principe de photocatalyse hétérogène.....	17
II.3. Choix du photocatalyseur	17
II.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique	18
II.4.1 Masse du photocatalyseur	18
II.4.2. Concentration des polluants	19
II.4.3. L'effet de la longueur d'onde.....	19
II.4.4 Influence de la température.....	19
II.4.5 L'influence du flux lumineux	19
II.5. Domaines d'application de photocatalyse hystérogène	20

Chapitre III: Généralité sur l'adsorption

III.1. Définition d'adsorption	22
III.2. Principe de l'adsorption.....	22
III.3. Type d'adsorption.....	22
III.3.1. Adsorption physique (Physisorption)	22
III.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....	23
III.4. Paramètres influençant l'adsorption	23
III.5 .Capacité d'adsorption.....	24

II.6. Isothermes d'adsorption	24
III.7. Classification des isothermes d'adsorption	25
III.8. Généralités sur les adsorbants	32
III.8.1. Définition d'un adsorbant	32
III.8.2. Structure de l'adsorbant	32
III.8.3. Principaux types d'adsorbants	33
III.8.4. Critères du choix d'un adsorbant	33
III.9. Définition des argiles	33
A. Propriétés des argiles	33
B. Structure cristalline des argiles	34
III.10. Le chitosane	34
A. Propriétés de chitosane	35
A.1. Propriétés physico-chimiques du chitosane	35
a. Degré d'acétylation (DA)	35
b. viscosité	35
c. Solubilité	35
A.2. Propriétés biologique du chitosane	35
a. Biodégradabilité	35
b. Biocompatibilité	36
B. Les applications de la chitine et du chitosane	36
III.11. Description des nanocomposites	39
III.11.1. Définition	39
a. Nanocomposites naturels	39
b. Nanocomposites synthétiques historiques	39

Chapitre IV: procédure expérimentale

IV.1. Matériel et produits utilisés	40
IV.2. Les méthodes utilisées	41
IV.2.1. Préparation de nanoparticule :chitosane /bentonite	41
IV.2.2. Caractérisation de nanocomposite préparé	42
IV.2.2.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)	42
IV.2.2.2. Détermination du PH de charge nulle (pHpzc)	43
IV.3. Préparation des solutions synthétiques de bleu de méthylène et quantification	43
IV.4. L'étude de la dégradation photocatalytique	45

IV.4.1. Montage de la photocatalyse	45
IV.4.2. catalyseur utilisé (TiO ₂).....	46
IV.4.3. essais de la photocatalyse	46
IV.4.4. Optimisation des paramètres influençant la photocatalyse de BM/TiO ₂ /UV	46
Chapitre V: Résultats et discussion	
V.1. Résultats de la caractérisation du nanocomposite	49
V.1.1. Caractérisation physique de nanocomposite (Résultats IR)	49
V.1.2. Caractérisation chimique de nanocomposite ‘Détermination du pH charge nulle (pH pzc) 50	
V.2. Resultats de l’étude de la photodegradation de BM.....	51
V.2.1 Résultats des essais d’adsorption.....	51
V.2.1.1. Effet du temps de contact.....	51
V.2.1.2. Effet du concentration sur le taux d’élimination	53
V.2.1.3. Modélisation de la cinétique d’adsorption.....	53
A. Modèle de pseudo-premier ordre	53
B. Modèle de pseudo-second ordre	55
C. Isotherme d’adsorption	57
V.2.1.4. La modélisation des isothermes d’adsorption.....	58
A. Modèle de Langmuir1.....	58
B. Modèle de Langmuir 2.....	59
C. Le modèle de Freundlich	60
V.2.1.5. Les résultats du plan d’expérience.....	62
V.2.2. Résultats du test photocatalytique.....	63
V.2.2.1. Photolyse (UV /seul).....	63
V..2.2. Optimisation des paramètres expérimentaux.....	64
V.2.2.3 Resultats de la modelisation de la photodegradation de BM.....	67
Conclusion générale	70
Référence bibliographique	73
Résumé	83

Liste des figures

Figure 1: Structure des colorants azoïque	7
Figure 2: Structure des colorants anthraquinoniques	8
Figure 3: Structure des colorants indigoïdes	8
Figure 4: Structure des colorants xanthènes.....	9
Figure 5: Structure des colorants phtalocyanines	9
Figure 6: Structure des colorants nitrés et nitrosés	9
Figure 7: Structure des colorants triphénylméthanes	10
Figure 8: Structure des colorants à mordants	11
Figure 9: Structure des colorants directs (ou substantifs)	11
Figure 10: Structure des colorants azoïques insolubles ou développés.....	12
Figure 11: Structure des colorants de cuve.....	12
Figure 12: Structure des colorants réactifs	13
Figure 13: Structure des colorants acides ou anioniques	13
Figure 14: Structure des colorants basiques ou cationiques.....	14
Figure 15: Principe général de la photocatalyse hétérogène	17
Figure 16 : Les Différents applications industrielles du dioxyde de titane	21
Figure 17: Allure des isothermes d'adsorption.....	25
Figure 18: Modélisation de l'isotherme de Langmuir.....	28
Figure 19: Isotherme d'adsorption » $Q_e=f(C_e)$	28
Figure 20: linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e = f(\ln C_e)$	30
Figure 21: courbe expérimentale de freundlich $\ln Q_e=f(C_e)$	31
Figure 22: Représentation générale du chitosane	34
Figure 23 : les étapes de préparation de nanocomposite	42

Figure 24: Spectrophotomètre infrarouge IR.....	43
Figure 25: La structure chimique de Bleu de Méthylène [94]	44
Figure 26: courbe d'étalonnage de BM.....	45
Figure 27: Montage de photoréacteur.....	45
Figure 28 : Spectre infrarouge de nanocomposite.....	49
Figure 29 : Détermination du pH charge nulle de nanocomposite.....	50
Figure 30: Quantité de BM éliminé par l'adsorption (masse de matériau =1g/l ; T =23±2°C ; pH=6)	52
Figure 31: le taux d'éliminé de BM par l'adsorption (masse de na =1g/l ; T =23±2°C ; pH=6)	53
Figure 32: Modèle pseudo 1er ordre pour le BM.....	54
Figure 33: Modèle pseudo 2 ^{em} ordre pour le BM.....	56
Figure 34: <i>Isotherme d'adsorption du BM sur la zéolithe</i>	57
Figure 35: <i>Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du BM</i>	58
Figure 36 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption de BM (S/L= 1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=6,5).....	59
Figure 37: <i>Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM (S/L=1g/l ; T=23±2°C ; pH=6,5)</i>	61
Figure 38 : Résultats de la modélisation de l'adsorption de BM sur nanocomposite	62
Figure 39 : La quantité du BM élimine par photolyse.....	63
Figure 40: Le taux d'élimination de BM.....	64
Figure 41: quantité de BM absorbé on fonction de masse	65
Figure 42: Le taux d'élimination du BM on fonction du masse.	65
Figure 43: quantité dU BM éliminée par photodegradation par TiO ₂	66
Figure 44: Le taux d'élimination du BM par photodégradation.....	66
Figure 45 : Graphique des valeurs observées (expérimentaux) en fonction des valeurs calculé par le modèle	68

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	7
Tableau 2 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse hétérogène	18
Tableau 3 : les matériel, appareillage et produit utilisés	40
Tableau 4 : plan d'expérience de photocatalyse.....	47
Tableau 5 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo- premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM sur le nanocomposite.....	55
Tableau 6 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2ème ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM.....	56
Tableau 7 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le matériau par le modèle de Langmuir 01	59
Tableau 8 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le matériau par le modèle de Langmuir 02.....	59
Tableau 9 : tests des effets des facteurs.....	63
Tableau 10 : tests des effets des facteurs.....	69

Liste des abréviations

BM : Bleu de Méthylène

UV : Ultra violet

IR : Infra Rouge

C : Concentration

A : Adsorption

pH : potentiel d'hydrogène

pHpzc : potentiel d'hydrogène au point de charge zéro

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Les composants chimiques de l'eau utilisée ne sont pas facilement biodégradables, ce qui entraîne leur accumulation dans le cycle de l'eau en raison d'un manque de systèmes de traitement ou de systèmes inadéquats. Parmi ces substances chimiques, on peut trouver des colorants, qui sont largement utilisés dans de nombreux secteurs chimiques, en particulier l'industrie textile. [1]

Non seulement le drainage naturel des eaux colorées est nocif pour l'environnement, mais il interfère également avec de nombreux cycles biologiques. La croissance de l'industrie textile a augmenté les risques associés à ces eaux usées, rendant plus difficile leur traitement car la majorité des colorants sont synthétiques et ont des structures moléculaires complexes qui les rendent plus stables et difficiles à dégrader. Étant donné que la pollution de cette industrie menace directement la santé humaine et l'environnement, il est urgent de mettre au point des méthodes efficaces et à faible risque de lutte contre la pollution. [1]

Plusieurs traitements, y compris des méthodes conventionnelles comme l'adsorption, la coagulation-floculation, l'irradiation et l'ozonation, ont été utilisés pour réduire les effets indésirables de l'eau évacuée utilisée. Cependant, ces méthodes s'avèrent parfois inefficaces ou prohibitives, ce qui a amené les scientifiques à se tourner vers des processus d'oxydation avancés comme la photocatalyse, qui sont considérés comme efficaces pour le traitement des eaux de surface contaminées ainsi que des eaux souterraines et du sol. [2]

Cette méthode est basée sur l'activation d'un semi-conducteur par la bonne quantité de lumière, ce qui permet l'oxydation complète de la majorité des polluants organiques et entraîne une minéralisation complète des polluants tout en maintenant l'intégrité de l'environnement.

La présente étude vise à étudier l'élimination d'un colorants cationiques (bleu de méthylène) sélectionnés comme polluants organiques, par photocatalyse sur un semi-conducteurs bien connus, le dioxyde de titane (TiO_2), et par adsorption sur le chitosane soutenu par l'argile, à savoir la bentonite.

Ce mémoire comporte cinq chapitres :

Introduction générale

Partie bibliographique, nous présentons quelques généralités sur les eaux usées et la pollution des eaux par les colorants de textile, la toxicité des colorants et leur classification et utilisation. L'étude bibliographique sur la photocatalyse est bien présentée dans le chapitre II. et le troisième chapitre est consacré à l'adsorption et les différents adsorbants.

La partie expérimentale comporte deux chapitres, le chapitre IV décrit l'ensemble du matériel et des modes opératoires suivis lors de cette étude. Le chapitre V est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

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

Chapitre I

Les eaux usées polluées par les colorants de textile

I.1-Définition des Eaux Usées

Les eaux usées sont tous les déchets liquides produits par l'homme dans les activités domestiques, agricoles et industrielles. Les eaux usées contiennent souvent divers débris, minéraux dissous, minéraux et produits organiques en suspension [2]

I.2- Origine et nature des eaux usées

Selon l'origine des polluants, on peut distinguer

2.1- Eaux usées domestiques :

Provenant des ménages, généralement acheminées par les réseaux d'assainissement vers les stations d'épuration, ces eaux se caractérisent par une forte teneur en matières organiques, sels inorganiques (azote, phosphore), détergents et bactéries fécales. Il existe quatre sources possibles d'eaux usées domestiques [3]

- Eaux de cuisine contenant des minéraux en suspension issus des lavages de légumes, des substances alimentaires d'origine organique (glucides, protéolipides) et des produits détergents.
- L'eau de lessive, qui contient principalement du détergent.
- Eau de toilette, contenant des produits d'hygiène personnelle, généralement des graisses hydrocarbonées.
- Eaux usées des installations sanitaires, riches en hydrocarbures organiques, en composés azotés et phosphorés et en micro-organismes

2.2- Les océan usées industrielles :

Elles proviennent immédiatement usines et sont caractérisées sur une grande diversité suivant l'utilisation afin de l'eau chaque les produits soit sous-produits afin de l'activité industrielle se retrouvent concentrés dans l'eau [4].

2.3- Les effluents agricoles :

Les effluents agricoles renferment diverses substances d'origine agricole soit animale Il s'agit afin de proposition d'engrais lessivées sur les sols notablement fertilisés immédiatement produits phytosanitaires (pesticides) et immédiatement déjections animales [3].

2.4-Les eaux de ruissellement :

C'est essentiellement les eaux de pluie et de lavage des chaussures. Les eaux de pluie sont caractérisées par un débit fortement variable, présentant des valeurs moyennes à fortes variations saisonnières à l'intérieur desquelles la répartition des débits est aléatoire [5]

I.3 Composition chimique des eaux usées :

La composition des eaux usées varie considérablement selon leur source (industrielle, domestique, agricole, etc.). Elle est variable et est principalement déterminée par l'activité humaine. De nombreux produits chimiques, solides et liquides, ainsi que de nombreux micro-organismes, se trouvent dans l'eau utilisée pour l'irrigation. Les eaux utilisées dans les villes contiennent des solides, des substances dissoutes et des micro-organismes [6].

I.4. Traitement des eaux usées:

Les eaux usées urbaines ou les eaux usées brutes (effluents) sont des eaux polluées qui n'ont pas encore été traitées et qui sont caractérisées par une forte concentration de minéraux, d'azotes, de phosphore et de matière organique, ainsi que de microorganismes, dont certains sont pathogènes [7.8]et ces eaux usées regroupent les eaux domestiques (eaux vannes et eaux ménagères), les eaux de ruissèlement (eaux pluviales), et les effluents industriels (eaux usées des usines) [9]L'objectif premier du traitement est de produire de l'eau propre à un niveau approprié et acceptable en termes de risque pour la santé humaine et l'environnement, et cela implique de suivre une série d'étapes pour atteindre des normes de qualité de l'eau compatibles avec la qualité du milieu récepteur

I.4.1 Traitement primaire :

Les eaux usées (brutes) sont d'abord soumises à un traitement primaire visant à éliminer les corps flottants, les graisses et les matières en suspension les plus lourdes. [J-R Tiercelin] (2008)

I.4.2 Traitement secondaire :

L'effluent primaire est ensuite traité dans un dispositif de traitement secondaire, qui permet l'oxydation de la majorité des matières organiques par action microbiologique, ainsi que la décantation de la majorité des matières en suspension. Le procédé de traitement secondaire

élimine les déchets qui pourraient autrement être utilisés pour fabriquer du compost; toutefois, si l'effluent secondaire est soumis à des teneurs organiques et inorganiques et à des seuils réglementés, il peut être rejeté dans des milieux naturels moins sensibles. J-R Tiercelin (2008) .

I.4.3 Traitement tertiaire et/ou avancé :

Élimination de constituants spécifiques des effluents secondaires, tels que les métaux lourds et les éléments nutritifs (azote et phosphore), qui sont des éléments fertilisants pour les plantes et qui sont également considérés comme des eutrophes pouvant favoriser la croissance d'une végétation indésirable. La désinsectisation est couramment utilisée pour réduire les constituants microbiologiques en utilisant du chlore. [7.10]

I.5. Historique

Les colorants sont reconnus depuis longtemps comme des produits naturels d'origine animale ou végétale, ainsi que des extraits minéraux (ocre et hématite), jusqu'à ce que les anciens Egyptiens synthétisent des colorants à base de minéraux utilisés dans la peinture, comme le bleu d'Alexandra et le bleu d'Égypte. Puis, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques a été reconnu, avec certains des colorants suivants et leurs dates de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974... etc. [11]

I.5.1 Définition d'un colorant

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

I.5.2. Domaine d'application des colorants [15-16]

Les colorants constituent un marché économique important puisqu'ils peuvent être utilisés pour colorer un large éventail de produits industriels, notamment :

- Dans l'industrie textile, la fourrure et le cuir (textiles pour l'habillement, la décoration, etc.).

- Construction, transport, tissus médicaux, etc.)
- Dans l'industrie des matériaux plastiques (pigments)
- Dans l'industrie de la construction : peintures (pigments), matériaux de construction, etc.
- Céramique... ; céramique... ; céramique...
- Dans l'industrie de l'imprimerie (encres, papier)
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie cosmétique (y compris les colorations capillaires)
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires, etc.).

I.7. Définition d'un colorant textile

Un colorant textile est un matériau qui a la capacité d'absorber une partie du spectre de la lumière visible (de 380 à 750 nm). [12]

L'absorption sélective de l'énergie par certains groupes d'atomes connus sous le nom de chromophores entraîne la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, transmission ou diffusion. Une chromogène est une molécule colorée. Plus facilement un groupement chromophore donne un électron, plus la couleur [13].

Les groupes de chromophores sont organisés dans le tableau .1 par intensité décroissante. En raison de la présence d'autres groupes d'atomes de chromogène, la couleur de la chromogène peut être intensifiée ou modifiée.

Les groupements autochromes sont des groupements chromophore. Les chromophores sont des systèmes conjugués ou des complexes métalliques de transition. La coloration correspond aux transitions qui peuvent se produire après l'absorption de lumière entre ces niveaux d'énergie spécifiques à la molécule [14].

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

I.8. Classification des colorants

I.8.1. Classification chimique

La nature du groupe Chromophore détermine la classification des colorants en fonction de leur structure chimique.

I.8.1.1. Colorants azoïques

La présence d'un groupement azoïque (-N=N-) dépendant de deux noyaux de benzène caractérise les colorants azoïques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus bien reçue en termes d'application, représentant plus de la moitié de la production mondiale de colorants [18]. Les colorants azoïques sont divisés en plusieurs catégories : basiques, acides, directs et solubles dans les colorants azoïques dans l'eau..., Parce qu'ils sont stables et résistants à la biodégradation, la présence de ces composés dans les effluents industriels pose un risque pour l'environnement et la santé humaine [19].

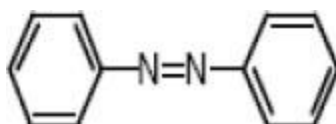


Figure 1: structure des colorants azoïque

I.8.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques [9]. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone, qui contient le groupe chromophore carbonyle ($>CO$) sur noyau quinonique [20].

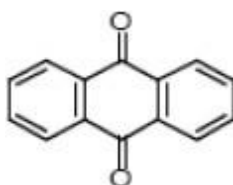


Figure 2: structure des colorants anthraquinoniques

I.8.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils prennent le nom "Indigo" de l'endroit où ils vivent. En conséquence, les homologues Bleu Indigo sélénié, soufré et oxygéné produisent des effets hypochromes significatifs avec des couleurs allant de l'orange à la turquoise [17]. Les colorants à l'indigo sont utilisés comme colorants textiles, ainsi que comme additifs dans les produits pharmaceutiques et les diagnostics médicaux [21], et ont une résistance élevée aux traitements de lavage [19].

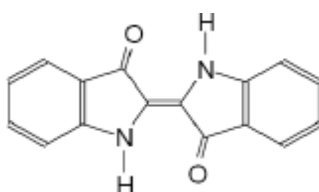


Figure 3: structure des colorants indigoïdes

I.8.1.4. Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organométalliques tricycliques. Elles sont composées d'un cycle de pyrène inséré entre deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont connus pour leur fluorescence vive. Ils sont utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques et textiles, ainsi qu'à des fins cosmétiques [22].

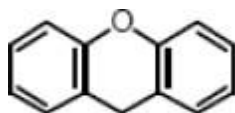


Figure 4: structure des colorants xanthènes

I.8.1.5. Les phtalocyanines

Ce type de colorant se distingue par une structure compliquée avec un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont fabriqués en réagissant au dicyanobenzène avec un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [18].

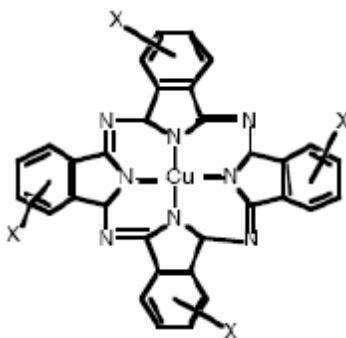


Figure 5: structure des colorants phtalocyanines

I.8.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces pigments appartiennent à une petite classe de pigments relativement anciens. Ils sont encore utilisés en raison de leur faible prix, qui est dû à la simplicité de leur structure moléculaire, qui est définie par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) dans la position ortho d'un électrodonneur (groupes hydroxyle ou amino) [18,22].

