

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD -TLEMCCEN-



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES (LRM)



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

Master

Option : Système macromoléculaire et leurs applications

par

M^{elle} DJEBRI Manel Yasmine

Sur le Thème

PREPARATION DE MEMBRANES
CHITOSANE/MONTMORILLONITE
APPLICATION A LA RETENTION DU VERT DE MALACHITE

Soutenu publiquement le 25 juin 2014 devant le jury composé de :

<i>Pr Toufik Bouchaour</i>	Président	Université de Tlemcen
<i>Dr Kamel Benmansour</i>	Encadreur	Université de Tlemcen
<i>Dr Sofia Kara Slimane</i>	Examineur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2013-2014

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'université de Tlemcen, Je tiens à exprimer ma reconnaissance à sa Directrice, M^{me} Le Professeur Bejaoui Lamia.

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Ma gratitude à mon enseignant, promoteur maitre de conférence a l'université de Tlemcen, Mr. Kamel Benmansour pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder pour la réalisation de ce travail.

Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, qu'il reçoit l'expression de mes remerciements les plus sincères ;

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant, le professeur :

Mr. Toufik Bouchaour Pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury;

Toute ma gratitude et mes remerciements à mon enseignante maitre de conférence M^{me} Sofia Kara Slimane à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail;

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire que j'ai pu côtoyer durant la période de ce modeste travail.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer mes amis et mes collègues. A toutes et à tous je leur dis merci.

Dédicace

A la mémoire de mon défunt père qui aurait tant aimé voir
ce jour

A ma chère mère mon guide dans ma vie

A mon autre moitié et mon soutien, mon fiancé

A mon cher frère unique

A mes deux adorables petites sœurs

A ma belle famille, père, mère, sœurs ainsi que leurs petites
familles

A tous mes amis et mes collègues le long de mes études

Et pour clôturer je ne cesserai jamais de remercier ma chère

grand-mère qui ma toujours accompagnée par sa

bénédiction

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I Les colorants et l'environnement	
Introduction	04
I. Les colorants.....	04
I.1 Introduction.....	04
I.2. Les colorants textiles : définitions et structures.....	05
I.3. La classification chimique.....	06
a) Les colorants azoïques.....	06
b) Les colorants anthraquinoniques	06
c) Les colorants indigoïdes.....	06
d) Les colorants polyethniques.....	06
e) Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane.....	06
f) Les phtalocyanines.....	06
g) Les colorants nitrés et nitrosés.....	07
I.4. Classification tinctoriale.....	07
a) Les <i>colorants acides ou anioniques</i>	07
b) Les <i>colorants directs</i>	07
c) Les <i>colorants cationiques</i>	07
d) Les <i>colorants au soufre</i>	07
e) Les <i>colorants de cuve</i>	07
f) Les <i>colorants réactifs</i>	08
g) Les <i>colorants azoïques insolubles</i>	08
h) Les <i>pigments</i>	08
I.5. Procèdes physicochimique.....	08
a) la coagulation-floculation.....	08
b) Les techniques membranaires.....	09
c) L'échange d'ions.....	10
d) L'adsorption.....	10
I.5.1 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques	11
CHAPITRE II théorie de l'adsorption	
II.1. L'adsorption	12
a) Adsorption physique non spécifique.....	12
b) Adsorption spécifique (la chimisorption)	13

II.2. Approche expérimentale (isothermes d'adsorption).....	14
II.2.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres.....	16
a) Modèle de Freundlich	16
b) Modèle de Langmuir.....	16
II.2.2. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	17
a) Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	18
b) Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre	18
Conclusion	19

CHAPITRE III Matériels utilisés pour le traitement des effluents pollués

III.1. La chitine/chitosane.....	20
III.1.1. Généralité	20
a) Les méthodes d'extraction de la chitine.....	20
b) Obtention de chitosane.....	20
III.1.2. structure chimiques des polymères	21
III.1.3. Applications.....	21
III.2. Les Argiles.....	22
III.2.1. Généralité.....	22
III.2.2. Structure des Argiles	22
La Montmorillonite	23

CHAPITRE IV Matériel et méthodes d'élaboration

Introduction.....	25
IV.1. Matériels et produits utilisés.....	25
IV.1.1. Petit matériel.....	25
IV.1.2. Appareillage.....	25
IV.1.3. Produits utilisés	27
IV.2. Méthodologie expérimentale	27
Principe	27

IV.2.1.Préparation des adsorbants.....	27
a) Préparation de la solution de Chitosane.....	27
b) Préparation de la solution de l'argile « montmorillonite ».....	27
c) Préparation de mélange chitosane /montmorillonite.....	27
IV.2.2. Adsorption du colorant vert de malachite.....	28
a) structure.....	28
b) Préparation de la solution mère de colorant « le vert de malachite ».....	29
c) Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max}).....	29
d) vérification de la loi de Beer-Lambert	29
e) Cinétiques d'adsorption du colorant vert de malachite.....	30
f) Influence du pH.....	30
g) Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption.....	30

CHAPITRE V Résultats et Discussions

Introduction.....	31
V.1. Caractérisation des composites montmorillonite-chitosane.....	31
a) Montmorillonite.....	31
b) Chitosane.....	33
c) Membrane de chitosane-montmorillonite 60%.....	34
V.2. Adsorption du colorant vert de malachite par les adsorbants.....	34
V.2. 1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale.....	35
V.2.2. Vérification de la loi de Beer Lambert.....	36
V.2.3. L'effet du temps de contact.....	37
V.2.4. L'influence du pH sur l'adsorption.....	39
V.2.5. L'effet de la concentration initiale du colorant.....	41
V.3. Les isothermes d'adsorption.....	42
V.4. Validation des modèles cinétiques.....	43
a) Modèle de pseudo premier ordre.....	43
b) Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre	44
CONCLUSION GENERALE.....	46

Introduction générale

Nous vivons sur la planète bleue, l'eau joue un rôle déterminant dans la vie des hommes, des animaux et des plantes. Mais seulement la plus petite partie, 0,3% des réserves globales en eau, sont utilisables comme eau potable, et c'est juste cette petite partie qui est en danger. Les scientifiques attirent notre attention sur l'augmentation inquiétante de la pollution des réserves d'eau potable, de plus les perspectives en matière d'eau douce ne sont pas réjouissantes puisque, de l'avis général, sa raréfaction semble inéluctable. Or, un pays qui manque d'eau est un pays qui ne peut pas se développer. D'ailleurs, la consommation en eau par habitant est désormais considéré comme un indicateur du développement économique d'un pays et selon une étude des nations unies l'eau pourrait même devenir, d'ici à 50 ans un bien plus précieux que le pétrole. C'est-à-dire toute l'importance de cette ressource qu'aucuns d'eux n'appellent déjà l'or bleu. Une réorientation radicale concernant notre environnement est donc nécessaire de toute urgence.

Sur le plan mondial le défi majeur du siècle en matière d'eau sera d'assurer la rentabilité de la gestion de l'eau pour une meilleure santé, Louis Pasteur disait déjà : « Nous buvons 90 % de nos maladies »

Chaque année, une bonne gestion de l'eau permettrait d'éviter:

- 1,4 million de décès d'enfants par diarrhée;
- 500 000 décès par paludisme;
- 860 000 décès d'enfants par malnutrition

De nos jours un tiers de l'humanité vit dans une situation dite de stress hydrique avec moins de 1700 cubes d'eau douce disponible par habitant et par an. L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluants de s'infiltrer ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau, les gens utilisent de plus en plus des matières qui polluent nos sources d'eau potable. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau sont évidents. La pollution chimique par des eaux usées contenant divers polluants, tels que les colorants, sont largement utilisés dans le domaine industrielle, alimentaire, cosmétique et clinique, ainsi que dans la teinture des textiles en raison de leur stabilité chimique, de facilité de synthèse, et de polyvalence. Leur stabilité, cependant, provoque la pollution une fois qu'ils sont libérés dans l'environnement des effluents.

Il faut alors faire appel à un ou plusieurs systèmes de dépollution aquatique pour limiter au maximum les effets de cette pollution. Une dépollution aquatique efficace dépendra de la prise en compte de la nature du polluant, de sa quantité, de la nature du « terrain » contaminé (*pleine mer, eaux littorales, rivière, fleuve, eaux vives, eaux stagnante*)

Les procédés physico-chimiques de traitement et d'épuration des eaux usées utilisant des produits chimiques les plus couramment utilisés sont efficaces mais posent de sérieux problèmes environnementaux et de santé. À l'heure où la demande du public en matière de produits renouvelables et biodégradables croît avec la sensibilisation à la protection de l'environnement, les matériaux d'origine biologique comme le chitosane et l'argile apparaissent porteurs de solutions.

L'intérêt qu'on accorde aujourd'hui à l'étude des argiles, se justifie surtout par leurs propriétés hydrophobiques et organophyliques très importantes. Ainsi ce bio polymère connu sous le nom de chitosane est de plus en plus utilisé pour récupérer et éliminer des polluants présents dans les effluents industriels.

De nombreux travaux scientifiques récents relatifs à la purification des eaux usées par adsorption, coagulation/floculation et l'ultrafiltration membranaire sur ces nouveaux supports solides appelés nanocomposites rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse, de caractérisation et d'application

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus du milieu naturel, afin d'éliminer certains polluants organiques tel le vert de malachite par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente l'impact des colorants sur l'environnement ainsi que les différentes méthodes de traitement des eaux polluées.