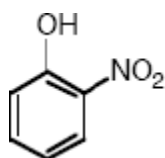


Figure 6: structure des colorants nitrés et nitrosés

I.8.1.7. Les colorants triphénylméthanés

Colorants dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure avec trois cycles de phényle liés à un carbone central. Cette structure fondamentale peut être trouvée dans un large éventail de composés organiques colorés. Les triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques sont les colorants synthétiques les plus anciens. Leur application ne se limite pas à l'industrie; ils sont également utilisés dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et agents antifongiques dans le poisson et la volaille [22].

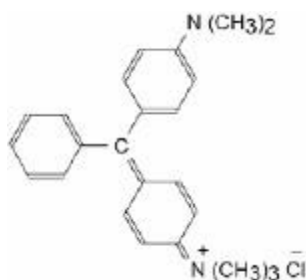


Figure 7: structure des colorants triphénylméthanés

I.8.2. Classification tinctoriale

Cette classification permet aux professionnels, comme les maquilleurs, de mieux comprendre le colorant en question. Il est principalement composé de leurs auxochromes..

I.8.2.1. Les colorants à mordants

Colorants solubles qui nécessitent un traitement mordantage pour être fixés sur des fibres textiles par l'utilisation d'oxydes de métaux particuliers (Al, Fe, Co et Cr). Chrome, d'autre part, est le métal le plus couramment utilisé, et ils sont appelés "couleurs de la table chromatique" [22].

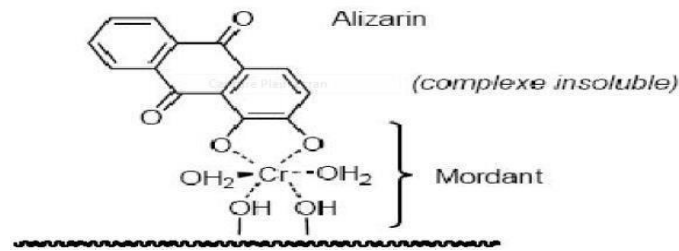


Figure 8: structure des colorants à mordants

I.2.2.2. Les colorants directs (ou substantifs)

Colorants solubles dans l'eau et ayant une forte affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges de fibres, permettant une large gamme de couleurs et une application simple [19,21].

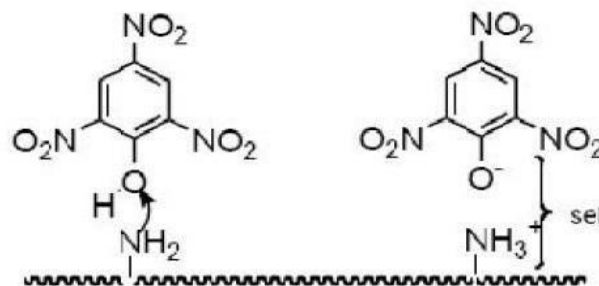


Figure 9: structure des colorants directs (ou substantifs)

I.8.2.3. Les colorants dispersés

Colorants qui ne sont pas très solubles dans l'eau [19]. Ils sont appliqués sous la forme d'une poudre fine qui est dispersée dans le bain de coloration. Ces derniers sont capables de diffuser dans des fibres synthétiques et de s'y fixer lors d'une teinture à haute température [18].

I.8.2.4. Les colorants azoïques insolubles ou développés :

Ces colorants sont créés directement sur la fibre. Au cours de la première étape, une solution de naphthol ou de copulant est appliquée sur le support textile. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour pénétrer dans les pores et les fibres sont ensuite

traités avec une solution de sel de diazonium, qui provoque le développement immédiat d'un colorant azoïque [9] par réaction de copulation.

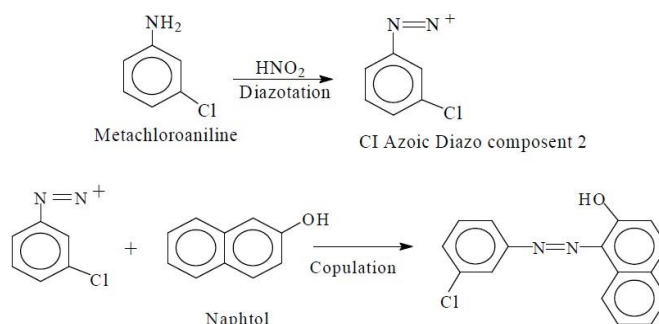


Figure 10: structure des colorants azoïques insolubles ou développés

I.8.2.5. Les colorants de cuve

Colorants insolubles qui doivent être convertis en leucodérivées par réduction alcaline. Le processus de teinture est complété par la réoxydation du colorant dans son état insoluble d'origine sur place. Ce groupe de pigments est connu pour sa grande résistance aux agents oxydants [18].

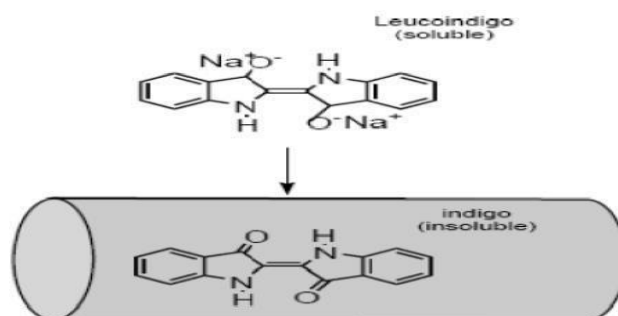


Figure 11: structure des colorants de cuve

I.8.2.6. Les colorants réactifs

Colorants composés de chromophores des familles azoïques, anthraquinones et phthalocyanines. Leur nom vient de la présence d'une fonction chimique réactive, comme la triazine ou le vinylsulfone, qui assure une forte liaison covalente avec les fibres. Ils vont dans la couleur du coton et peut-être la couleur de la laine et des polyamides puisqu'ils sont hydrosolubles [18,19].

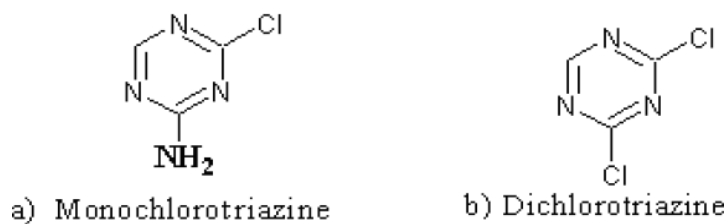


Figure 12: structure des colorants réactifs

I.8.2.7. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants qui sont solubles dans l'eau en raison de leurs groupements sulfonates ou carboxylate sont ainsi nommés parce qu'ils vous permettent de teindre des fibres animales (laine et soie) ainsi que des fibres acryliques (nylon, polyamide) dans un bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre l'acide sulfonique du colorant et les groupements "aminés" dans les fibres textiles [19,22].

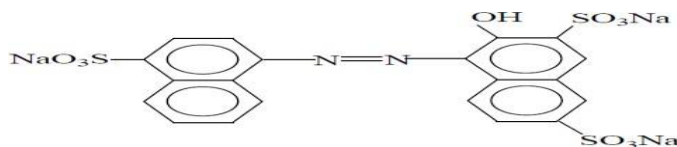


Figure 13: structure des colorants acides ou anioniques

I.8.2.8. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants sont principalement composés de sels d'amine organiques, qui leur fournissent une bonne solubilité dans l'eau. Il existe des connexions entre les sites de colorants cationiques et les sites de fibres anioniques. Ils ont cependant une faible résistance à l'action de la lumière et ne peuvent donc pas être utilisés pour colorer les fibres naturelles. Avec l'introduction des fibres acryliques, ces colorants ont connu une résurgence en popularité, leur permettant de produire des nuances très vibrantes et durables [19,21]

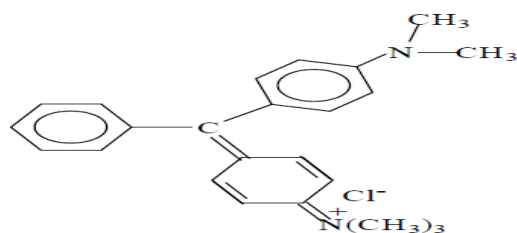


Figure 14: structure des colorants basiques ou cationiques

I.9. La toxicité des colorants

I.9.1. Toxicité sur la santé humaine :

La probabilité de mort humaine due à la toxicité des colorants est probablement très faible. Cependant, il est nécessaire de sensibiliser à la condition humaine par rapport à l'utilisation de couleurs spécifiques. En fait, il a été prouvé que certaines couleurs dispersées pourraient déclencher des réactions allergiques et dermatologiques. Par conséquent, il a été déterminé que l'augmentation du nombre de tumeurs vésiculeuses observées chez les travailleurs du textile est liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [12].

Il a été découvert que les couleurs aminciées causent une irritation de la peau et des dermatites. Les colorants métalliques sont parmi les composés qui posent des risques importants pour la santé humaine. En raison de leur toxicité élevée, ils peuvent également endommager les réseaux d'égouts et perturber le traitement biologique dans les stations d'épuration [20].

I.9.2. Toxicité sur les milieux aquatiques :

Des études sur une variété de couleurs commerciales ont révélé que les couleurs de base sont les plus toxiques pour les animaux, en particulier ceux de la famille triphénylméthane. Les poissons, quant à eux, semblent relativement sensibles aux colorants acides [23]. Un certain nombre de couleurs ont un effet toxique sur le milieu aquatique, entraînant la destruction directe des communautés aquatiques :

Les émissions des usines de teinture et de textile provoquent diverses pollutions, y compris une réduction de la capacité de réhydratation des cours d'eau et une réduction de l'activité photosynthétique. Le poisson est un excellent modèle pour les tests toxicologiques, non

seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions hydrologiques générales, mais aussi parce qu'il est une source vitale de nutrition humaine [24].

I.10. Procédés d'élimination des colorants :

Au cours des dernières années, un certain nombre d'approches ont été élaborées pour éliminer les colorants des effluents.

- **Physiques** : coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption...
- **Chimiques** : oxydation classique; oxydation avancée; oxydation par voie électrochimique [25]
- **Biologiques**: : traitement sur un lit fluidisé [26], boue activée [27]

Chapitre II
Photocatalyse hystérogène

II.1. Introduction

La pollution de l'eau, accidentelle ou intentionnelle, par certains composés chimiques d'origine industrielle, pharmaceutique ou agricole est une source de dégradation de l'environnement et est actuellement particulièrement préoccupante à l'échelle nationale et internationale. Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été identifiés dans les effluents industriels [28-29], y compris les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les colorants et les produits pharmaceutiques. La pollution de l'eau, accidentelle ou intentionnelle, causée par certains composés chimiques d'origine industrielle, pharmaceutique ou agricole, est une source de dégradation de l'environnement qui est actuellement particulièrement préoccupante à l'échelle nationale et internationale. Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été identifiés dans les effluents industriels [28-29], y compris les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les colorants et les produits pharmaceutiques. action de radicaux Il s'agit des processus d'oxydation avancée (POA), qui sont basés sur la formation de radicaux hautement réactifs et non sélectifs tels que les hydroxyles (OH), qui ont une puissance oxydante élevée. Une méthode qui mène à la production de ces radicaux est la photocatalyse. Elle est une combinaison de photochimie et de catalyse. La réaction est photochimique parce qu'elle implique la présence de lumière, et catalytique parce qu'il se produit sur la surface d'un catalyseur, qui dans ce cas est un photocatalyseur.

TiO₂ séparation de l'eau en hydrogène et oxygène [28], ouvrant ainsi un nouveau champ de recherche dans le domaine Fujishima et Honda ont démontré le principe photocatalytique sur la photocatalyse hétérogène en 1972. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées depuis pour mieux comprendre le phénomène.

TiO₂ séparation de l'eau en hydrogène et oxygène [28] ouvrant ainsi un nouveau champ de recherche dans le domaine Fujishima et Honda ont démontré le principe photocatalytique sur la photocatalyse hétérogène en 1972. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées depuis pour mieux comprendre le phénomène. La photocatalyse et ses applications dans le domaine de la pollution des eaux Dans la Suite à ces travaux, nous nous intéresserons particulièrement à la photocatalyse pour l'oxydation des produits organiques.

II.2. Principe de photocatalyse hétérogène

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se distinguent par la présence d'une bande interstitielle ou (intervalle de bande, par exemple) qui sépare les bandes valence (BV) et conduction (BC) [30]. La réaction photocatalytique implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de lumière et la réaction avec une molécule adsorbant.

Lorsqu'un catalyseur semi-conducteur (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, ZnS, CdS...) est éclairé par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interstitielle, ou écart de bande, ($E_{ex} h$), il y a absorption de ces photons et formation de paires d'électrons (e⁻) - trou (h⁺) avec le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Les ions h⁺ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H₂O et les anions conducteurs pour former des ions hautement oxydants tels que les radicaux hydroxyles •OH, qui réagissent avec les polluants adsorbant sur les semi-conducteurs de surface pour former R•. Ils réagissent avec des accepteurs d'e⁻ comme l'O₂ pour former des superoxydes radicaux O₂•⁻ et, finalement, H₂O₂ (figure 14). [31-32]

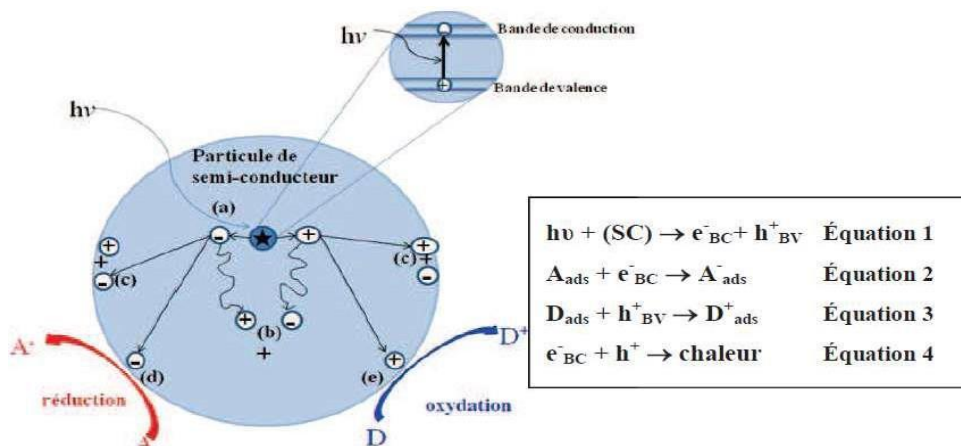


Figure 15: Principe général de la photocatalyse hétérogène[33]

II.3. Choix du photocatalyseur

Les oxydes métalliques et les sulfures représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le procédé photocatalytique. Les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus couramment utilisés sont présentées au tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse hétérogène [34].

Semi-conducteurs	Potentiel de la bande de valence (V)/ ESH	Potentiel de la bande de conduction (V) / ESH	Energie de gap (eV)	$\lambda_{exc.}$ (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	+3,2	387
ZnO	+3,0	-0,2	+3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	+3,7	335
SnO ₂	+4,1	+0,3	+3,8	318
CdS	+2,1	-0,4	+2,5	496
WO ₃	+3,0	+0,2	+2,8	443

TiO₂, ZnO, WO₃ et SnO₂ ont été testés dans la dégradation photocatalytique de divers polluants organiques; parmi ces catalyseurs, TiO₂ a montré la meilleure activité photocatalytique [30], contrairement à d'autres études qui ont montré que le ZnO est plus actif que le TiO₂ dans la dégradation de l'orthophényle-phénol [29]. Contrairement au TiO₂, qui s'est avéré plus stable dans les environnements acides, ZnO est photocorrosif.

Le choix d'un semi-conducteur dans le processus photocatalytique semble limité par une série de critères très sélectifs tels que l'activité catalytique, l'insolubilité et la non-toxicité dans les environnements de réaction et d'irradiation. En conséquence, le TiO₂ apparaît comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'initiation chimique. De plus, le TiO₂ est peu coûteux, non toxique et peut être utilisé conjointement avec la lumière solaire, ce qui réduit les coûts de traitement [30].

II.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique.

II.4.1 Masse du photocatalyseur :

En raison de l'augmentation de la surface disponible pour l'adsorption et la dégradation, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Cette imperfection est causée par un effet

d'évaporation du photocatalyseur, qui implique l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions de fonctionnement et des propriétés du photocatalyseur. La masse catalytique optimale doit être choisie afin d'éviter l'excès de catalyse et d'assurer l'absorption totale des photons [33].

II.4.2. Concentration des polluants

Il est généralement admis que le taux de réaction est proportionnel à la concentration des réactifs et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Lorsque l'adsorption des produits et des intermédiaires est ignorée dans la première approximation, le taux de dégradation est proportionnel au taux de récupération des sites actifs. Ainsi, à faibles concentrations, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration du réactif, alors qu'à fortes concentrations (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration [33].

II.4.3. L'effet de la longueur d'onde :

La vitesse de réaction est proportionnelle à la longueur de l'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. L'écart TiO₂ est d'environ 3,2 eV pour l'anatase (388 nm) et 3,02 eV pour le rutile (413 nm) [33].

II.4.4 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite aucun apport d'énergie sous forme de chaleur en raison de l'activité photocatalytique du photocatalyseur. Toutefois, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur, ainsi que sur la mobilité des vecteurs de charge. Par conséquent, il est généralement admis qu'une température optimale se situe entre 20 °C et 80 °C : à basse température, la désorption du produit demeure l'étape limite, tandis qu'à haute température, l'adsorption réactive est inhibée.

II.4.5 L'influence du flux lumineux :

Les photons sont la source d'énergie qui stimule l'activité photocatalytique et ont donc un impact direct sur la vitesse de réaction. A faible irradiation, les paires e/h⁺ sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des phénomènes de recombinaison, résultant en une relation linéaire (le trou est l'espèce limitative dans le cas de TiO₂).

Parce que la vitesse de formation des paires E/h^+ devient trop rapide à des énergies de rayonnement élevées, les phénomènes de recombinaison consomment les charges plus rapidement que les réactions de surface. À des niveaux de rayonnement élevés, la vitesse devient indépendante de l'irradiation et atteint un plateau [33].

Utilisé au profit des verres autonettoyants. L'enduction des façades de bâtiments par des couches de peinture TiO_2 permet leur auto-entrelacement [36].

II.5. Domaines d'application de photocatalyse hystérogène

En raison de sa capacité à détruire un large éventail de molécules, la photocatalyse a connu une montée en popularité ces dernières années. Plusieurs sociétés de traitement des eaux proposent des systèmes basés sur cette discipline. Alstom a été la première entreprise à proposer des prototypes en France. Il s'agit, par exemple, des réacteurs de purification des effluents phytosanitaires agricoles. Une autre utilisation de la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 est la purification de l'air et la désodorisation dans des endroits clos (stations de métro, espaces publics) [35]. Sur le plan commercial, le principe du photocatalyseur est utilisé dans les verres autonettoyants. L'autoentretien des bâtiments est rendue possible par l'enduction de leurs façades avec des couches de peinture TiO_2 [36].

D'autres technologies à base de titane dioxyde sont en cours de développement ou sont sur le point d'être commercialisées. Le diagramme suivant résume les applications les plus importantes : (figur15).