Le deuxième chapitre est une étude détaillée sur la théorie de l'adsorption ainsi qu'une discussion de l'aspect physicochimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du mécanisme et de l'équilibre des différents isothermes et cinétiques

Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés pour le traitement des effluents pollués, ainsi que leurs origines

Le quatrième chapitre décrit la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation des matériaux adsorbants, ainsi que les techniques de caractérisation.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle application des matériaux utilisés.

Chapitre I

Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants synthétique, en raison de leur facilité de synthèse, leur rapidité de production ainsi que leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques.

La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à $800\,000\text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$. Une partie de ces colorants, approximativement $140\,000\text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus[1]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

I. Les colorants

I.1 Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux, la photographie, la biologie, les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

I.2 Les colorants textiles : définitions et structures

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation[2].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule[3].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placée sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées[4].

I.3. La classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes :

a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $N=N$. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, il est distingué les mono-azoïques, les bis azoïques et les poly azoïques.

b) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications

c) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage.

d) Les colorants polyethniques

Cette classe de colorants couvre une variété importante de structures dont le point commun réside dans la présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyethnique. Parmi ces colorants, les plus connus sont vraisemblablement les cyanines, Les cyanines, du fait de leur faible résistance à la lumière, ne peuvent être utilisées pour la teinture des fibres.

e) Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Ces matières colorées sont généralement obtenues à partir du diphénylméthane ou du triphénylméthane, en introduisant en position para du carbone central au moins deux auxochromes aminés ou hydroxylés, puis en oxydant en milieu acide. Ainsi, le diphénylméthane conduit à l'auramine, et ses dérivés sont utilisés pour la coloration du papier, de la soie, du jute, du cuir et la préparation des laques. Le triphénylméthane permet de réaliser la synthèse d'un nombre plus important de dérivés essentiellement des colorants basiques (vert malachite, violet cristallisé, etc.) et des colorants acides.

f) Les phtalocyanines

Sa découverte fut accidentelle : lors de la préparation du phtalimide par action de l'ammoniac sur l'anhydride phtalique, on observa la formation d'un pigment bleu insoluble renfermant du fer. Cette synthèse peut être réalisée, à partir de l'anhydride phtalique chauffé en présence d'urée et d'un halogénure métallique.

g) Les colorants nitrés et nitrosés

Leur structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ces composés nitrés conduisent à des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.

I.4. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales.

a) Les *colorants acides ou anioniques*

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates

b) Les *colorants directs*

Les colorants directs ou substantifs, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates.

c) Les *colorants cationiques*

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solidité à l'eau. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et d'excellentes solidités.

d) Les *colorants au soufre*

Sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui de surcroît présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre

e) Les *colorants de cuve*

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de cuve a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine

par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation

f) *Les colorants réactifs*

Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. L'existence d'une liaison covalente colorant-fibre permet d'obtenir des teintures présentant d'excellentes solidités

g) *Les colorants azoïques insolubles*

Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques

h) *Les pigments*

ne sont pas vraiment des colorants. Ils sont insolubles dans l'eau, ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués à la surface des fibres qu'en les fixant à l'aide d'un liant. Cependant, les pigments ne peuvent être ignorés, car leur utilisation est en augmentation non seulement dans le domaine de l'impression textile, mais également en teinture

I.5. Procédés physicochimiques de traitement des eaux polluées

I.5.1 la coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un floculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floccs lors du traitement de filtration [5].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agit des ions métalliques ou des colorants [6]. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

1.5.2 Les techniques membranaires

Le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant.

Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis d'effectuer les premières séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- l'hémodialyse qui désigne l'élimination de la substance toxique du sang à l'aide d'une membrane ;
- l'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ $50\mu\text{m}$) supportée par une couche plus épaisse ($>100\mu\text{m}$).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter
- le fluide traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...)

- la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système [7].

1.5.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions).

Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [7, 8].

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [9].

1.5.4 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux. Les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux.

I.5.5 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques

Le tableau (1.5) suivant résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement contenant des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

Tableau 1. 5: Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels

Procédés	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

Chapitre II

II.1. L'adsorption

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [11].

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés: l'adsorption et la précipitation hétérogène. Cette dernière est un cas particulier de la précipitation.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques: acido-basique, d'oxydoréduction ou de complexation, ou à leur combinaison.

Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués: l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

L'adsorption non spécifique résulte des forces électrostatiques entre atomes portant des charges de signe différent. L'énergie de liaison est alors relativement faible.