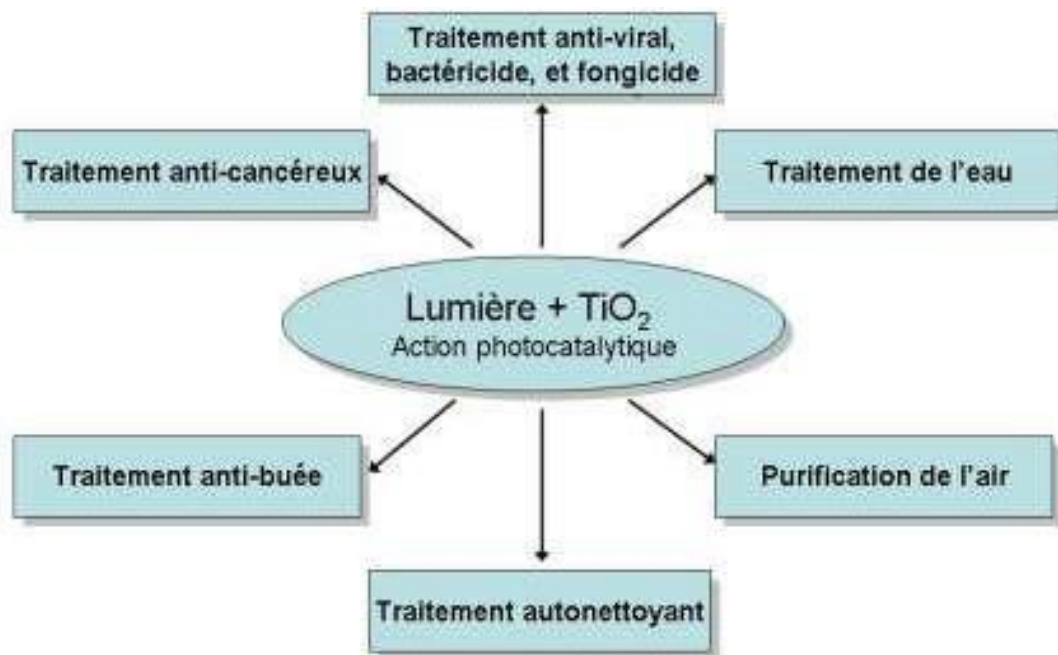


Figure 16 : Les Différents applications industrielles du dioxyde de titane [35, 36,37].

Chapitre III
Généralité sur l'adsorption

III.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène interfacial dans lequel les molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. En conséquence, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface est soumis à une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface.

Ce phénomène est connu sous le nom d'« adsorption »[38].

L'adsorption est l'un des outils dont dispose un évaporateur pour éliminer les matières organiques non dégradables extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles sont immergées, ainsi que les métaux lourds qui peuvent être dissous dans l'eau. [39]

III.2. Principe de l'adsorption

Le processus d'adsorption est divisé en quatre étapes :

- **1^{er} étape** : transfert de l'adsorption de la phase liquide aux limites de bord du film liquide liées à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide
- **2^{em} étape** : transport de l'adsorbat sur un film liquide jusqu'à la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide
- **3^{em} étape** : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'effet d'un gradient de concentration étape lente
- **4^{em} étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide Après une période de contact suffisante, on atteint un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. L'adsorption est un processus exothermique [39].

III.3. Type d'adsorption

III.3.1. Adsorption physique (Physisorption)

Elle est le résultat des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbante est fixée à un endroit spécifique et peut se déplacer librement sur l'interface. À basse température, la

physisorption prédomine et se caractérise par une faible énergie d'adsorption (la molécule adsorbée n'est donc pas fortement liée) [41].

III.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

Elle est le résultat d'une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbât. Elle conduit au développement de liaisons covalentes ou ioniques entre la surface solide et les molécules adsorbantes. électrovalences du même type que celles qui relient les atomes d'une molécule. Dans ce cas, les molécules chimisorbées sont incapables de se déplacer librement à la surface. Il produit de grandes quantités d'énergie d'adsorption et prospère dans des environnements chauds [42].

III.4. Paramètres influençant l'adsorption

Certains facteurs, comme la capacité d'adsorption et la cinétique de rétention, peuvent avoir un impact sur le processus d'adsorption.

➤ Température

L'adsorption physique a lieu à basse température (phénomène exothermique), mais l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). [43]

➤ Influence du pH

Le pH est un facteur crucial dans toute étude d'adsorption car il peut affecter à la fois la structure de l'adsorbant et de ainsi que le mécanisme d'adsorption. [44]

➤ Surface spécifique

Plus la surface est grande, meilleure sera l'adsorption. [44]

➤ Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle crucial dans son adsorption. Plus la solubilité est élevée, plus l'adsorption est faible. On a découvert que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

➤ Polarité

Une solution polaire aura une affinité plus élevée pour un solvant ou un adsorbant polaire. La polarité de l'adsorbant et de l'adsorbât doit être opposée.

III.5 .Capacité d'adsorption

La quantité de substrat (masse ou volume) adsorbé, par unité de poids d'adsorbant, pour une température spécifique est définie comme la capacité d'adsorbant d'un adsorbant. Cela nécessite de prendre en considération un large éventail de facteurs, tant pour l'adsorbat (taille de la molécule, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure spécifique et type de particules constituantes, etc.). La relation suivante peut être utilisée pour exprimer la capacité d'adsorption :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g). C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre)

M : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [45].

II.6. Isothermes d'adsorption

Les courbes expérimentales connues sous le nom d'isothermes d'adsorption montrent des fluctuations de la quantité ou du volume de l'adsorbat (gaz ou liquide) en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Ils sont généralement exprimés par des équations mathématiques plutôt que des équations de calcul. Ces formules mathématiques ont été obtenues à partir d'expériences de réacteurs statiques. D'une manière générale, ils permettent de calculer la vitesse à laquelle un substrat peut récupérer la surface

d'un support. Déterminer le type d'adsorption qui pourrait se produire. Choisir l'adsorbant qui facilitera le mieux la rétention de l'adsorbât. Mais il est important de noter que les mécanismes de cela ne sont pas expliqués par des isothermes d'adsorption. Ils ne permettent que des comparaisons entre différents systèmes [46].

III.7. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, quatre classes principales d'adsorption isotherme sont distinguées : classe S (Sigmoïde), classe L (Langmuir), classe H (Affinité élevée), et classe C. (partition Constante). Ces nombreux isothermes sont schématisés ci-dessous en utilisant les informations de température. Plusieurs définitions

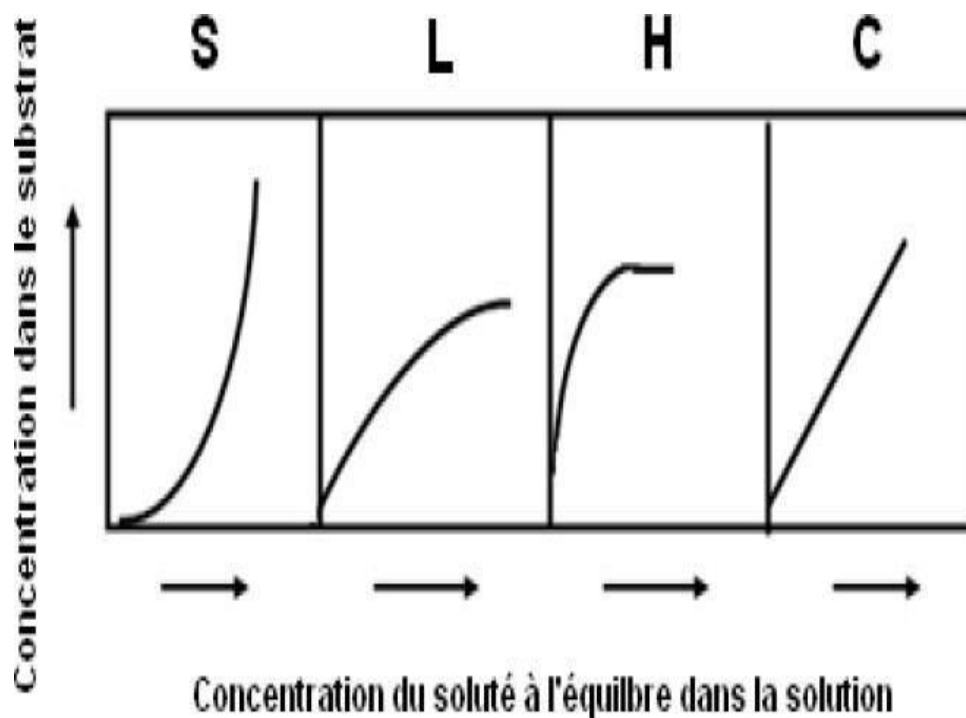


Figure 17: Allure des isothermes d'adsorption

Classe L :

Les isothermes de classe L ont une concavité orientée vers le fond à de faibles concentrations en solution, ce qui correspond à une réduction du nombre de sites libres à mesure que l'adsorption progresse. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules étant adsorbées sont faibles. Elle est fréquemment observée lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui réduit leur attraction latérale. Elle peut également être observée lorsque les molécules sont adsorbées verticalement et lorsqu'il y a peu de concurrence

d'adsorption entre le solvant et la solution. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est suffisamment forte pour rendre les interactions latérales non pertinentes [47].

Classe S :

Les isothermes à faible concentration de cette classe ont une concavité orientée vers le haut. Les molécules qui ont été adsorbées encouragent l'adsorption coopérative ultérieure de plus de molécules. Ceci est causé par des molécules qui deviennent attirées par les forces de Van Der Waals et se rassemblent en groupes dans lesquels ils se combattent. Ce comportement est soutenu, en partie, lorsque les molécules de solution sont adsorbées verticalement, comme dans le cas des molécules avec un seul groupe fonctionnel et électron.

D'autre part, lorsque les molécules sont en concurrence d'adsorption intense avec le solvant [46].

Classe H :

La première partie de l'isotherme est presque verticale, et la quantité adsorbable semble significative à une concentration presque nulle du solvant dans la solution. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a de forts contacts entre les molécules qui ont été adsorbées et la surface du matériau. L'isotherme de classe H est également visible lorsque des micelles ou des polymères formés à partir de molécules en solution sont adsorbés [46].

Classe C :

La séparation continue de la solution du substrat jusqu'à un palier caractérise cette famille d'isothermes. La linéarité démontre que le nombre de sites libres reste constant tout au long de l'adsorption. Cela signifie que pendant l'adsorption, des sites sont créés. Cela implique que les isothermes de cette classe sont produits lorsque les molécules de solvant ont la capacité de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores que le solvant n'avait pas ouverts auparavant [46].

Modèles d'isothermes:

Pour l'étude de l'adsorption, plusieurs modèles ont été proposés. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration dissoute dans un solvant à une température spécifique. Les deux lois les plus utilisées sont celles de Langmuir (1918) et de

Freundlich (1962), qui sont exprimées ci-dessous.

1. Isotherme de Langmuir:

L'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur les surfaces métalliques a été rendue possible par la théorie de Langmuir (1918). Elle se fonde sur les hypothèses suivantes [49] :

L'adsorption a lieu à des endroits tout aussi énergétiques. L'adsorption se produit dans une monocouche.

Les molécules qui ont été adsorbées à la surface n'interagissent pas côte à côte.

La réaction est réversible, ce qui signifie qu'il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption.

a. Langmuir1 :

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_0 \frac{aC_e}{1 + aC_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

A : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 a C_e}$$

Cela permet de déterminer les paramètres :

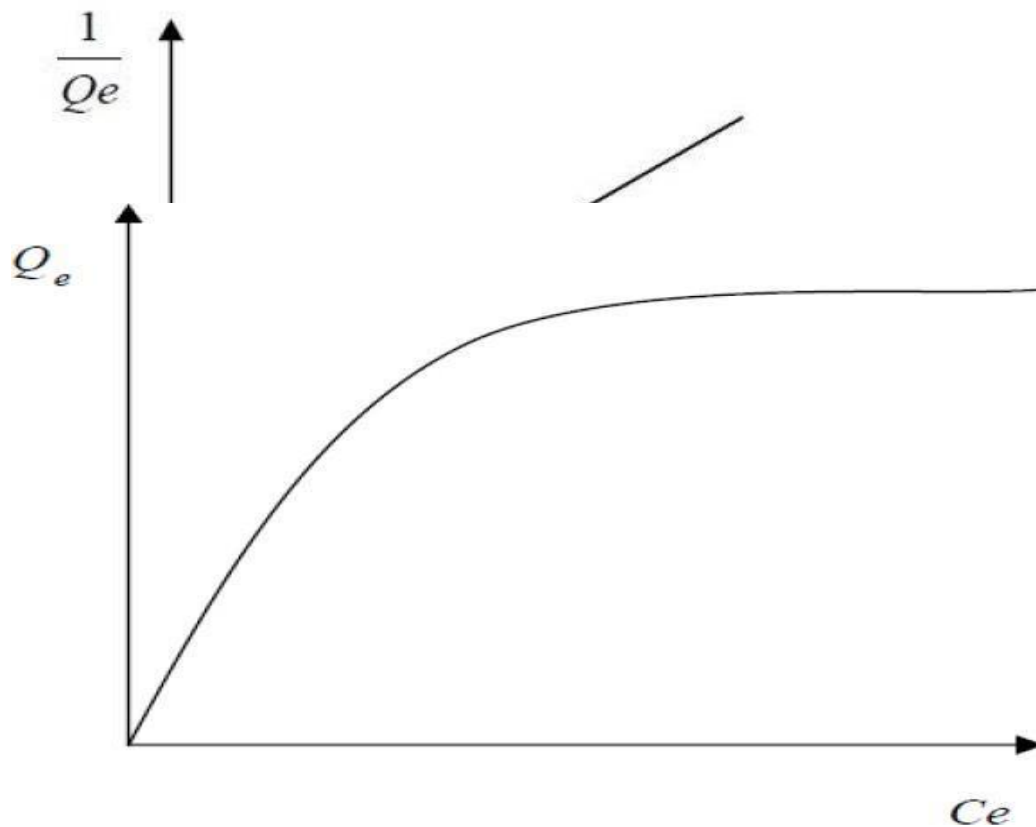
Q_0 et a . En représentant :

$$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$$

Nous pouvons déduire ainsi :

Q_0 : à partir de l'ordonnée à l'origine.

Figure 18: Modélisation de l'isotherme de Langmuir



On peut également déduire Q_0 à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_e=f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous :

Figure 19: Isotherme d'adsorption » $Q_e=f(C_e)$

b. Langmuir 2 :

Le modèle de Langmuir 2 est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = K_i \frac{10mC_e}{1} + K_l C_e$$

Avec:

K_L : constant de Langmuir

Q_m : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g)

Les deux constantes K_L et Q_m peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + C_e / Q_m$$

Isotherme de Freundlich:

Pour décrire l'adsorption dans un milieu gazeux ou liquide, Freundlich a proposé un modèle différent en 1962. Il s'agit d'une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique d'équilibre d'adsorption. Ce modèle, caractérisé par une adsorption localisée, est basé sur une distribution exponentielle des énergies à l'intérieur des sites d'adsorption. Il est important de noter que cela s'applique également aux solutions diluées. On peut l'expliquer à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques. La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Cela permet la détermination de K_f et de $1/n$, en représentant : \ln

$$Q_e = f(\ln C_e)$$

Voir la figure ci-dessous

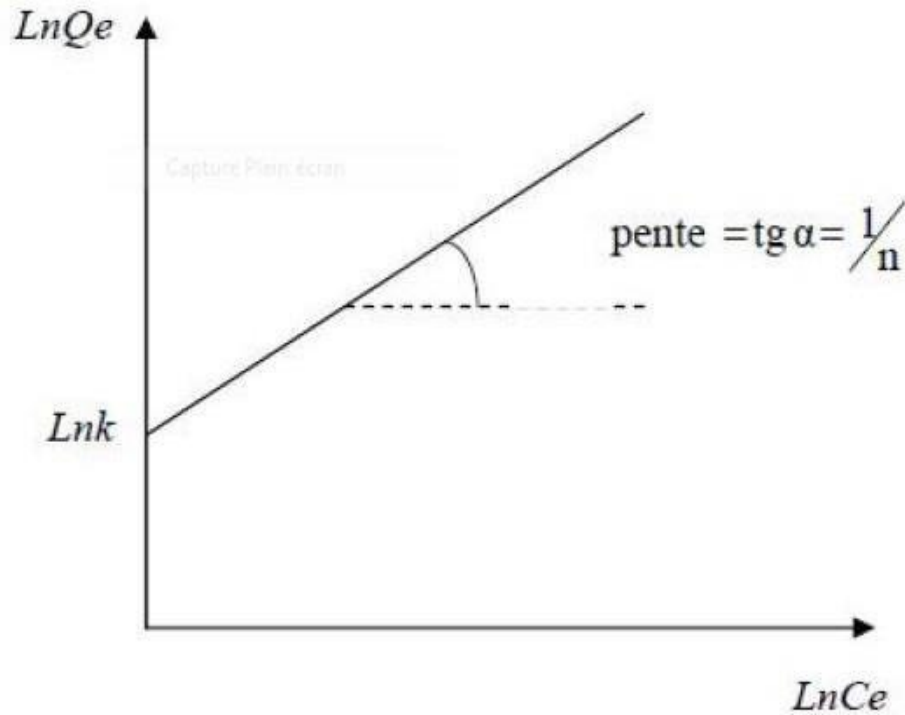


Figure 20: linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e = f(\ln C_e)$

On note que: pour

$1/n > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour

$1/n < 1$, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous:

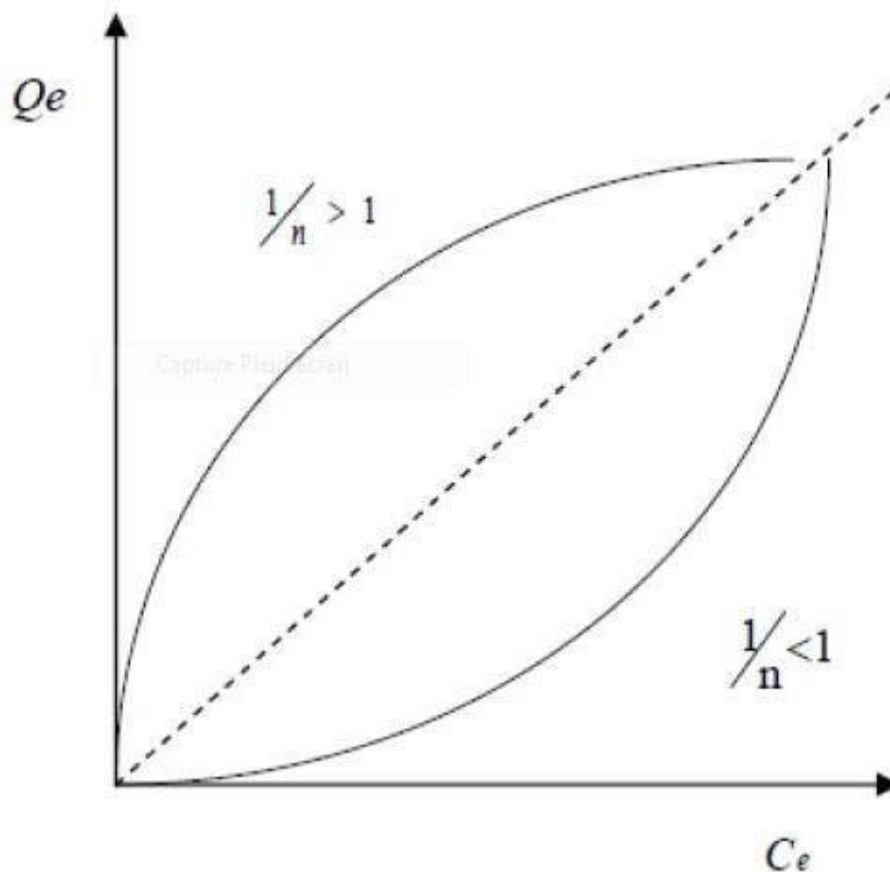


Figure 21: courbe expérimentale de freundlich $\ln Q_e = f(C_e)$

Modèle d'adsorption :

Il existe plusieurs modèles parmi si modèle :

Modèle réversible de pseudo 1 ier ordre :

Ce modèle suppose que l'adsorption est réversible et que la vitesse de sorption à un instant donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant [49]. Ou, pour le dire autrement, la sorption se produit si rapidement parce que le système est déséquilibré. C'est écrit dans la loi de la vitesse :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_l (q_e - q_t)$$

K_l : est un paramètre de vitesse qui à la dimension de l'inverse de temp

q_e : peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_{e_{qt}}) = \frac{\ln q_{e_{K_1}} x t}{2,303}$$

Modèle de pseudo 2^{ème} ordre :

Ce modèle, est représenté par la formule [50] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_{e_{qt}})^2$$

L'intégration de l'équation donne

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t$$

III.8. Généralités sur les adsorbants

III.8.1. Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux ayant de grandes surfaces par unité de masse (plus de 100 m²/g et jusqu'à 1000 m²/g ou plus), et se distinguent donc par leurs propriétés externes telles que la spécificité et la porosité de surface. [51]

Pour avoir une grande capacité d'adsorption, il est préférable d'avoir une grande surface. Étant donné que la taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbantes sur la surface interne d'un adsorbant, il est possible de caractériser les adsorbants en fonction de leur distribution de taille, et donc de choisir un adsorbant plutôt qu'un autre pour une séparation spécifique. [52]

III.8.2. Structure de l'adsorbant

Par la taille de ses particules, elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En fait, plus la surface de contact est grande, plus la taille est petite. Cela augmentera la capacité de rétention de l'adsorbant puisque la surface augmentera lorsque le support sera disponible.

III.8.3. Principaux types d'adsorbants

Les adsorbants les plus couramment utilisés dans l'industrie comprennent les carbones actifs, les zéolithes, les gels de silicium, les alumines activées, le noir animal et les argiles activées.

III.8.4. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait être assimilée à la connaissance de quatre entités.

- ❖ C'est une surface unique.
- ❖ La distribution proportionnelle des tailles de grains.
- ❖ Le facteur de forme ou de rugosité.
- ❖ La dispersion des tailles des pores.

III.9. Définition des argiles

Les argiles, aussi appelées roches agrilus, sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, sous forme lamellaire ou fibreuse. On les appelle sable argiles, calcaire argiles ou marnes, et bitume argiles [53].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais aussi un domaine granulométrique contenant des particules minérales d'un diamètre inférieur à deux micromètres (m) [54].

A. Propriétés des argiles

Les propriétés de l'argile sont les suivantes :

- Les argiles sont des minéraux alumino-silicatés appartenant à la famille des phyllosilicates, avec une grande surface de contact en raison de leur petite taille.
- La présence de minéraux rend l'argile extrêmement sensible aux polaires de molécule d'eau. Cette sensibilité se manifeste sous forme de gonflement, de retrait et de changements de propriétés mécaniques.

- Les argiles ont des propriétés chimiques fluides hydratants.[55 .56]

B. Structure cristalline des argiles

Le réseau cristallin fondamental est composé de deux éléments essentiels : le silicium et l'aluminium, tous deux entourés d'oxygène et d'hydroxyles.

Le centre d'un tétraèdre est le silicium, et le centre d'un octaèdre est l'aluminium. Un canapé est formé lorsque plusieurs tétraèdres ou octaèdres sont empilés les uns sur les autres [55]

III.10. Le chitosane

Le chitosane est un copolymère linéaire 2 (1-4) de N-acétyl D-glucosamine et de D-glucosamine . [57.58.60], obtenu par désacétylation de la chitine à partir de la carapace de crustacés (crabes, crevettes) par des procédés chimiques ou microbiologiques [59]Le chitosane est rare dans la nature et ne se trouve que dans les feuilles d'un certain type de champignon appelé Zygomycètes [60].

Le chitosane est un produit non toxique qui se dissout dans des acides organiques ayant un pH de 6 comme l'acide acétique, l'acide formique, l'acide lactique, l'acide succinique et l'acide malique. Toutefois, il est insoluble dans l'eau, les milieux alcalins et les solvants organiques [61]

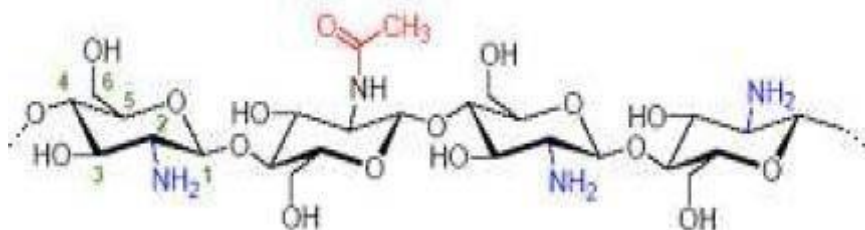


Figure 22: Représentation générale du chitosane [62]

A. Propriétés de chitosane :**A.1. Propriétés physico-chimiques du chitosane :****a. Degré d'acétylation (DA) :**

La chitine et le chitosane se distinguent principalement par leur degré d'acétylation (DA). Le degré d'acétylation représente le pourcentage de groupes acétylés par rapport aux groupes non acétylés. Plusieurs méthodes de détermination de l'AD sur des échantillons solides ont été proposées, y compris la spectroscopie IR[63], l'analyse élémentaire [64]le RMN solide[65]et les échantillons de solution : dose UV, titrage colloïdal , RMN liquide [66].

b. La viscosité :

La viscosité du chitosane est déterminée par le DD du polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupes d'amines libres, plus le chitosane est soluble et, par conséquent, sa viscosité augmente. La viscosité est également affectée par la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), la température (elle diminue à mesure que la température augmente), le poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente à mesure que le poids moléculaire augmente) et le pH (plus le pH est bas, plus la viscosité est élevée) . Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la viscosité, dont la plus courante est la viscosimètres [67]

c. Solubilité :

Dans la plupart des cas, le chitosane est insoluble dans l'eau et les solutions alcalines. Il est toutefois soluble dans des solutions minérales ou organiques diluées, à l'exception de l'acide sulfurique et, dans une moindre mesure, de l'acide phosphorique [68]

A.2. Propriétés biologique du chitosane**a. Biodégradabilité :**

Les enzymes qui hydrolysent le chitosane en oligomères assurent la biodégradation. Cependant, le mécanisme ou les mécanismes d'action ne sont pas encore clairement définis. Chez les humains et les mammifères, ce rôle est principalement joué par les lysozymes [69], qui dégradent les 2 (1-4) liaisons glycosidiques des unités de chitosane en résidus de N-acétylglucosamine et de D-glucosamine, qui sont ensuite métabolisés dans l'organisme. En

conséquence, un chitosane à 50 % de DA est facilement dégradé in vivo (par lysozymes) dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps [70]. Le taux de dégradation est déterminé par l'origine et les propriétés du polysaccharide (DA, masse molaire, etc.). [71]. L'influence de la structure cristalline, de l'agglomération de N-acétylglucosamine et de la distribution a été démontrée [72]. Une étude approfondie a révélé, d'abord et avant tout, une augmentation de la susceptibilité enzymatique aux niveaux d'AD supérieurs à 50 %. [73] In vivo (implantation sous la peau), cet effet de la DA est également observé [74].

b. Biocompatibilité :

La biocompatibilité d'un polymère est essentielle à son utilisation thérapeutique potentielle [75]. Elle est principalement définie par trois caractéristiques Propriétés : non-toxicité, cytocompatibilité et hémocompatibilité Le chitosane présente l'avantage supplémentaire de combiner un certain nombre d'autres propriétés intrigantes, comme l'action bactériostatique et fontisante [76]

B. Les applications de la chitine et du chitosane

Le chitosane est un biopolymère de plus en plus important sur le plan industriel et ayant des répercussions importantes sur la recherche et le développement dans des domaines aussi divers que la chimie, la biologie, la santé et la protection de l'environnement[77]. Nous avons dressé une liste des plus prometteuses :

➤ Domaine agricole :

Le chitosane est surtout connu pour sa capacité à induire une résistance des végétaux aux organismes pathogènes [78]. La présence de chitosane comme engrais accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures [79]. Comme un "bio-pesticide," chitosane pourrait devenir l'engrais naturel et le pesticide de l'avenir. En effet, l'enrobage de semences céréales avec du chitosane leur permet de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes [61].

De plus, le chitosane permet la conservation des aliments pour la reproduction et protège les animaux contre les infections bactériennes et virales. Elle contribue également à la lutte contre les maladies respiratoires qui affligent les troupeaux de bovins. Il peut également être utilisé sous forme de vaporisateur oculaire [61].

➤ **Domaine cosmétique :**

Le chitosane forme un film sur la surface de la peau qui peut contenir d'autres ingrédients actifs pour la peau, tels que des molécules hydratantes, des filtres solaires, des acides organiques, et ainsi de suite. Les propriétés de la chitine sont similaires à celles de la chitine. Cela les qualifie de bons candidats pour les compositions de crème et de gel [80].

➤ **Les applications alimentaires :**

En raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité, l'utilisation du chitosane dans l'industrie alimentaire est très prometteuse. En 1992, le ministère japonais de la Santé a approuvé l'utilisation de la chitine et de ses dérivés, y compris le chitosane, comme ingrédient alimentaire fonctionnel. En raison de ses propriétés diurétiques, il a été utilisé dans les produits alimentaires au Japon [81]

Crini (2009) décrit les applications du chitosane dans le secteur agricole:

- Additifs (liaison, émulsion, stabilisation, épaississement et conservation)
- Clarification, désacidification et détoxification des boissons et des liquides alimentaires
- Revêtement alimentaire antibactérien (conservation des aliments)
- Effet antioxydant (prévention de l'oxydation)
- Ingrédient fonctionnel (fixateur, capacité prébiotique)
- Formation de film (emballage).

Les films alimentaires fabriqués à partir de dérivés de la chitine constituent une barrière physique et biologique contre les proliférations alcalines et la contamination externe. Des antioxydants sont également inclus dans ces films alimentaires [81]. a trouvé un résultat positif dans la lutte contre l'oxydation des lipides. En raison des interactions entre ses fonctions amine et les groupements carboxyliques des lipides [77] le chitosane inhibe le métabolisme des grains [82]

➤ **Domaines biomédical et pharmaceutique :**

De nombreuses propriétés biologiques du chitosane (biocompatibilité, Obioactivité, etc.) en font un candidat idéal pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques :

- Pansement antimicrobien, hémostatique, cicatrisant, etc. Il est également utilisé comme système de libération contrôlée de substances thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale [83]. Il a de bonnes propriétés mucoadhésives et aucune toxicité, ce qui le rend approprié pour une utilisation dans la thérapie gynécologique et la vaccination [84].
- Des recherches récentes suggèrent que le chitosane a un effet bénéfique sur la force du système immunitaire [79]. Il fonctionnerait comme un film gastro-intestinal et de fibres. Il empêcherait l'absorption des lipides et des sucres (réduisant ainsi le risque de diabète) [85], ou activerait le déstockage direct des lipides empêchant ainsi le processus de vieillissement [79].
- Le chitosane est utilisé dans diverses applications comme hydrogel pour immobiliser des médicaments, des enzymes ou des composés thérapeutiques comme des vaccins, des antigènes ou des gènes [86]
- Son principal attrait est qu'il s'agit de la première source de glucosamine, un composé utilisé pour traiter l'arthrite [80].

➤ **Traitement des eaux :**

Les applications les plus courantes pour le chitosane sont la coagulation / floculation et l'absorption de métaux lourds. Il est souvent conditionné sous forme de bec de quelques millimètres de diamètre pour capter les métaux lourds en solution dans l'eau, et il joue un rôle similaire à celui des résines échangeuses d'ions [80]. En comparaison, les billets de chitosane ont la capacité d'attraper des métaux lourds même dans l'eau salée, mais ils manquent de sélectivité des métaux et, surtout, ne sont pas recyclables. De même, après une seule utilisation, quel que soit le degré de contamination, ils doivent être éliminés ou traités en toute sécurité.

De plus, leur résistance mécanique est inférieure à celle des résines synthétiques ou des zéolites. Actuellement, il est développé, en particulier en Asie, pour circonscrire ces défauts en combinant le chitosane avec des absorbants traditionnels comme les argiles, l'aluminium, les

bentonites, et ainsi de suite. Le chitosane est également utilisé dans le processus d'adsorption des colorants [80].

III.11. Description des nanocomposites

III.11.1. Définition

Le terme '*nanocomposite*' est de création récente mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales.

a. Nanocomposites naturels :

Un large éventail de nanostructures et de nanocomposites se produisent déjà dans la nature, comme dans les ovaires et les feuilles aragonisées. Les nanobiocomposites naturelles ont des structures à l'échelle atomique ressemblant à celles de certains poissons, appelées brique et mortier, et sont faites de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium.

b. Nanocomposites synthétiques historiques :

Même à l'échelle nanométrique, le concept de combinaison de deux phases avec des propriétés différentes pour améliorer les propriétés d'un matériau n'est pas nouveau. En 1917, le noir de carbone a été ajouté à la formule pneumatique, ce qui a multiplié par cinq le temps de fonctionnement.

Les nanocomposites à base de polymères et de renforts argileux sont en tête du peloton en termes d'applications initiales. La formation de polymères est hautement standardisée et peu coûteuse, et l'extraction de l'argile naturelle en fait une option idéale pour les nanorenforts.[57]

Chapitre IV
procédure expérimental

Noter travail s’inscrit dans un projet doctoral de M^{me} BEN AZOUZ Kheira, domicilié ou laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité de l’université d’Akli Mohand Oulhadj BOUIRA. Ce chapitre est consacré à la présentation de matériel et produits utilisés ainsi que les démarches expérimentales suivies.

IV.1. Matériel et produits utilisés

La tableau représente le matériel utilisés dans la réalisation des expériences dans notre laboratoire.

Tableau 3 : les matériel, appareillage et produit utilisés

Petit matériel	Appareillage	Produit utilisés
Becher /des barons mantiques	Un spectrophotomètre UV visible (Agilent Tech Cary 60 UV/Vis)	Bleu de méthylène
Verre de montre /papier filtre		NaOH(1M)
Spatule	Une plaque agitatrice(FALC)	HCL(1M)
Entonnoir	Un pH mètre (Mettler ToDO)	TiO ₂
Flacon	Une centrifugeuse(Hettch)	Chitosane
Thermomètre /Fiole jaugée	Une balance(OHAUS)	Bentonite
Des tamis	Une étuve(memmert)	L’eau distillé etultrapure.
Erlenmeyer		
Des fioles		
Micropipette / Mortier		

IV.2. Les méthodes utilisées :**IV.2.1. Préparation de nanoparticule :chitosane /bentonite.**

Le nanocomposite étudié dans notre travail a été préparé à partir de chitosane et bentonite commerciaux, par la méthode de Wang, ou le nanocomposite est obtenu par les démarches suivantes ;

- Préparation de solution CTS par dissolvant de 6g dans une solution aqueuse d'acide acétique à 1%.
- Gonflations de 6g de bentonite dans l'eau distillé.
- L'ajout de la solution de bentonite à la solution CTS lentement.
- Ajustement de pH de la solution résultante jusque à 4,8 par NaOH à 20%.
- Agitation à 60°C pendant 6h.
- Après l'agitation on fait une filtration par papier filtre
- Après filtration, on fait un lavage avec l'eau distillé pour ajusté le pH de surnageant jusque à 7.
- Séchage à 60°C pendant 12h.
- Après la récupération du matériau obtenu, ce dernier est broyé et tamisés dans les tamis entre 50 et 100 μm .
- On conserve le nano composite dans une boîte stérile.

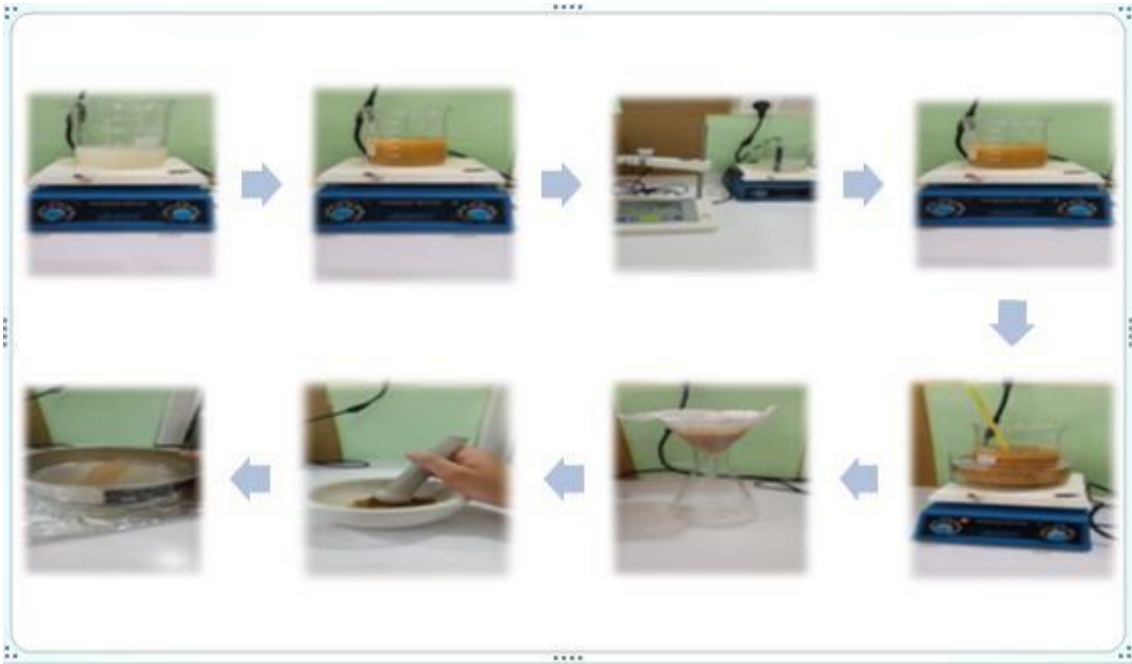


Figure 23 : les étapes de préparation de nanocomposite

IV.2.2. Caractérisation de nanocomposite préparé.

IV.2.2.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'excitation vibratoire des atomes centrés autour de leurs liaisons unificatrices est mesurée par spectroscopie infrarouge. Seule la région centrale du spectre infrarouge, où les longueurs d'onde vont de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm^{-1}), est généralement explorée. L'ingestion d'un La lumière infrarouge fera vibrer les diverses liaisons chimiques. Modifiant les angles normaux de liaison et les longueurs interatomiques. On distingue deux méthodes de vibration

- ✓ Le stretching, aussi connu comme la vibration des valences. Elles se produisent lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont généralement remarquées dans le champ de haute énergie.
- ✓ Les vibrations de déformation (flexion) correspondent à un changement d'angle de connexion. Il y a quatre vibrations différentes qui peuvent se produire : balancement, ciselage, remuement et torsion [87].

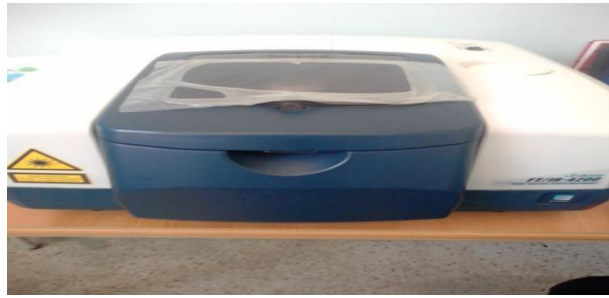


Figure 24: Spectrophotomètre infrarouge IR

IV.2.2.2. Détermination du PH de charge nulle (pHPzc)

Le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique de zéro est connu sous le nom de pH au point de charge zéro (pHPZC) [88]. Si le nanocomposite et la molécule sont chargés, des interactions électrostatiques peuvent être présentes et expliquer une adsorption préférée ou défavorable [89].

Des solutions à 0,01M de NaCl et des pH compris entre 2 et 10 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl) ont d'abord été préparées. 0,15 g de nanocomposite sec est mis en contact avec 50ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés. Les suspensions sont agitées pendant 24h à température ambiante. Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe représentant $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$. Le pHPZC correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice ($\text{pH final} = \text{pH initial}$) [88,90].