La matrice du solide, globalement chargée négativement, attire les cations en solution. Ce sont les minéraux argileux et la matière organique, souvent former des complexes, qui participent le plus à la charge négative du solide [12]. La présence des charges de surface peut provenir soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH [10].

L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption [13, 16], peut être subdivisée en deux phénomènes: la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

II.1.1 Adsorption physique non spécifique

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse.

Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des ions indifférents (les ions dits indifférents n'ont qu'une interaction électrostatique avec la surface et n'ont aucune influence sur la charge et le point de charge nulle du solide). Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [15]. Dans la couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la

fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique.

Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de types électrostatiques.

Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement rémobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui :

1/ régule la valeur et la densité des charges de surface

2/ détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface

3/ conditionne la spéciation des métaux en solution

II.1.2_Adsorption spécifique (la chimisorption)

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, c'est-à-dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmholtz (PIH). Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de chimisorption.

Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre le groupement fonctionnel et la surface de l'ion adsorbé. Les éléments métalliques ainsi chimisorbés seront ainsi beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés, d'où le complexe de sphère interne. Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice :

Liaison ionique: un transfert d'électrons s'opère entre les atomes; l'attraction électrostatique de ces ions de charges opposées assurent la liaison du composé.

Liaison covalente: avec partage plus ou moins égal d'électrons.

Liaison covalente de coordination: les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

Elles peuvent se produire entre un ion métallique et un ligand organique ou inorganique. On appelle ligand un groupe fonctionnel, un atome ou un ion lié à un groupe central d'atomes ou d'ions. On parle alors de complexation ou de chélation.

Les complexes formés peuvent parfois précipiter [13]. En outre, après avoir été adsorbés en surface, les éléments peuvent diffuser à l'intérieur des particules minérales d'où le phénomène d'absorption. Tous ces processus de sorption sont réversibles et ceci dû aux conditions physicochimiques du solide, pH, le potentiel redox et la température.

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, rendant les cations difficilement échangeables. Ce type de réaction est donc largement conditionné par la structure électronique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et reliée à l'hydrolyse des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxycomplexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement [14].

II.2. Approche expérimentale (isothermes d'adsorption)

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration de surface du complexe formé à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e , en $mol.g^{-1}$ ou $g.g^{-1}$ ou unités dérivées) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en $mol.L^{-1}$ ou gL^{-1} ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [17]:

$$q_e = \frac{m}{v} \cdot (C_0 - C_e) \quad 2.1$$

V: volume de solution

m: masse de solide adsorbant

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll. [18], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [19] et de Limousin [20], présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, en distinguant les formes d'isothermes suivantes:

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,

- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes L et H sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme H est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide

La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante

La forme S présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme C est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/c_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

D'après Hinz [19], une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration. Le tracé de K_d en fonction de q_e exhibe :

- une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de q_e) pour les isothermes de type L
- une pente négative décroissante pour le type H
- une horizontale pour le type C
- une pente positive pour le type S à faibles concentrations.

Toujours d'après Hinz [20], les modélisations dites de Langmuir, sont celles qui décriraient mieux les données de l'isotherme de type L, alors que le type H serait mieux décrit par les modélisations dites de Freundlich, Langmuir-Freundlich et Freundlich généralisé.

II.2.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres

a) Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q = k_f \cdot C^{n_f} \quad 2.2$$

La forme la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_L + n_f \log C_e \quad 2.3$$

K_f est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_f est $\text{mg}^{(n-1)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$. La constante n_f (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [21] que des faibles valeurs de n ($0.1 < n_f < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée

La constante n_f est très souvent remplacée par $1/n_f$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n_f (ou $1/n_f$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

b) Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) et dont les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée q_m , que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad 2.4$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad 2.5$$

avec K_L la constante d'équilibre de Langmuir et θ le taux de recouvrement de la surface. Des développements de l'équation (2.5) ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad 2.6$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad 2.7$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg.g⁻¹ et C_e en mg.L⁻¹, la constante K_L est exprimé en L.mg⁻¹. Il faut noter que K_L est souvent appelée b ou encore L et que certains auteurs ont défini le rapport R_L suivant:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad 2.8$$

R_L est une grandeur sans unité qui indique si l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$)

II.2.2. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide – solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

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

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad 2.9$$

Avec K_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$], respectivement. L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad 2.10$$

b) Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.11$$

Avec K_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$], respectivement.

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad 2.12$$

Conclusion

D'après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il peut être conclu que l'adsorption solide- liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles. Cette caractéristique a encore été renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature particulièrement durant les trois dernières décennies, et qui ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques d'origine agricole, industrielle ou aquatique , à être utilisés comme adsorbants et aussi être des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

Chapitre III

III. 1. La chitine/chitosane

III.1.1 Généralités

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure (3.1), est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [22]. Elle est le constituant du squelette des arthropodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.