Les groupes fonctionnels à la surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution si le pH de la solution est inférieur à pHPZC. Puisque la charge nette de l'adsorbant est positive, c'est un attracteur d'adsorbant chargé négativement. Si le pH de la solution est supérieur à pHPZC, la présence des ions OH^- de la solution déplacera les groupes de surface des adsorbants, ce qui se traduira par une charge nette négative pour l'adsorbant et une charge nette positive pour l'attracteur de l'adsorbat [91].

IV.3. Préparation des solutions synthétiques de bleu de méthylène et quantification.

Le bleu de méthylène BM, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7-phenazathionium chlorure. Il existe comme une poudre vert foncé, sous plusieurs formes

hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [92], et le plus courant c'est le trihydraté [93], il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorés. [92]

Formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Longueur d'onde maximale : 664 nm[93]

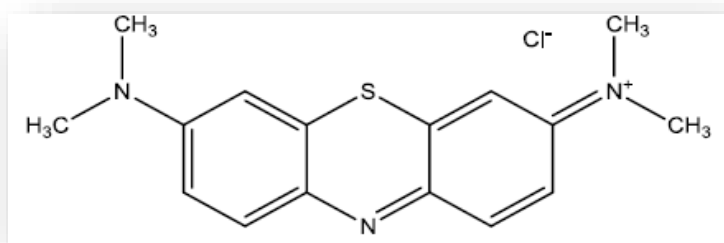


Figure 25: La structure chimique de Bleu de Méthylène [94]

Pour réaliser les différentes expériences de l'adsorption et de photocatalyse, nous avons préparé une solution mère du BM avec une concentration de $C=1\text{g/l}$, et après dilutions des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées suivant l'exigence de la manipulation. Le pH a été ajusté par des solutions de NaOH et HCl. Après adsorption et photocatalyse le dosage des solutions de bleu de méthylène a été fait par spectrophotométrie UV/visible suivant la courbe d'étalonnage ci-dessous

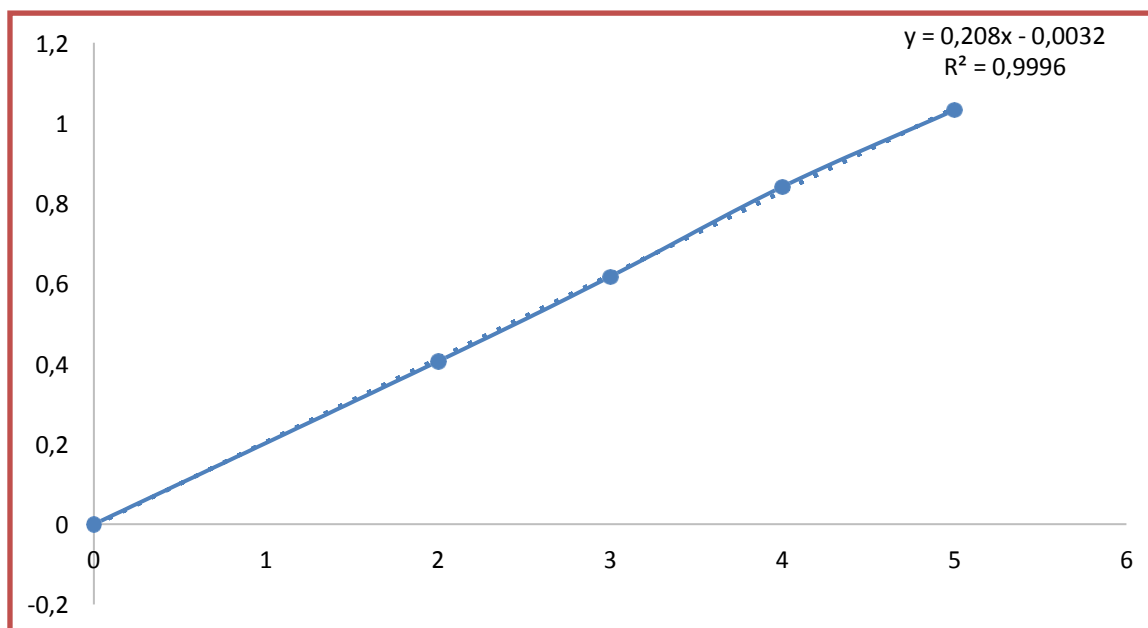


Figure 26: courbe d'étalonnage de BM.

IV.4. L'étude de la dégradation photocatalytique

IV.4.1. Montage de la photocatalyse.

Notre étude porte sur la comparaison entre deux méthodes d'élimination du colorant BM dans les eaux usées. Nous avons étudié la dégradation de BM par photocatalyse ensuite par adsorption sur nanocomposite commercial.

Pour les différents procédés d'oxydation avancée (UV seul, UV/TiO₂), la dégradation du bleu de méthylène est effectuée dans des bécher représenté sur la figure (II-1) avec des différents volumes en ml. Dans une boîte pour la protection.



Figure 27: Montage de photoréacteur

IV.4.2. C catalyseur utilisé (TiO₂)

Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possède une température de fusion de 1892 °C sous l'oxygène et de 1843 °C sous l'air. Il est stable dans les conditions normales, inodore, incombustible et n'est pas un comburant. Son numéro d'inscription CAS est 13463-67-7 et il est classé parmi les bons absorbeurs d'irradiation UV [95]. Il est également connu sous les noms suivants : anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, peroxyde de titane et le blanc de titane [96-97].

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [98]:

- Stable, peu onéreux, non toxique.
- photocatalyseur le plus efficace.
- Favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante. Utilisation sans additifs.

IV.4.3. Les essais de la photocatalyse

Nous avons commencé par l'étude de la photolyse de BM avec UV à une concentration de 70 mg/l de BM pendant 2 heures. Après la cinétique de la photodégradation de BM a été effectuée par l'incidence des rayons UV d'intensité »...sur des erlens meyer de 100 ml avec des différentes concentrations de BM (10,30,50,70,et 90mg/l). Chaque erlen meyer contient 0.1 g de dioxyde de titane sous agitation de 200 tr /min. Des prélèvements ont été faits chaque 5 minutes pour déterminer la concentration de BM.

IV.4.4. Optimisation des paramètres influençant la photocatalyse de BM/TiO₂/UV

La photo dégradation de BM est considérée comme un phénomène influencé par des facteurs qui sont pH, Température, Concentration de BM et la masse de TiO₂. L'effet de ces facteurs apparaît comme des réponses telles que la quantité dégradée, la quantité de BM éliminée par la masse de TiO₂ ((mg/g).) et le Taux d'élimination T_e.

L'optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondantes à un optimum de la réponse étudié. Pour cela nous avons planifié notre expérimentation par la méthode des plans d'expérience par le plan de criblage.

Les résultats obtenus sont analysés par le logiciel jmp

Tableau 4 : plan d'expérience de photocatalyse

Paramètre Expérience	pH	Temps(min)	Masse de TiO₂(g)	Concentration de BM (g/l)
N°1	9	30	1.7	90
N°2	3	120	1.7	10
N°3	3	210	0.3	90
N°4	6	30	0.3	10
N°5	6	120	1	90
N°6	9	210	1	10
N°7	3	30	1	50
N°8	9	120	0.3	50
N°9	6	210	1.7	50

➤ **Plan d'expérience**

Dans cette étape on à fait 12 manipes, chaque manipe que contienne des déférents paramètres (les expériences sont explique dans le tableau)

Tableau 5 : plan d'expérience d'adsorption

Paramètre Expérience	pH	Température (C°)	Absorbance (g/l)	Temps (min)	Absorbante (g/l)
N°1	9	25	1,5	130	10
N°2	9	25	0.5	30	90
N°3	7	35	0.5	130	50
N°4	5	35	1.5	230	90
N°5	5	25	0.5	230	50
N°6	9	35	1.5	30	50
N°7	7	45	1.5	30	90
N°8	5	45	0.5	130	10
N°9	5	35	1	130	10
N°10	7	45	1	30	50
N°11	9	45	1	230	90
N°12	7	25	1	230	10

Après fait une dilution, (F=10 dans les faible concentration) (F=100 dans les concentration élevé).

Chapitre V
Résultats et discussion

Ce chapitre consacré à la présentation des résultats expérimentaux avec discussion, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption et de la photodegradation de bleu de méthylène dans les eaux usées.

V.1. Résultats de la caractérisation du nanocomposite

V.1.1. Caractérisation physique de nanocomposite (Résultats IR)

Nous avons caractérisé notre matériau par IR FTR, La figure 28 montre ses pics. Leur comparaison avec le tableau standard IR est bien présentée dans le tableau

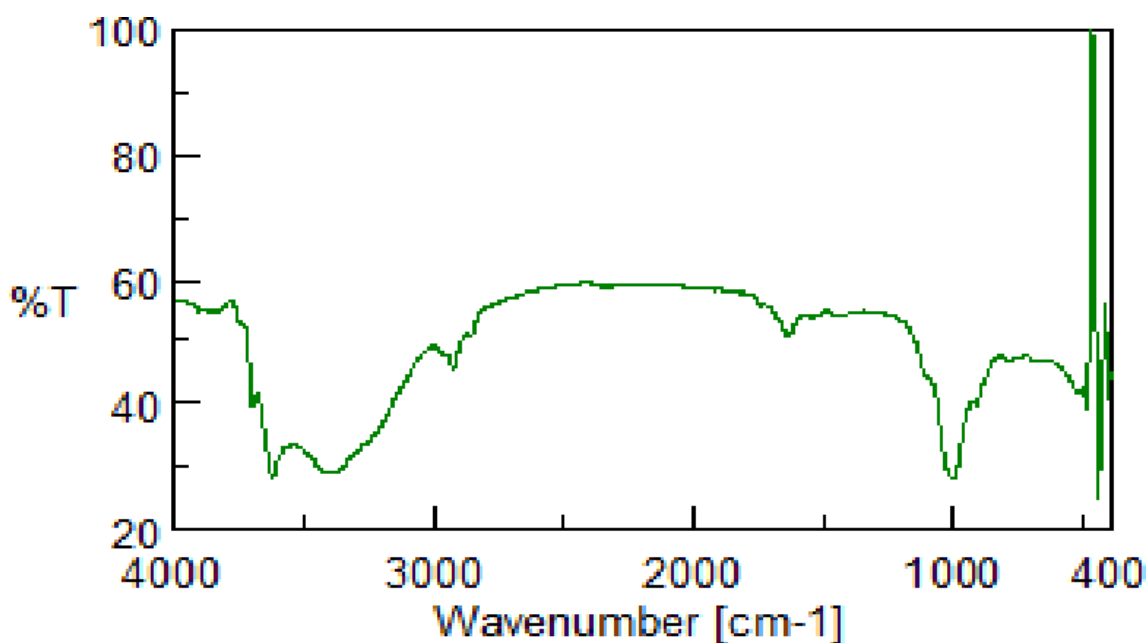


Figure 28 : Spectre infrarouge de nanocomposite

Tableau 6 : l'interprétation des pics

Pics	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
1002.8028	C-C élongation
1637.2684	C=C élongation
2927,4128	C-H élongation
3403.7441	□C-H élongation

On observe dans la digramme IR du matériau qu'il ya quatre bandes principales d'absorption, une bande très large 2900-3500cm⁻¹ et deux bande intense à 900-1600cm⁻¹ relatives aux C-H élongation et C=C élongation respectivement.

V.1.2. Caractérisation chimique de nanocomposite 'Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc}) :

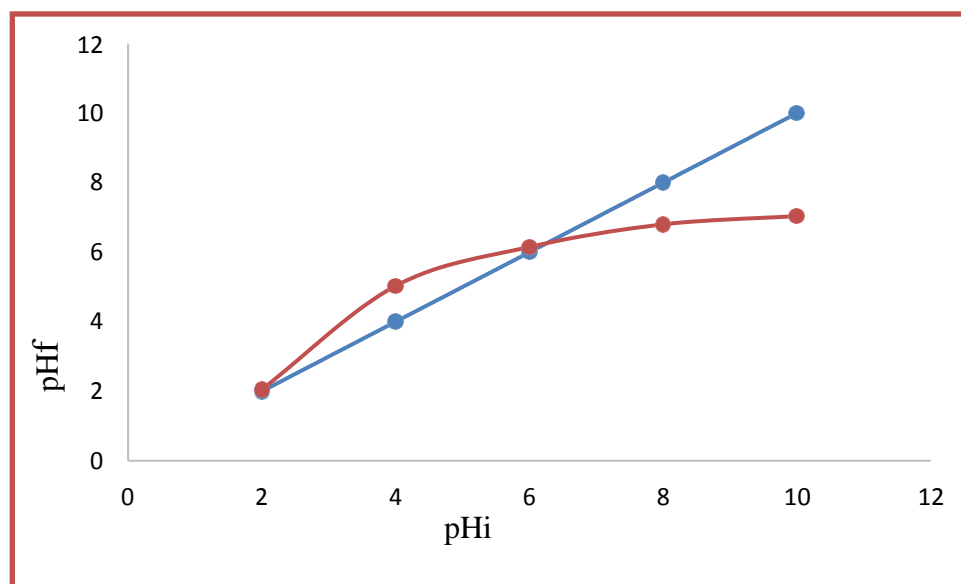


Figure 29 : Détermination du pH charge nulle de nanocomposite

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de nanocomposite est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les adsorbants en adsorption en phase liquide). Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque $pH_{pzc} > pH$, la surface d'adsorbant est chargée positivement, et lorsque $pH_{pzc} < pH$ la surface d'adsorbant est chargée négativement [43].

Dans notre cas le pH de charge nulle de nanocomposite égale 6 ,au delà de cette valeur le nanocomposite est chargé négativement, à pH inférieur à 6 notre matériau est chargé positivement.

V.2. Résultats de l'étude de la photodégradation de BM

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur chitosane et la photocatalyse , la préparation de l'adsorbant et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce nanocomposite , différentes influences ont été étudiées.

V.2.1 Résultats des essais d'adsorption

V.2.1.1. Effet du temps de contact

Nous avons représenté sur la figure V-6 les résultats de l'étude cinétique d'élimination du BM par l'adsorption sur nanocomposite.

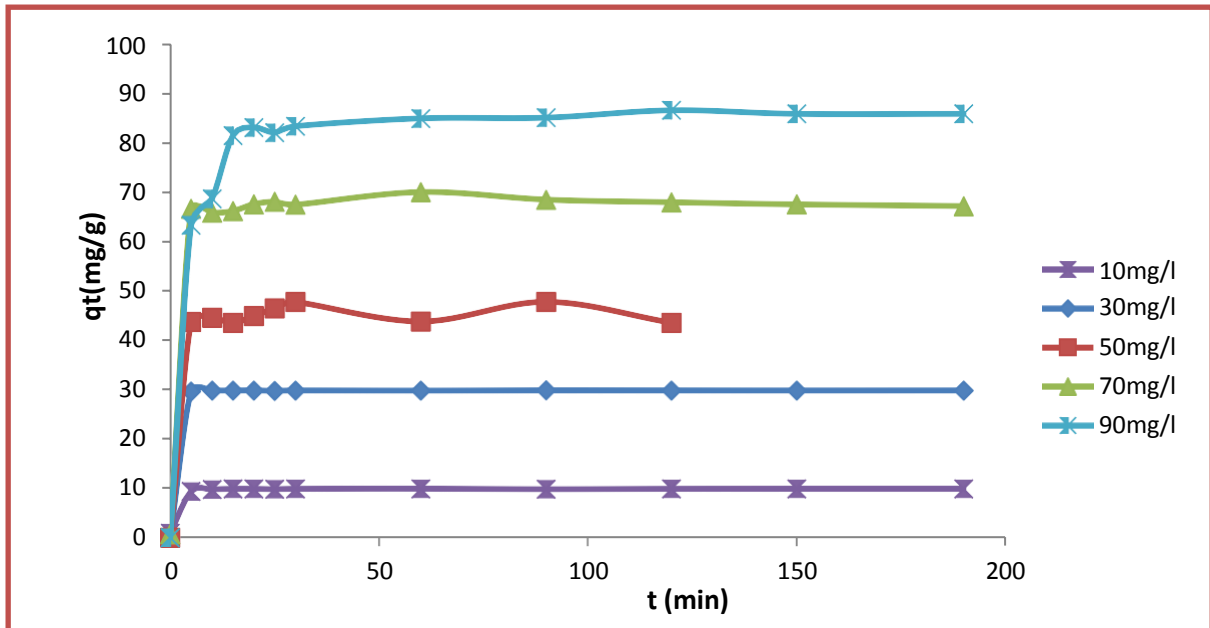


Figure 30: Quantité de BM éliminée par l'adsorption (masse de matériau =1g/l ; T =23±2°C ; pH=6)

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale qui présentée sur la figure montre que la quantité adsorbée de BM est meilleure pour la forte Concentration. Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption des colorants, même observation par des autres chercheurs [39].

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 10 min pour des concentrations faibles, et un temps de 20 min pour des concentrations initiales plus élevée, ceci indique que la vitesse d'adsorption est très rapide. la quantité maximale adsorbée est 85mg/g pour $[c_0]=90\text{mg/l}$.

L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de l'adsorption, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restants après un certain temps [45]. Pour les temps de contact élevés la molécule besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant [46], pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupées).

V.2.1.2. Effet du concentration sur le taux d'élimination

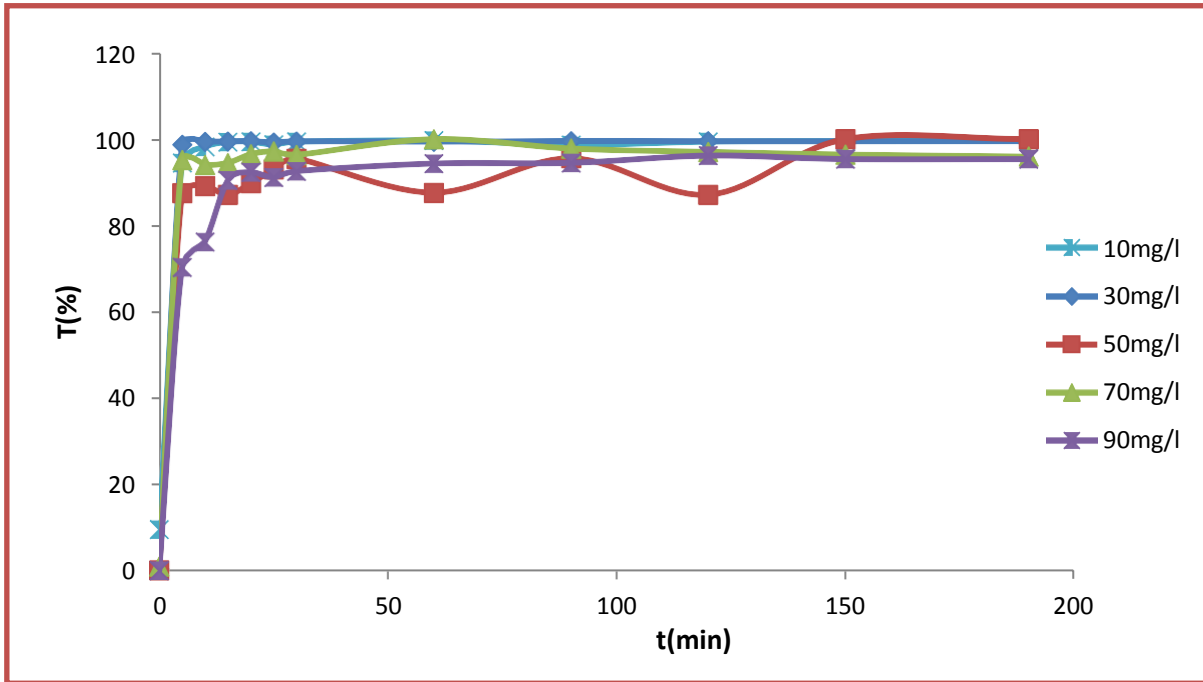


Figure 31: le taux d'éliminé de BM par l'adsorption (masse de na =1g/l ; T =23±2°C ; pH=6)

Ces résultats montrent que le matériau présente une capacité d'adsorption de l'ordre de 85mg/g avec un taux d'abattement de 99.78%..