Par exemple la carapace de crabe a été utilisée comme adsorbant. Cependant le dérivé dé-acétylé de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption [22]. Il importe aussi de souligner que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis d'une grande variété de colorants avec des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [23].

III.1.2 Les méthodes d'extraction de la chitine

A partir de crabes et ou de crevettes l'extraction de la chitine se fait par déminéralisation de la carapace et déprotéination

La déminéralisation est conduite en milieu HCL concentré et permet l'élimination des carbonates de calcium. La déprotéination se fait par des milieux basiques et après lavage, séchage et brayage, on obtient un produit brut aux formes proches de celles de copeaux de bois

III.1.3 Obtention de chitosane

La chitine étant insoluble dans les solvants classiques, pour la rendre active il faut la transformer en chitosane, son plus proche dérivé, soluble en milieu aqueux acide. La transformation se fait par désacétylation du polymère dans des milieux caustiques concentrés et chauds

III.1.4 structure chimiques de polymere

La chitine et le chitosane sont deux polymeres d'origine naturelle . Essences du milieu marin , ils sont par leur abondance et roles dans le règne animal l'équivalent de la cellulose dans le règne végétal

La chitine ou poly N-acétyl-D-glucosamine est un polysaccharide dont les unités sont liées entre elles par des ponts β -1,4 glycosidiques . le chitosane est une chitine N-désacétylée