V.2.1.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Il est crucial d'estimer la vitesse à laquelle le polluant sera éliminé. Deux modèles ont été utilisés pour quantifier les changements d'adsorption dans le temps ainsi que pour évaluer les paramètres de la cinétique : Modèle d'ordre pseudo-premier, modèle de pseudo-second ordre. L'applicabilité et le degré d'alignement des modèles théoriques avec Les résultats expérimentaux ont été déterminés à partir des coefficients de corrélation R2. Le modèle est raisonnable à mesure qu'il se rapproche de 1.

A. Modèle de pseudo-premier ordre :

$$\frac{dQt}{dt} = k1(Qe - Qt)$$

Ce système peut être décrit par la relation :

Q_e : quantité du BM à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée du BM à l'instant t en (mg /g)

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM sur les matériaux en (min⁻¹)

t: temps de contact en (min).

L'intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$ permet d'obtenir la forme linéaire

de Lagergren :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

Le tracé de la courbe : $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Les résultats obtenus pour BM sont représentés sur les figures V1 ci-dessous et les constantes obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans le Tableau V

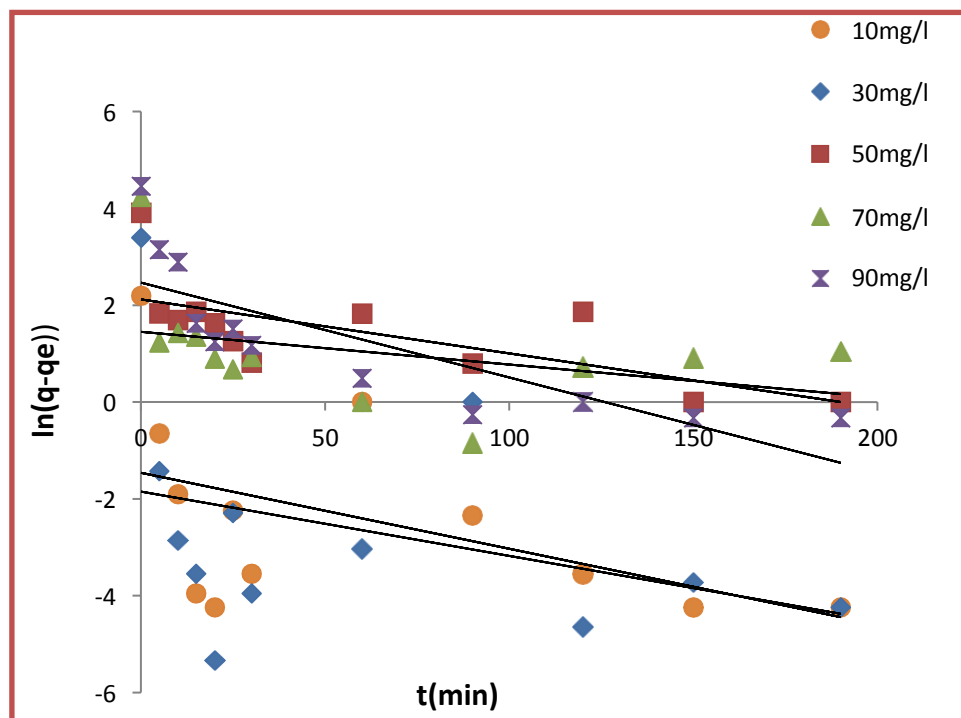


Figure 32: Modèle pseudo 1er ordre pour le BM

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau 5: Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo- premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM sur le nanocomposite.

	Ci	Qt	Qe (calculé)	Ecart Relatif (%)	K ₁	R ²
BM	10	1.85	0.23	0.87	0.015	0.240
	30	1.85	0.15	0.91	0.013	0.124
	50	0.5	0.12	0.76	0.011	0.465
	70	2.24	0.23	0.89	0.006	0.131
	90	2.97	0.08	0.97	0.0019	0.650

B. Modèle de pseudo-second ordre :

Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

Où

k₂: constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité

adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \left[\frac{1}{k_2 Q_e} \right] + \left[\frac{1}{Q_e^2} \right] \cdot t$$

$K_2 Q_e$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg/g min).

On trace la courbe t/Q_t en fonction de t on obtient une droite qui détermine la constante K_2

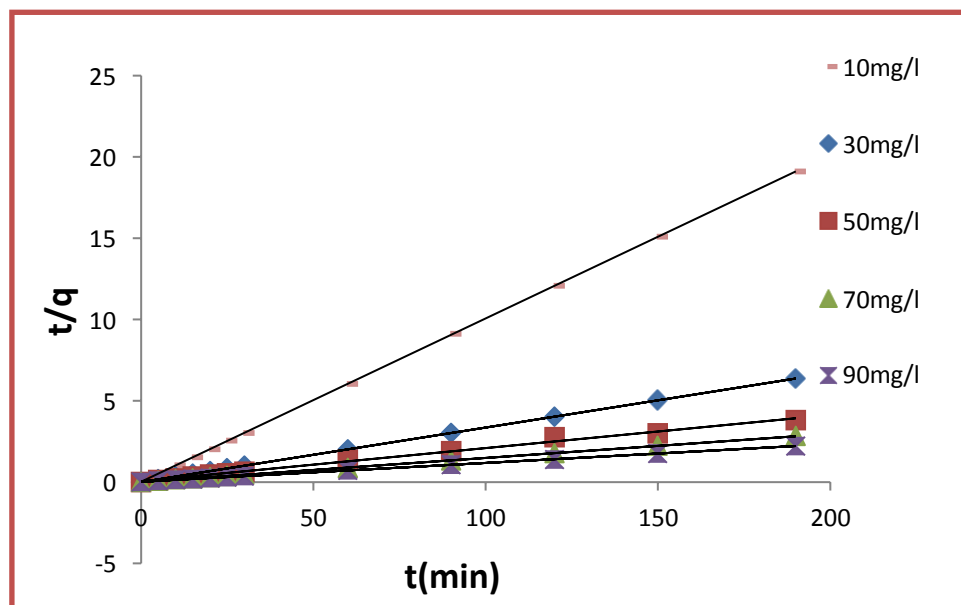


Figure 33: Modèle pseudo 2em ordre pour le BM

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le Tableau ci-après :

Tableau 6: Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2ème ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM

	C_i	Q_t	Q_e (Calculé)	Ecart Relatif (%)	K_2	R^2
BM	10	9.97	10	0.03	0.7692	1
	30	30.30	30.30	0.00	0.000	1
	50	48.78	50	0.025	0.0088	0.994
	70	71.68	71.42	0.003	0.065	0.999
	90	89.95	90.90	0.01	0.0088	0.999

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre pour le BM ($R_2 > 0,98$) sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de pseudo-premier ordre. En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles ($< 7\%$) tandis que pour le modèle pseudo-premier ordre ces écarts peuvent atteindre les 91 %.

On peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du BM. L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du BM [54]. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [55].

C. Isotherme d'adsorption

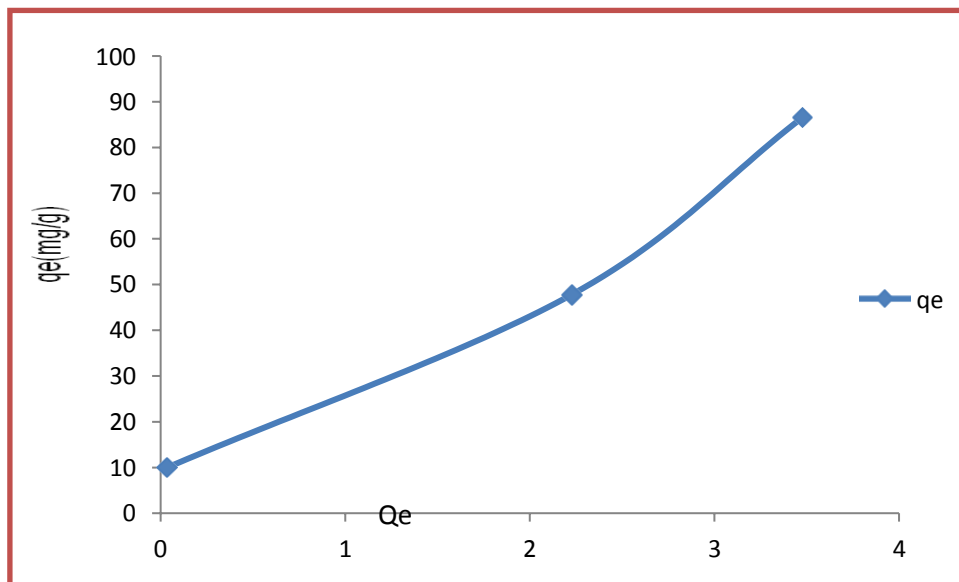


Figure 34: Isotherme d'adsorption du BM sur la zéolithe

($S/L=1g/l; T=23\pm 2^\circ C; pH=6,5$)

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, les isothermes sont respectivement du Type C pour t le BM.

V.2.1.4. La modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but de modéliser l'isotherme de l'adsorption des colorants sur la zéolithe nous avons exploité les modèles classiques de Langmuir 1 et 2 et Freundlich.

A. Modèle de Langmuir1 :

Les figures suivantes, présentent la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir 1 en utilisant la nanocop BM respectivement et qe déterminée expérimentalement sous l'équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b} \cdot Q_m \cdot \frac{1}{C_e} + 1/Q_m$$

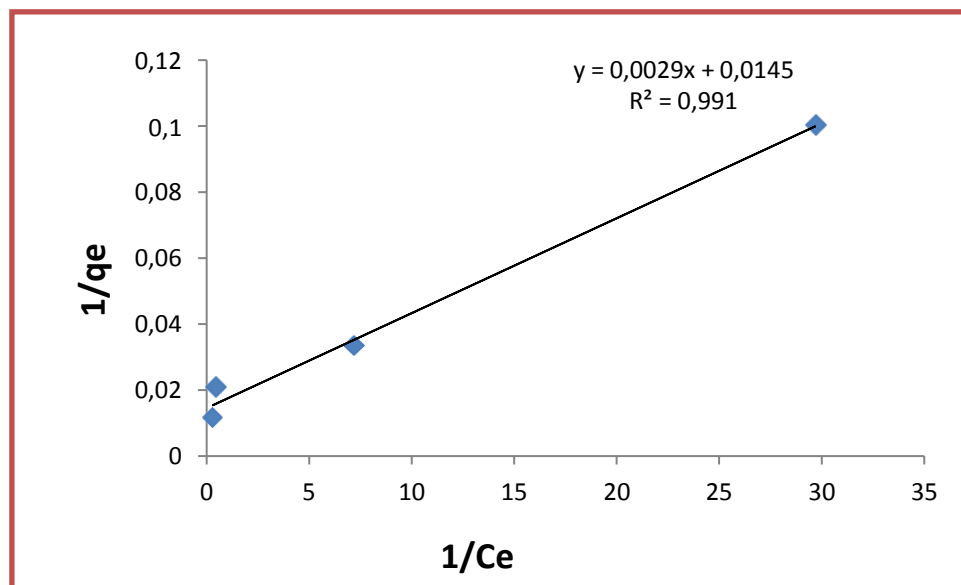


Figure 35: Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du BM

(S/L= 1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=6,5)

Tableau 7 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le matériau par le modèle de Langmuir 01

BM	Qm	Qe	Ecart relative	B	R ²
	71.42	68.5	0.04	0.70	0.991

B. Modèle de Langmuir 2 :

Les figures suivantes, présentent la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir 2 en utilisant la zéolithe pour VM et BM respectivement et Qe déterminé expérimentalement Sous équation.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Kl.Q_m} + C_e/Q_m$$

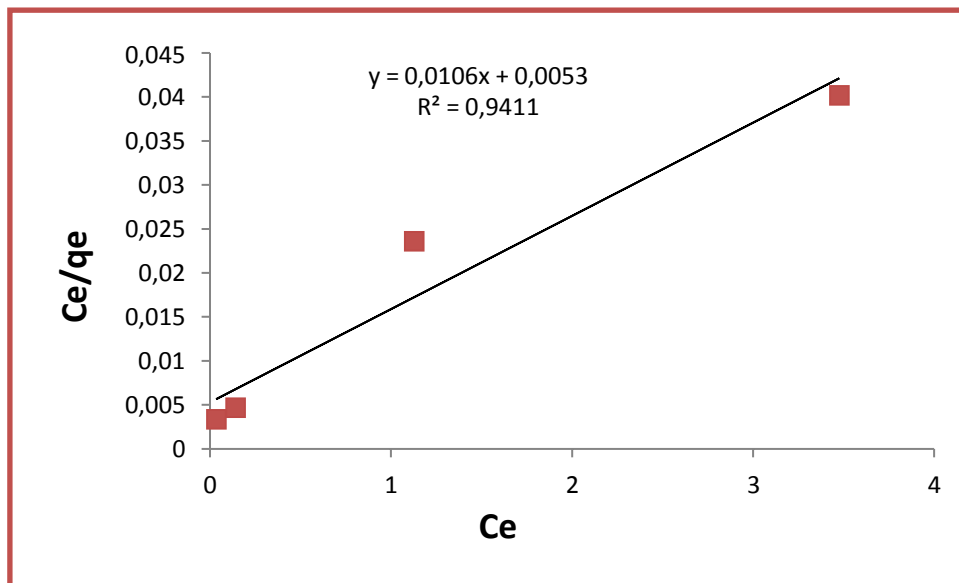


Figure 36 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption de BM (S/L= 1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=6,5)

Tableau 8 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le matériau par le modèle de Langmuir 02

BM	Qm	Qe	Ecart relative	b	R ²
	10	11.2	0.12	20	0.941

La modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur Le nanocomposite par les deux formes de Langmuir à conduit à la des coefficients de régression (R²) et des écarts relatifs différents. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 1 (Langmuir 01) pour le BM.

La valeur de R_2 est 0.991 avec des valeurs d'écart acceptable qui sont inférieures à 5%. La forme de Langmuir-1 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM.

C. Le modèle de Freundlich :

La formule du modèle de Freundlich est donnée par la relation :

$$Q_e = K_f \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}}$$

Tel que :

K_f et n : constante caractéristique

K_f (mg/g) : capacité relative d'adsorption

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

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

La figure représente le tracé de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Le tracé permet de déterminer K_f et $1/n$ (l'ordonnée à l'origine représente $\ln(K_f)$ et la pente ($1/n$)).

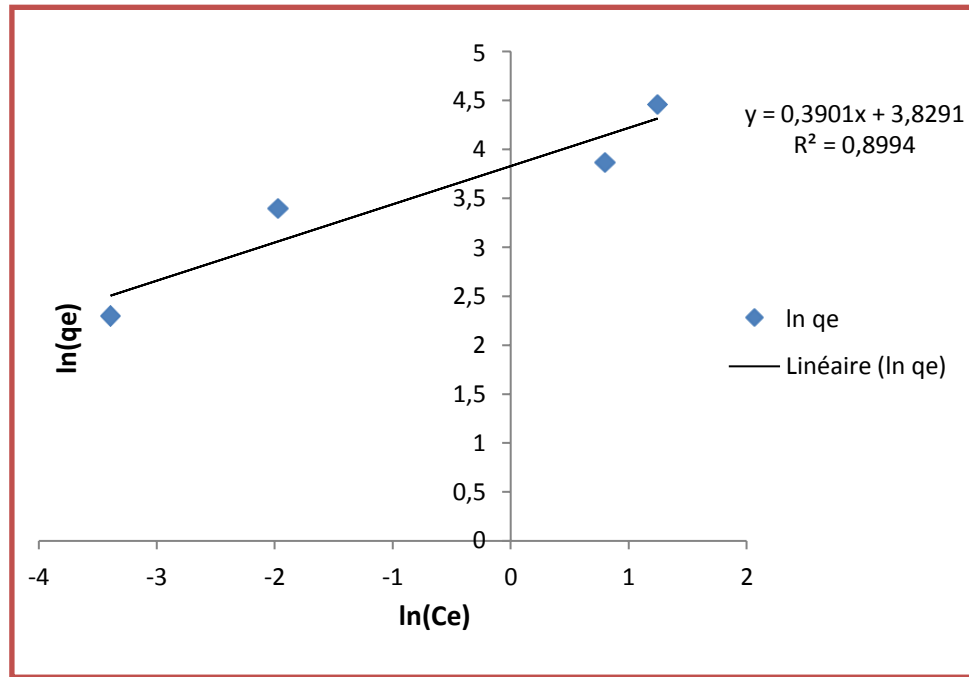


Figure 37: Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM ($S/L=1g/l$; $T=23\pm 2^{\circ}C$; $pH=6,5$).

BM	kf	1/nf	R ²
	46.01	2.56	0.899

La modélisation des isothermes d'adsorption des systèmes étudiées par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à des valeurs de coefficient de corrélation importantes.

Elle varie de 0,899 pour la modélisation du BM-nanocomposée. Cependant, la comparaison de ces résultats avec les valeurs de corrélation des formes de régression linéaire de Langmuir décrivant le mieux les systèmes étudiés permet de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des deux systèmes étudiés.

Les valeurs de 1/n trouvées sont toutes supérieures à 1, démontrant qu'il s'agit d'isotherme de type S.

A partir de ces résultats, nous déduisons que le modèle le plus représentatif des isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le nanocomposé est le modèle de Langmuir qui suppose une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaires, confirmant ainsi l'allure des isothermes pour BM.

Pour étudier le phénomène de l'adsorption de BM sur nanocomposite ; bentonite/ chitosane préparé préalablement dans notre laboratoire , une matrice de planification d'expérience a été construite à partir de plan de criblage de 5 facteurs qui sont ; le pH , La température ,le temps de contact ,la concentration de BM et la masse du nanocomposite.. graphique des valeurs en fonction des valeurs prévues.

V.2.1.5. Les résultats du plan d'expérience

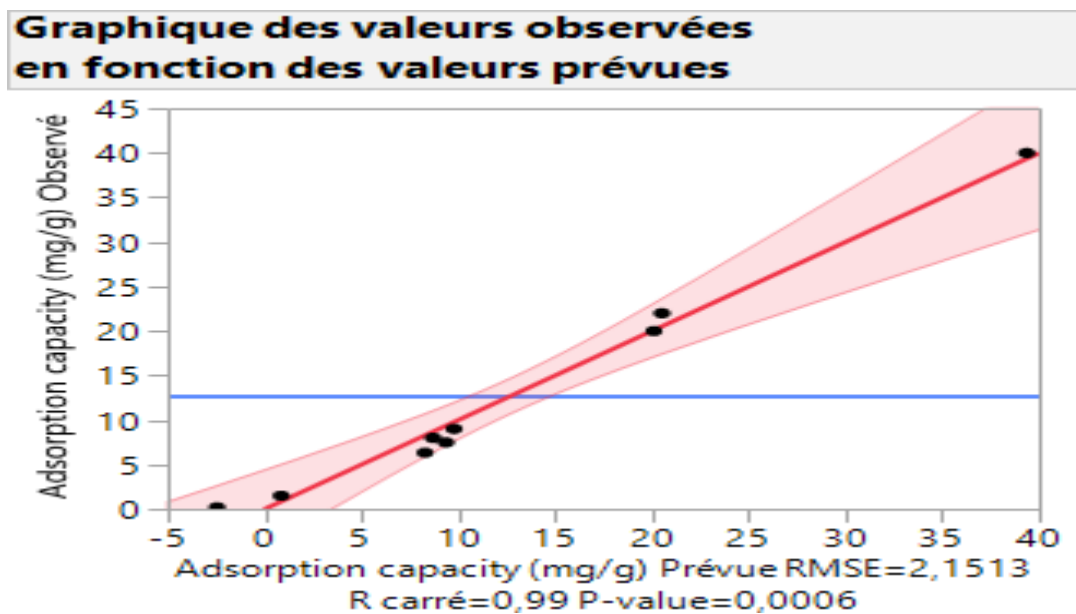


Figure 38 : Résultats de la modélisation de l'adsorption de BM sur nanocomposite.