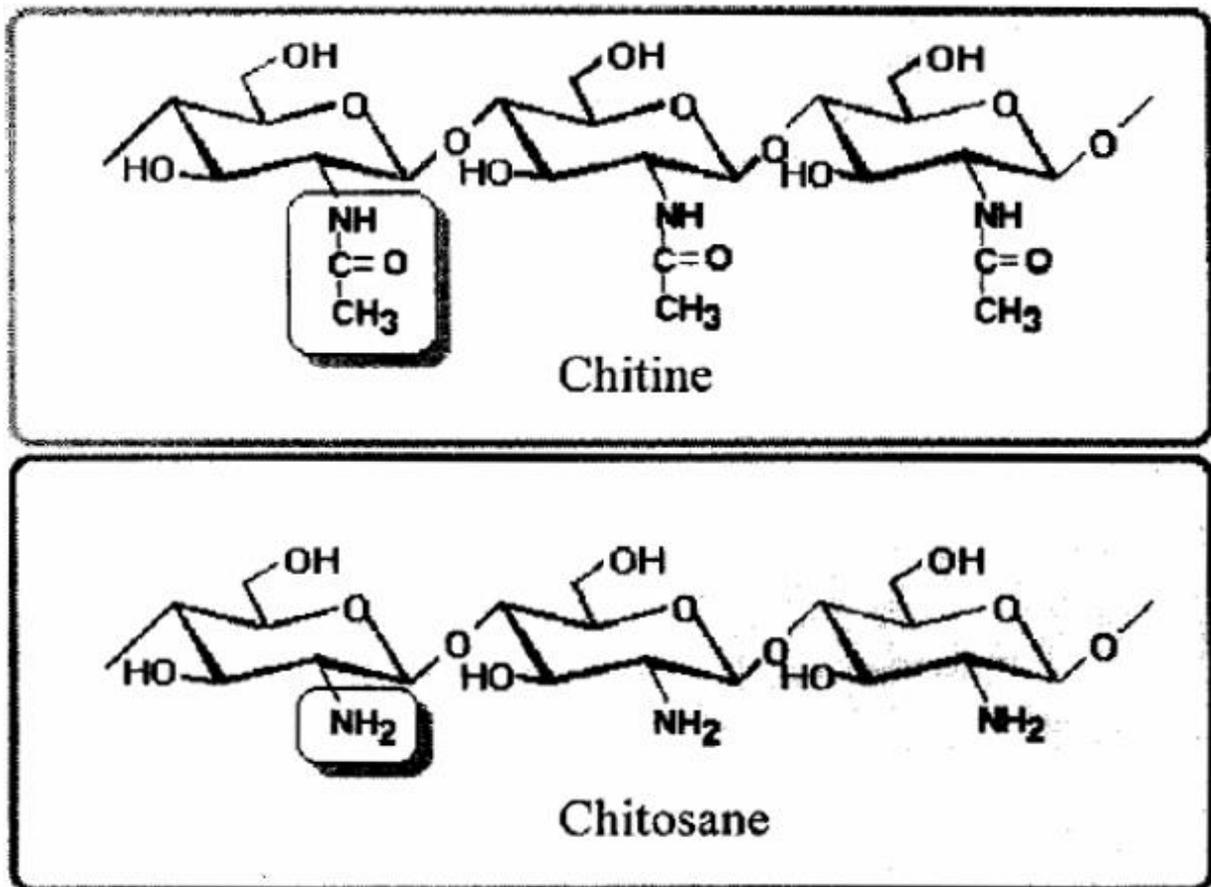


Fig. 3.1. Structure chimique de la chitine et du chitosane

III.1.5 Applications

Les applications de la chitine et du chitosane sont diverses et nombreuses en effet on les trouve en adjuvant alimentaire comme épaississants, en agriculture comme engrais, activation de croissance et de germination, ils servent en traitement des eaux pour leur propriétés floculantes ils présentent un grand intérêt pour les industries textiles et papeterie on les trouve aussi en cosmétique pour leur propriétés antistatiques, émulsifiantes, filmogènes, hydratante

Néanmoins aujourd'hui c'est pour leurs propriétés biochimiques qu'ils semblent présenter le plus d'intérêt

III.2. Les Argiles

III.2.1. Généralités

Le terme « argile » est un terme générique qui désigne « de la terre grasse, modelable ». Il est préférable de parler des argiles ou des roches argileuses. On peut dire que l'argile est composée de « feuillets ». Le nombre de feuillets empilés pour faire un cristal d'argile est très variable et peut aller de un à plusieurs dizaines, en fonction de l'histoire du minéral, de sa formation, du milieu dans lequel il s'est trouvé.

Les argiles les plus utilisées sont la montmorillonite, issue de roches volcaniques et la kaolinite (argile blanche), provenant de roches acides, notamment du granit. Mais on retrouve également d'autres variétés qui portent des noms comme : pyrophyllite, illite, halloysite, attapulgite, sépiolite, smectites, vermiculites, rhassoul

III.2.2. Structure des Argiles

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides ou contenant des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles

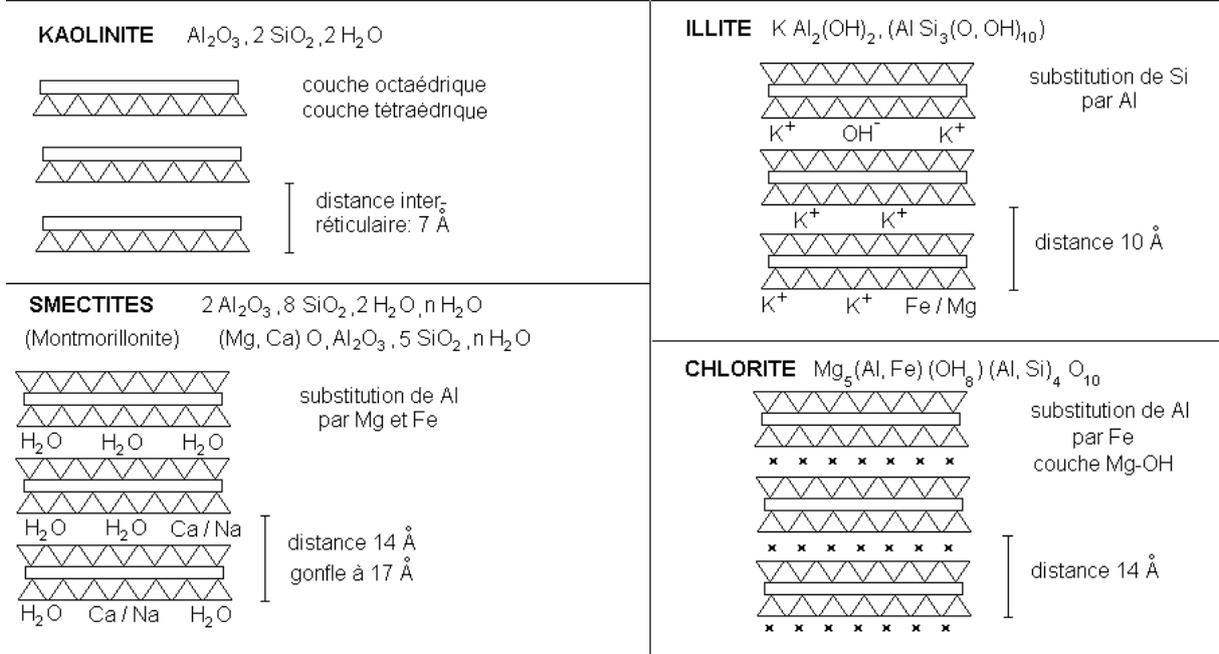
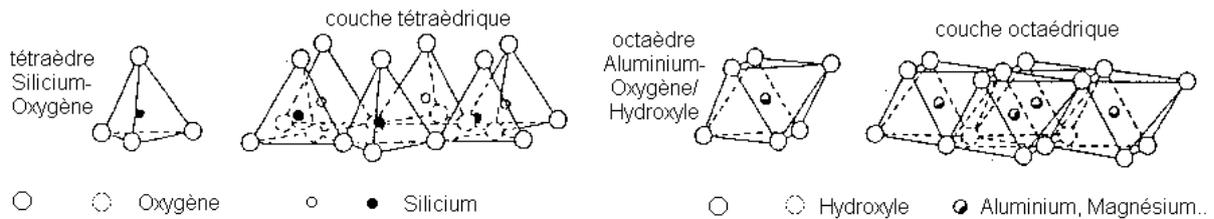