Le modèle obtenu présenté par la figure 2 est bien ajusté au modèle réel avec $R^2=0.99$ et P inférieur à 0.0001, le modèle calculé est bien décrit notre phénomène.

Tableau 9 : tests des effets des facteurs

Tests des effets					
Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
pH(5,9)	1	1	149,5588	7,3857	0,0348*
Adsorbant concentration (g/l)(0,5,1,5)	1	1	102,3094	5,0523	0,0656
Temperature (°C)(25,45)	1	1	3229,4539	159,4801	<,0001*
Adsorbat concentration (mg/l)(10,90)	1	1	961,5530	47,4844	0,0005*
Time (min)(30,230)	1	1	1185,3618	58,5367	0,0003*

Nous avons constaté à partir du tableau 2 que la température a un effet significatif sur l'adsorption de BM sur nanocomposite, ensuite le temps de contact et la concentration de BM. Le pH a un effet modéré sur notre phénomène par contre la masse du nanocomposite n'a pas un effet sur l'adsorption.

V.2.2. Résultats du test photocatalytique

V.2.2.1. Photolyse (UV /seul)

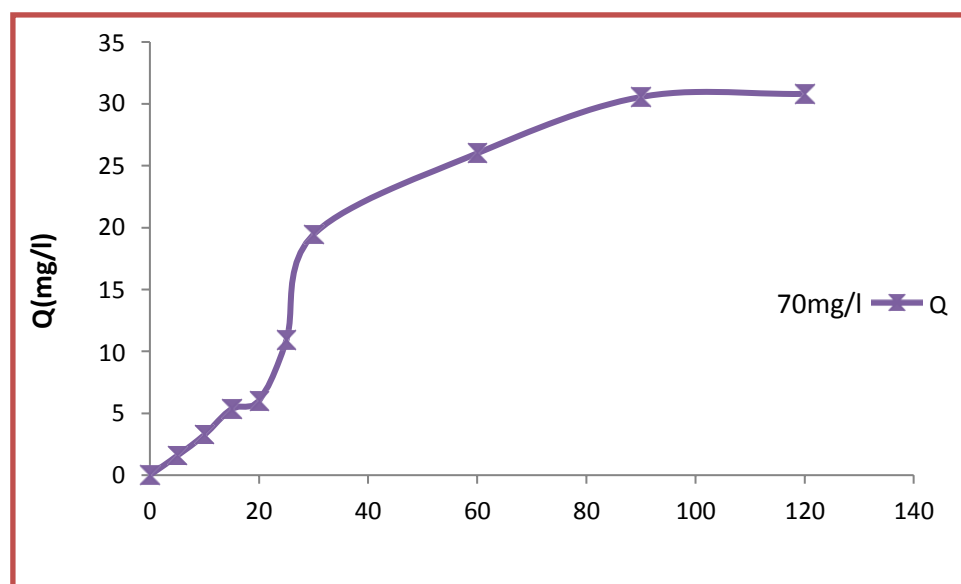


Figure 39 : La quantité de BM éliminée par photolyse.

Dans le graphique on a observé que il ya 3 phase d'élimination :

1^{er} phase : augmentation dans la quantité d'élimination du BM par une vitesse très rapide dans les premier 20min.

2^{ème} phase : une diminution dans l'élimination du BM par une vitesse moins rapide, jusque a 60min

3^{ème} phase : on a remarqué une stabilisation d'élimination du BM par une vitesse égale à zéro, aparté de 80min

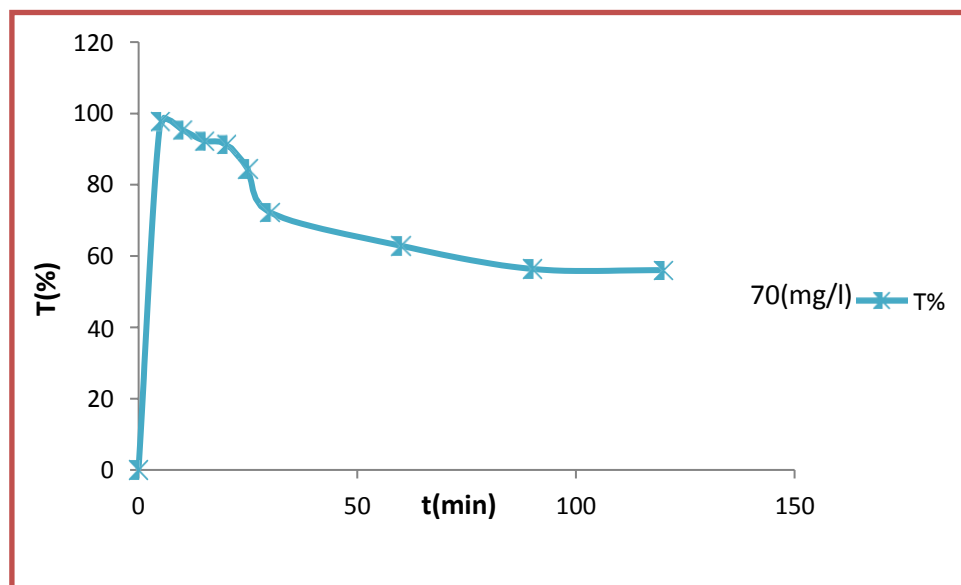


Figure 40: Le taux d'élimination de BM

Dans le graphe on observé que il ya un taux d'élimination très grand dans les premiers 20min à 99.9%, après les 30min on a une diminution jusque a une stabilisation de 60 %.

V..2.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

- Photocatalyse par TiO₂
- ❖ L'effet de masse :

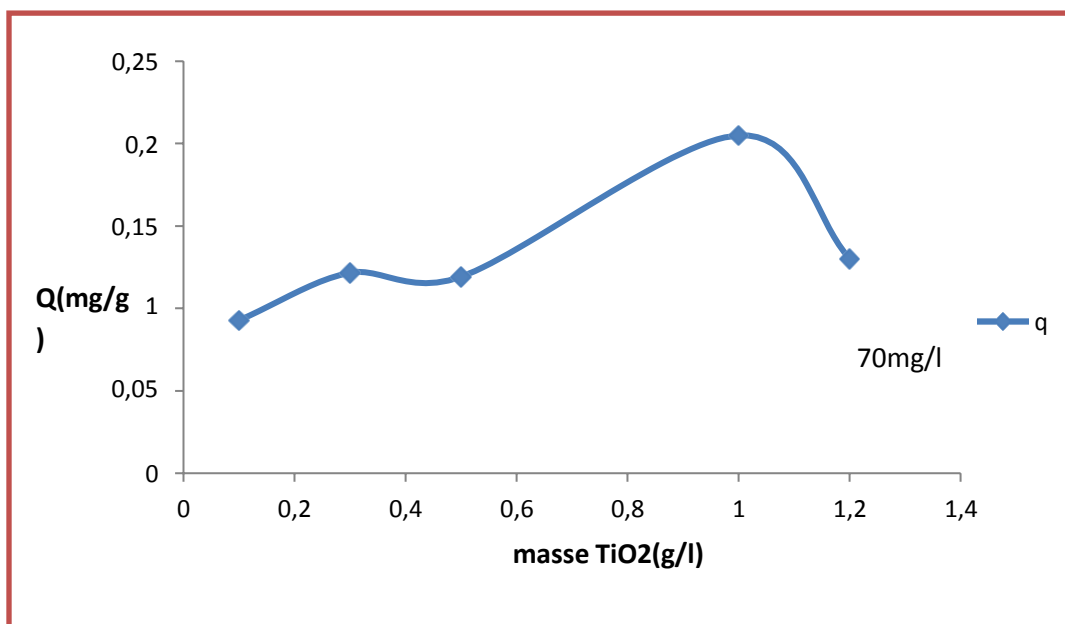


Figure 41: quantité de BM absorbé on fonction de masse.

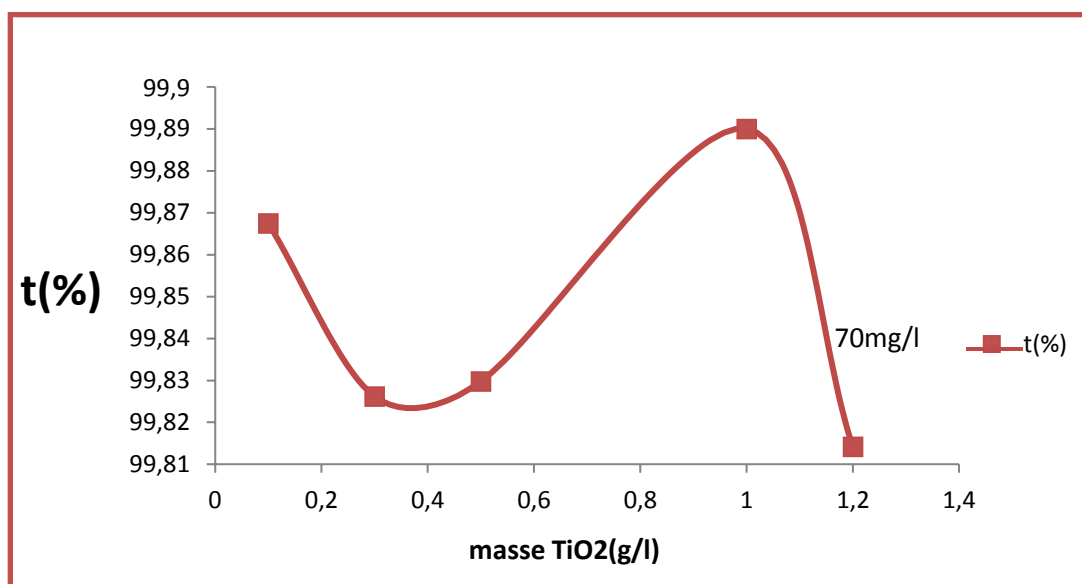


Figure 42: Le taux d'élimination du BM on fonction du masse.

Dans les deux graphes on observe que la quantité et le taux d'élimination du BM est maximale dans la masse de 1g/l du TiO₂ (Q=0.2et T=99.89%) donc le meilleure masse de TiO₂ pour l'élimination du BM est 1g/l.

❖ L'effet de concentration

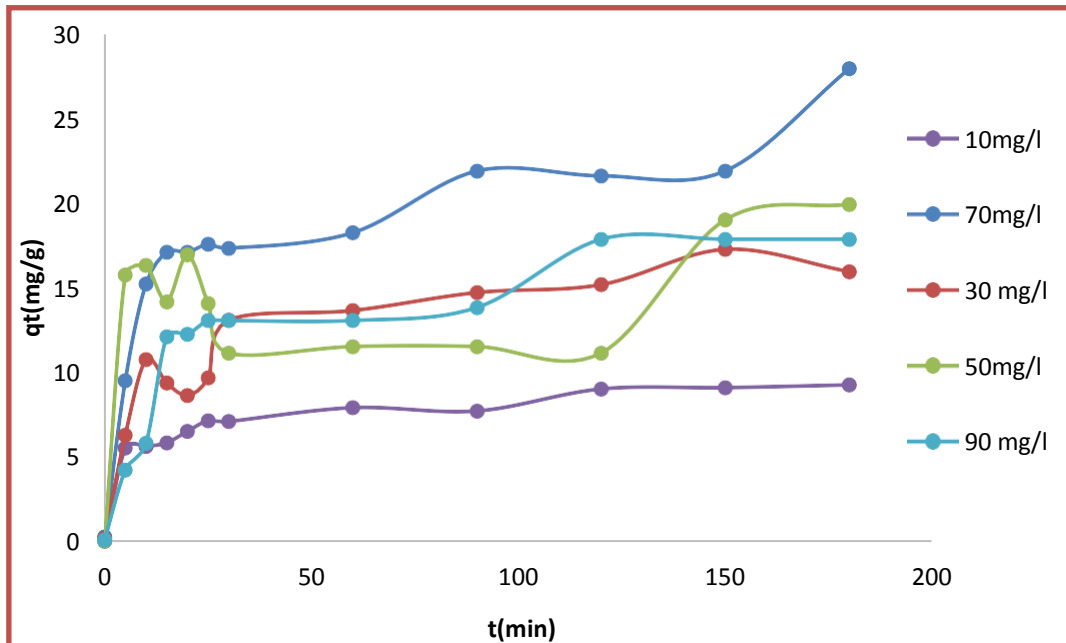


Figure 43: quantité dU BM éliminée par photodegradation par TiO₂.

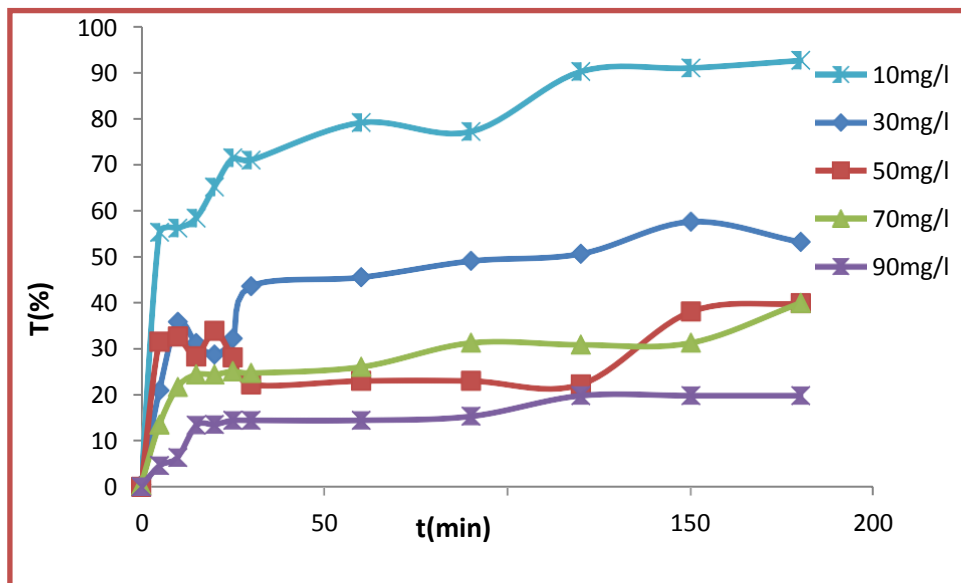


Figure 44: taux d'élimination du BM par photodégradation .

Dans ce cas, on a observe dans chaque concentration, il ya trios phases d'élimination de BM par la photocatayse avec le catalyseur TiO₂ , les phases sont augmentation, diminution après une stabilisation dns les deux graphes (q(mg/l) ou T%).

Et a chaque fois on a augmenté la concentration de BM, que le taux et la quantité absorbé diminue, par exemple dans la concentration 10(mg/l) le taux est maximale (90%) et la quantité absorbé (28(mg/g)), on parallèle dans la concentration 90(mg/l) la taux est

(20%) et la quantité absorbée est 12 (mg/l), donc, on conclure que le photocatalyse fait un bon fonctionnement dans les faibles concentrations.

V.2.2.3 Résultats de la modélisation de la photodégradation de BM

On considère la photodégradation TiO_2/UV comme un phénomène influencé par les facteurs qui sont les causes de ce dernier, l'effet de ces facteurs apparaît comme des réponses telles que la quantité adsorbée (q).

La méthodologie de la recherche expérimentale est faite selon les questions auxquelles on désire répondre : Quelles sont les facteurs qui ont du poids sur le phénomène ? Quelle est la forme de la réponse lorsque les facteurs varient ? Pour atteindre des réponses optimales et des effets plus efficaces, on utilise l'optimisation qui doit être distinguée de l'amélioration.

La modélisation consiste à trouver une équation mathématique polynomiale qui relie la réponse aux facteurs qui lui influencent. Pour cela nous avons construit une matrice d'expérience par le plan de criblage qui regroupe les effets influençant notre phénomène (la concentration de BM (mg/l), la quantité de TiO_2 (g/l), le pH, et le temps de contact.

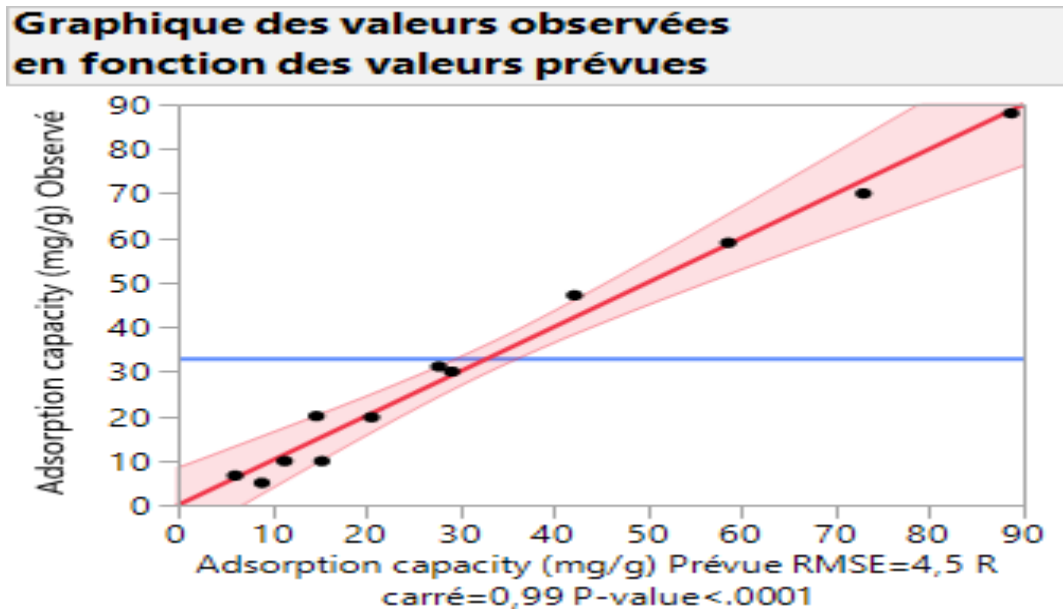


Figure 45 : Graphique des valeurs observées (expérimentaux) en fonction des valeurs calculé par le modèle

Nous avons remarqué sur La figure 45 représente un alignement des nuages de points expérimentaux très proche de la droite (le modèle) ce qui témoigne de la robustesse du modèle avec un $R^2= 0.99$.

Le deuxième complément est l'indice significatif (la probabilité p), d'après [99] SI P est inférieur à 0.05, le facteur est significatif. SI P est inférieur à 0.01, le facteur est très significatif. SI P est inférieur à 0.001, le facteur est très hautement significatif. Le modèle obtenu par notre étude a une valeur de p égale 0.0001, ce qui montre que notre modèle priori est très hautement significatif.

La valeur de la probabilité sur la figure 45 est inférieure à 0.0006, ce qui montre que notre modèle obtenu est très hautement significatif.

Le troisième complément est l'erreur expérimentale $RMSE = 2.15 \leq 10$ Affirme que le modèle est bien ajusté au modèle réel.

Tableau 10 : tests des effets des facteurs

Tests des effets					
Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
pH(3,9)	1	1	32,74605	7,0758	0,0564
Concentration of BM(mg/l)(10,90)	1	1	326,87497	70,6311	0,0011*
Amount of TiO2 (g/l)(0,3,1,7)	1	1	616,41070	133,1939	0,0003*
Time (min)(30,210)	1	1	275,64770	59,5619	0,0015*

A partir du tableau, il est bien clair que la masse de TiO₂ est très hautement significatif avec $P = 0.0003$, ensuite la concentration de BM et le temps de contact. Le pH n'a pas un effet sur la photodegradation de BM.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté deux méthodes de décoloration des eaux usées ; Adsorption sur nanocomposite préparé au niveau de notre laboratoire à partir du chitosane commercial et la bentonite et par photocatalyse TiO_2/UV .

Le nanocomposite préparé a été préalablement caractérisé au moyen de techniques physico-chimiques afin d'obtenir des informations concernant sa composition et sa structure. L'analyse IR a montré que l'adsorbant présente des bandes des vibrations internes aux tétraèdres de la charpente. et la détermination du son pH de charge nulle a montré une valeur de 6.