Fig3.2. structure des Argiles

La Montmorillonite

La montmorillonite fait partie de la famille des smectites c'est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en montmorillonite. La montmorillonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la montmorillonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La montmorillonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite plutôt de couleur gris vert, très pâle. Argile verte ou argile gonflante 50 à 60% de silice – très riche en minéraux et notamment en magnésium

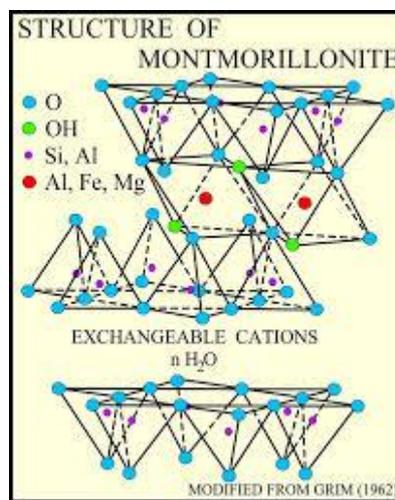


Fig 3.3. structure de la montmorillonite

Chapitre IV

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels de polluants contenus dans l'eau tels que des colorants. Comme mentionné auparavant, une description des différentes méthodes d'analyses utilisées seront présentées.

IV.1. Matériel et produits utilisés

IV.1.1. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes
- Thermomètre

IV.1.2. Appareillage

- a) Le spectrophotomètre d'absorption UV visible

Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

- Source lumineuse :

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié.

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm.

La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm.

Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte [24].

- Fentes :

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie (λ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

- Sélecteur de longueur d'onde :

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

- Cuvettes :

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée.

Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm [24].



Figure 4.1: L'appareil de spectrophotomètre UV-Visible

b) Spectrophotomètre infrarouge a transformée de Fourier

Le spectrophotomètre infrarouge a transformée de fourrier est utilisés pour L'analyse des matériaux afin d'identifier le plus possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux. Méthode non destructive, la spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption par échantillon des radiations électromagnétiques.

IV.1.3. Produit utilisés

- c) Hydroxyde de sodium (NaOH)(Riedel-de haen)
- d) Acide acétique glacial 99.8% (sigma Aldrich)
- e) Montmorillonite brute
- f) Chitosane

Le chitosane a été fourni par sigma Aldrich avec les caractéristiques suivantes :

Apparence	poudre de couleur beige
Degré de désacétylation	≥75%
Viscosité	20 – 300 cps

- Vert de malachite

IV.2. Méthodologie expérimentale

Dans le but de la valorisation des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention, une espèce de colorants a été testée. Cette étude repose sur la proposition d'un support naturel à base de chitosane et de montmorillonite. Ce dernier a été utilisé dans l'adsorption d'un colorant basique : le vert de malachite. Ceci a aussi permis d'examiner la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux.

IV.2.1. Préparation des adsorbants

a) Préparation de la solution de chitosane :

4g de chitosane en poudre sont dissouts dans 200ml d'une solution d'acide acétique (2%).La solution homogène obtenue est chauffée pendant 6h à la température de 60°C, puis mise sous agitation pendant 24 h. La solution préparée se présente sous forme d'un gel légèrement visqueux de couleur jaunâtre

b) Préparation de la solution de l'argile « montmorillonite » :

On disperse 2g de la montmorillonite dans 100ml d'eau distillée qu'on laisse sous agitation pendant 30min à une température de 60°C.

c) Préparation des membranes de chitosane /montmorillonite :

La solution de chitosane est divisée en 4 volumes égaux (25ml). A chacun de ces volumes est ajouté, respectivement, le volume 5, 10,15 et 20ml de la solution de la montmorillonite préparée précédemment, afin d'obtenir les pourcentages massiques en montmorillonite : 20, 40, 60 et 80%. Les mélanges obtenus sont chauffés pendant 6heures, puis mis sous agitation pendant 24h et enfin versés dans des boites de

Pétri. Ces dernières sont ensuite mises dans l'étuve à la température de 60°C, pendant 24 h, afin d'évaporer le solvant. A la fin, on obtient, dans chaque boîte de Pétri, une membrane CTS/MMT de pourcentage massique propre. (Fig.4.2)