Le nanocomposite préparé a été utilisé comme adsorbant pour la rétention de BM, Les résultats obtenus montrent une capacité d'adsorption de 85mg/g pour la concentration initiale de BM 90mg/l, et un taux d'élimination proche de 100% pour les différentes concentrations, et dans les conditions ordinaires et ça dès les premiers 10minutes de contact.

L'adsorption est très rapide à faible concentration, alors que pour des concentrations plus élevées on constate que le temps d'équilibre est assez long. Le taux d'élimination du BM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant dans la solution aqueuse.

La Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur nanocomposite est suivie le modèle pseudo-second ordre, et la modélisation des isothermes d'adsorption obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir que de Freundlich.

La photocatalyse TiO_2/UV de BM indique une quantité de BM dégradée de 30mg/g pour la concentration initiale de BM 90mg/l après 180min de photodégradation dans les conditions ordinaires. Cette quantité diminue avec la diminution de concentration initiale de BM. Le taux d'élimination atteint 90% pour la concentration 10 mg/l.

Conclusion générale

La photocatalyse TiO₂/UV de BM est lente et faible par rapport à l'absorption sur nanocomposite.

Pour étudier les facteurs influençant nos phénomènes, la modélisation des procédés d'adsorption de BM sur nanocomposite et la photocatalyse TiO₂ ont été faite par la méthode de plan d'expérience et par le plan de ciblage séparément.

Nous avons constaté que pour l'adsorption tous les facteurs pH, Température, temps de contact, masse de l'adsorbant et la concentration de BM ont un effet significatif sur l'adsorption par contre pour la photocatalyse le pH n'a pas un effet sur le phénomène.

A la fin on peut dire que l'utilisation de ce genre de nanocomposite pour la dépollution des eaux colorées avec le BM est économique et la capacité d'adsorption est non négligeable.

Référence bibliographique

Référence bibliographique

Références bibliographiques

- [1] : Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *Journal of materials and Environmental Science*, 6(2), 397-406.
- [2] : Bouziani, M. (2000). L'eau de la pénurie aux maladies.
- [3] : GALAF, F., & GHANNAM, S. (2003). Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur d'état. Université HASSAN II. RABAT. ROYAUME du MAROC, 6.
- [4] : Edeline, F. (1979). Epuration biologique des eaux résiduaires.
- [5] : Desjardins, R. (1997). Le traitement d'eaux, 2ème édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. P242 P, 6, P241.
- [6] : Harzallah, B. (2011). Etude de la biodégradation du 2, 5-diméthylphénol par le microbiote des effluents d'entrée et de sortie de la station d'épuration des eaux usées d'IBN ZIAD.
- [7] : Tiercelin, J. R. (2008). L'eau et les espaces verts.
- [8] : Chadli, A., Benhassaini, H., Dakar, F., & Hamek, H. (2020). Évaluation des performances auto-épuration d'une zone de rejet végétalisée impactée par des eaux usées domestiques. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 6(2).
- [9] : Baumont, S., Camard, J. P., Lefranc, A., Franconi, A., Observatoire régional de santé (Ile-de-France)., & Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région d'Ile-de-France. (2014). Réutilisation des eaux usées épurées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. ORS Ile-de-France.
- [10] : Bazza, M., & Xanthoulis, D. (2004). Irrigation avec les eaux usées traitées. manuel d'utilisation de la FAO.

Référence bibliographique

- [11] : **Sbai, G., Oukili, K., & Loukili, M. (2016).** Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 16(2), 272.
- [12] : **HAMRI, S. (2013).** Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid).
- [13] : **Barka, N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [14] : **Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993).** Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques.
- [15] : **Winnacker, K., & KUCGLER, L. (1968).** Chimie organique 3ème partie. Edition Eyrolles, Paris, 5-17.
- [16] : **G-leather.jeier and shoes.kanerva L(ed),Elsner P(ed),Wahlberg jE(ed),Maibach HI(ed);**
Handbook of occupational dermatology Heideberg :springer.verlag ; 637-43,1300 p; (2000)
- [17] : **Ala, A. (2009).** Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux.
- [18] : **Lemlikchi, W. (2012).** Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation (Doctoral dissertation, Universite Mouloud Mammeri).
- [19] : **Guechi, E. K. (2013).** Enlèvement de Colorants à Partir de Solutions aqueuses par des Matériaux sorbants Non Conventionnels et à Faible Coût.
- [20] : **Med, M. (2014).** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) جامعة محمد خيضر كلية العلوم و التكنولوجيا قسم الكيمياء الصناعاتية (Master's thesis).
- [21] : **Gouarir, B. (2017).** Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux.
- [22] : **DJEBBAR, M. (2014).** argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants. Doctorat en.
- [23] : **BOUDERGA Meryem .(2015).** ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES

Référence bibliographique

COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE ». UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM. Diplôme de master.

- [24] : **Kannan, M., & Saravanan, C. G. (2015)**. Behaviour of zeolite 4a in the extraction process of the diesel like fuel obtained from waste engine oil. *J. Eng. Sci. Technol*, 10, 1553-1559.
- [25] : **Gratien, A. (2008)**. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [26] : **Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M., & Taitai, A. (2017)**. Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3292-S3302.
- [27] : **Fujishima, A., & Honda, K. (1972)**. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.
- [28] : **Khodja, A. A., Sehili, T., Pilichowski, J. F., & Boule, P. (2001)**. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2-3), 231-239.
- [29] : **Sudha, D., & Sivakumar, P. (2015)**. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97, 112-133.
- [30] : **Renzi, C., Guillard, C., Herrmann, J. M., Pichat, P., & Baldi, G. (1997)**. Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UV-irradiated TiO₂ aqueous suspensions. *Chemosphere*, 35(4), 819-826.
- [31] : **Guillard, C., Charton, N., & Pichat, P. (2003)**. Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets. *Chemosphere*, 53(5), 469-477.
- [32] : **Hoang, L. V. (2009)**. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux (Doctoral dissertation, Poitiers).

Référence bibliographique

- [33]: Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 520-529.
- [34]: Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *International journal of hydrogen energy*, 32(14), 2664-2672 .
- [35]: Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., & Fujishima, A. (2012). Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 84, 103-111.
- [36]: Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189.
- [37] Lautrette, S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides (Doctoral dissertation, Limoges).
- [38] Ayral, C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif
- [39]: Larakeb, M. (2015). Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [40] : Colombani-Bosinco, S. (1997). Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux, application au traitement des eaux (Doctoral dissertation, Pau).
- [41] : Benaissa, A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie.
- [42] KHENFOUSSI, M., BOULGHITI, C., & ARROUSSI, A. (2019). Dépollution des eaux usées par un biosorbant (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-ADRAR).
- [43] Bouchemal, F., & Achour, S. (2007). Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, (6
- [44]: Bellir, K. (2002). Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges (Doctoral dissertation, Thèse magistère. Université mentouri-Constantine).

Référence bibliographique

[45]: BOUDERGA Meryem . (2015). ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE ». UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN.

Diplôme de master.

[46] : Mouaziz, S. (2012). Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bisimidazolium-Application à l'adsorption du bleu Telon. Mémoire de Master, Université Abou BakrBelkaid, Tlemcen, Algérie.

[47] : Gouarir, B. (2017). Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux.

[48] : Calvet, R. (2003). *Le sol: propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales (Vol. 2).* France Agricole Editions.

[49] : Travis, C. C., & Etnier, E. L. (1981). A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, 10(1), 8-17. **[50] : Tayeb, M., & Saidi, Z. (2014).** Étude de la Depollution des eaux contaminées par le Toluene utilisant l'Adsorbant naturel Zizyphus Lotus.

[50] : Nefzaoui, A. (1987). Contributiona la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits, séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis. Science et Technique, Olivae, (19).

[51] :Bouktah H.(2008). «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université deSkikda-Algérie.

[52] : Belaib, F. (2006). Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueux par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels. Université de Constantine, Algérie

[53] :2016(.Hamo). Elimination des polluants organiques par adsorption sur bentonite de Touggourt.

[54] :Abdellaoui C.(2007). « Edudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université deTlemcen-Algérie

Référence bibliographique

- [55] : **Mamoune, S. M. A. (2009)**. Caractérisation et modelisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones (Doctoral dissertation, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd
- [56] : **Abdelkader, T. A. H. I. R. (2011)**. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BASE DE L'INDÈNE CATALYSÉE PAR LA MAGHNITE-H (Doctoral dissertation, Université d'Oran).
- [57] : **Zohra, B., & Ahlem, H.** Valorisation biotechnologique des coproduits de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816): Etude du pouvoir antioxydant et antimicrobien du chitosane.
- [58] : **Felt, O., Furrer, P., Mayer, J. M., Plazonnet, B., Buri, P., & Gurny, R. J. I. J. O. P. (1999)**. Topical use of chitosan in ophthalmology: tolerance assessment and evaluation of precorneal retention. *International journal of pharmaceutics*, 180(2), 185-193.
- [59] : **Tayel, A. A., Moussa, S., Opwis, K., Knittel, D., Schollmeyer, E., & Nickisch-Hartfiel, A. (2010)**. Inhibition of microbial pathogens by fungal chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 47(1), 10-14.
- [60] : **No, H. K., Meyers, S. P., & Lee, K. S. (1989)**. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(3), 575-579.
- [61] ; **Rabea, E. I., Badawy, M. E. T., Stevens, C. V., Smagghe, G., & Steurbaut, W. (2003)**. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules*, 4(6), 1457-1465.
- [62] ; **Mati-Baouche, N. (2015)**. Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol et de liants polysaccharidiques (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [63] : **Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (2001)**. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42(8), 3569-3580.
- [64] : **Kasaai, M. R., Arul, J., & Charlet, G. (2000)**. Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(19), 2591-2598..

Référence bibliographique

- [65] : **Heux, L., Brugnerotto, J., Desbrieres, J., Versali, M. F., & Rinaudo, M. (2000).** Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*, 1(4), 746-751.
- [66] : **Yang, B. Y., & Montgomery, R. (1999).** Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydrate Research*, 323(1-4), 156-162.
- [67] : **Amiali, M. (1999).** Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO₂O₂)
- [68] : **Chenite, A., Buschmann, M., Wang, D., Chaput, C., & Kandani, N. (2001).** Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solutions. *Carbohydrate polymers*, 46(1), 39-47.
- [69] : **Vårum, K. M., Antohonsen, M. W., Grasdalen, H., & Smidsrød, O. (1991).** Determination of the degree of N-acetylation and the distribution of N-acetyl groups in partially N-deacetylated chitins (chitosans) by high-field nmr spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 211(1), 17-23.
- [70] : **Zohra, B., & Ahlem, H.** Valorisation biotechnologique des coproduits de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816): Etude du pouvoir antioxydant et antimicrobien du chitosane.
- [71] : **Ratajska, M., & Boryniec, S. (1998).** Physical and chemical aspects of biodegradation of natural polymers. *Reactive and functional polymers*, 38(1), 35-49.
- [72] : **Shigemasa, Y., & Minami, S. (1996).** Applications of chitin and chitosan for biomaterials. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 13(1), 383-420.
- [73] : **Kurita, K. (2006).** Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine biotechnology*, 8(3), 203-226.
- [74] : **Tomihata, K., & Ikada, Y. (1997).** In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. *Biomaterials*, 18(7), 567-575.
- [75] : **Rihova, B. (1996).** Biocompatibility of biomaterials: hemocompatibility, immunocompatibility and biocompatibility of solid polymeric materials and soluble targetable polymeric carriers. *Advanced drug delivery reviews*, 2(21), 157-176.

Référence bibliographique

- [76] : Peh, K. S. H., Sodhi, N. S., De Jong, J., Sekercioglu, C. H., Yap, C. A. M., & Lim, S. L. H. (2006). Conservation value of degraded habitats for forest birds in southern Peninsular Malaysia. *Diversity and Distributions*, 12(5), 572-581
- [77] : Muzzarelli, C., & Muzzarelli, R. A. A. (2003). Chitin related food science today (and two centuries ago). *Agro Food Industry Hi-Tech*, 14(5), 39-42.
- [78] : Benhamou, N., & Lafontaine, P. J. (1995). Ultrastructural and cytochemical characterization of elicitor-induced structural responses in tomato root tissues infected by *Fusarium oxysporum* f. sp. *radicis-lycopersici*. *Planta*, 197(1), 89-102.
- [79] : Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1), 1-27.
- [80] : Crini, G., Badot, P. M., Roberts, G. A., & Guibal, E. (2009). Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application. Presses Univ. Franche-Comté.
- [81] : Jeon, Y. J., Kamil, J. Y., & Shahidi, F. (2002). Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(18), 5167-5178.
- [82] : De Moura, M. R., Aouada, F. A., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Krochta, J. M., & Mattoso, L. H. (2009). Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, 92(4), 448-453.
- [83] : Zohra, B., & Ahlem, H. Valorisation biotechnologique des coproduits de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816): Etude du pouvoir antioxydant et antimicrobien du chitosane.
- [84] : Bacon, A., Makin, J., Sizer, P. J., Jabbal-Gill, I., Hinchcliffe, M., Illum, L., ... & Roberts, M. (2000). Carbohydrate biopolymers enhance antibody responses to mucosally delivered vaccine antigens. *Infection and immunity*, 68(10), 5764-5770.
- [85] : Ylitalo, R., Lehtinen, S., Wuolijoki, E., Ylitalo, P., & Lehtimäki, T. (2002). Cholesterol-lowering properties and safety of chitosan. *Arzneimittelforschung*, 52(01), 1-7.
- [86] : Prabakaran, M., & Mano, J. F. (2004). Chitosan-based particles as controlled drug delivery systems. *Drug delivery*, 12(1), 41-57.

Référence bibliographique

[87] : **Bentahar, Y.** (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Côte d'Azur (ComUE)).

[88] : **Ibn Ghazala, M.** (2009). Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds.

[89] : **Tchakala, I., Bawa, L. M., Djaneye-Boundjou, G., Doni, K. S., & Nambo, P.** (2012). Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H₃PO₄) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(1), 461-478.

[90] : **Khenniche, L.** (2008). Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café (Doctoral dissertation, Bejaia, Université Abderrahmane Mira. Faculté de la Technologie).

[91] : **Klobes, P., & Munro, R. G.** (2006). Porosity and specific surface area measurements for solid materials.

[92] : **Auta, M., & Hameed, B. H.** (2014). Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 237, 352-361.

[93] : **S. BOUMCHITA 1*, A. AHRICHIL2, Y. BENJELLOUN1, S. LAIRINI1, V. NENOV3, F. ZERROUQ1.** (2016). Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]. Article. 2016.

[94] : **MERZOUG, N. N.** (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras)

[95] : **Ogawa, M.** (1994). Formation of novel oriented transparent films of layered silica-surfactant nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17), 7941-7942.

[96] : **Broide, M. L., & Cohen, R. J.** (1992). Measurements of cluster-size distributions arising in salt-induced aggregation of polystyrene microspheres. *Journal of colloid and interface science*, 153(2), 493-508.

[97] : **Lin, M. Y., Klein, R. U. D. O. L. F., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., &**

Référence bibliographique

Meakin, P. A. U. L. (1990). The structure of fractal colloidal aggregates of finite extent. *Journal of colloid and interface science*, 137(1), 263-280.

[98] : Brohan, L., Sutrisno, H., Piffard, Y., Caldes-Rouillon, M. T., Joubert, O., Puzenat, E., & Rouet, A. (2009). U.S. Patent No. 7,524,482. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[99] : Ahmed Hared, I. (2007). Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant application à la production de charbons actifs (Doctoral dissertation).

Résumé :

Dans le contexte de traitement des eaux usées polluées par les colorants de textiles cas de bleu méthylène, nous avons étudié l'élimination de ce dernier par deux méthodes ; Adsorption sur nanocomposite chitosan/bentonite, et photocatalyse TiO_2/UV . Le nanocomposite préparé a été caractérisé par IR qui affirme sa structure similaire au charpente et son pH de charge nulle a été trouvé .les résultats de l'adsorption de BM sur ce matériau montre qu'il est un bon adsorbant avec une quantité adsorbé maximale de 90mg /g et un taux d'élimination 98%. La Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur nanocomposite concorde bien avec pseudo-second ordre, et la modélisation des isothermes d'adsorption obtenues a été bien présenté par le modèle Langmuir. d'autre part la photocatalyse TiO_2/UV de BM a été faible est lente par rapport l'adsorption, la quantité maximale dégradé a été trouvé 30mg/l pour des faibles concentrations de BM. Les deux méthodes ont été modélisées par la méthode des plans d'expérience et l'analyse statistique de la matrice d'expérience a été effectuée par JMP13.2, les résultats expérimentaux sont bien ajusté au modèle avec $R^2=0.99$ dans les deux cas, et le test des facteurs significatifs a indiqué que tous les facteurs influent l'adsorption mais pour la photocatalyse le pH n'a pas un effet sur le phénomène.

Mots clé : Adsorption, nano-composite, chitosane, bentonite, photocatalyse , bleu de méthylène.

Abstract :

In the context of treatment of wastewater polluted by textile dyes such as methylene blue, we have studied the elimination of the latter by two methods; Adsorption on chitosan/bentonite nanocomposite, and TiO_2/UV photocatalysis. The prepared nanocomposite was characterized by IR which affirms its structure similar to the framework and its zero charge pH was found 6.the results of the adsorption of BM on this material show that it is a good adsorbent with a maximum adsorbed quantity of 90mg/g and an elimination rate of 98%. The modeling of the adsorption kinetics of BM on nanocomposite agrees well with pseudo-second order, and the modeling of the adsorption isotherms obtained was well presented by the Langmuir model. On the other hand the TiO_2/UV photocatalysis of BM has was low is slow compared to adsorption, the maximum amount degraded was found to be 30mg/l for low concentrations of MB. The two methods were modeled by the experimental design method and the statistical analysis of the experiment matrix was carried out by JMP13.2, the experimental results are well adjusted to the model with $R^2=0.99$ in both cases, and the test of the significant factors indicated that all the factors influence the adsorption but for the photocatalysis the pH does not have an effect on the phenomenon.

Key words: Adsorption, nano-composite, chitosan, bentonite, photocatalysis, methylene blue.

ملخص:

في سياق معالجة المياه العادمة الملوثة بصبغات النسيج مثل الميثيلين الأزرق ، درسنا التخلص من الأخير بطريقتين ؛ الامتزاز على مركب الكيتوزان / البنتونيت النانوي ، والتحفيز الضوئي TiO_2 / UV . تم تمييز المركب النانوي المحضر بالأشعة تحت الحمراء مما يؤكد هيكله المشابه للإطار وتم العثور على درجة حموضة خالية من الشحنة. أظهرت نتائج امتزاز BM على هذه المادة أنها مادة ماصة جيدة مع أقصى كمية ممتصة تبلغ 90 مجم / جم و معدل إزالة 98٪. تتفق نمذجة حركيات الامتزاز لـ BM على المركبات النانوية بشكل جيد مع الترتيب الثاني الزائف ، وقد تم تقديم نمذجة متساوي درجة حرارة الامتزاز التي تم الحصول عليها بشكل جيد بواسطة نموذج Langmuir. من ناحية أخرى ، كان التحفيز الضوئي لـ TiO_2 / UV لـ BM ضعيفاً وبطيئاً مقارنة بالامتزاز ، وقد وجد أن أقصى كمية متدهورة تبلغ 30 مجم / لتر للتركيزات المنخفضة من BM. تم نمذجة الطريقتين باستخدام طريقة التصميم التجريبي وتم إجراء التحليل الإحصائي لمصفوفة التجربة بواسطة JMP13.2 ، وتم تعديل النتائج التجريبية بشكل جيد مع النموذج مع $R^2 = 0.99$ في كلتا الحالتين ، واختبار العوامل المهمة أشار إلى أن جميع العوامل تؤثر على الامتزاز ولكن بالنسبة للتحفيز الضوئي ، لا يؤثر الرقم الهيدروجيني على الظاهرة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، المركب النانوي ، الشيتوزان ، البنتوناييت ، التحفيز الضوئي ، الميثيلين الأزرق.