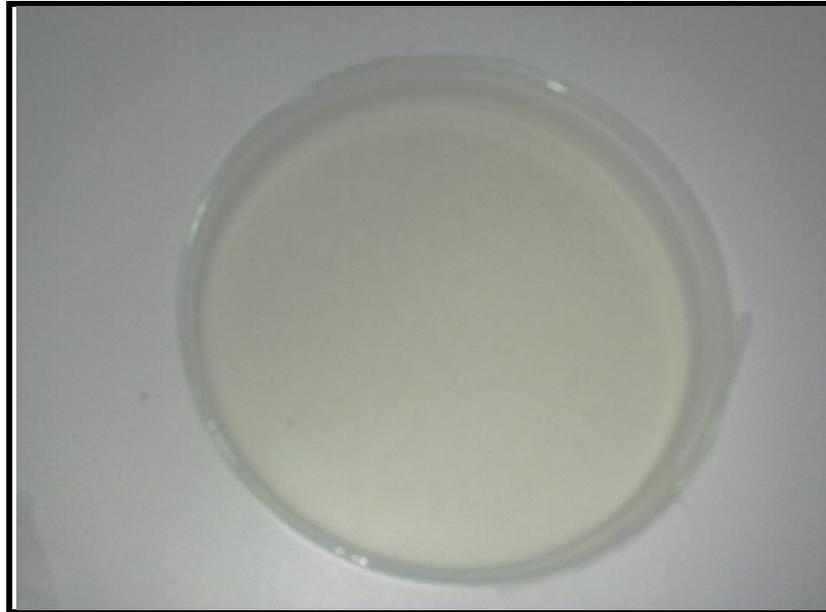


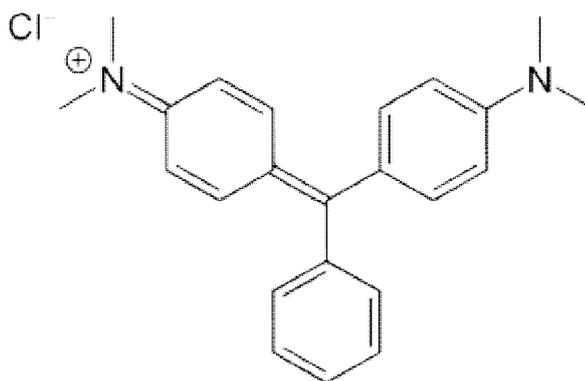
Figure 4.2. : Membrane de chitosane/montmorillonite (60%)

IV.2.2. Adsorption du colorant vert de malachite

a) structure

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Une caractéristique intéressante du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique) . Outre comme colorant, en tant que toxique à large spectre, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment)



Structure chimique du vert de malachite

b)Préparation de la solution mère du colorant « vert de la malachite »

On dissout 12.5mg du vert de malachite dans 250ml de l'eau distillée ; après une bonne agitation on obtient une solution homogène de couleur vert bleu.

c)Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}), a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de 50mg/L en colorant.

d)vérification de la loi de Beer-Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad 4.1$$

A: absorbance

I : Intensité du faisceau émergent (A)

I_0 : Intensité du faisceau incident (A)

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère (50mg/L).

e) Cinétiques d'adsorption du colorant vert de malachite

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant vert de malachite et les adsorbants, nous avons procédé comme suit : 30mg de membranes, de différents rapports massiques, sont mis en contact avec 25mL de la solution de colorant à 50mg/l, sous agitation (300 tours par minute)

Deux millilitres du surnageant sont récupérés périodiquement pendant 5h, dilué puis dosé par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde d'absorption maximale

f) Influence du pH :

Un volume de 25 ml de la solution de vert de malachite (50 mg/L) est mis en contact avec 30 mg d'adsorbant, sous agitation, pendant 5h. On fait varier le pH des solutions de colorant de 5 à 12 en utilisant une solution de soude NaOH (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M ou 0,1M).

g) Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption :

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant(40,50 et 80 mg/L). 30mg de membrane, sont mis en contact avec 25mL de la solution de colorant, sous agitation (300 tours par minute), pendant 5h.

Chapitre V

Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert de malachite comme polluant organique, sur les membranes chitosane-montmorillonite (CTS/MMT) comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides.

V.1. Caractérisation de composite montmorillonite-chitosane

V.1.1. Montmorillonite

Sur le spectre infrarouge (Fig.5.1), on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés provenant de la phase cristalline.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorptions caractéristiques regroupées dans le tableau 1:

Tableau 5.1: principales bandes d'absorption de la montmorillonite

Bande	$\nu(\text{cm})^{-1}$:OH	$\nu(\text{cm})^{-1}$:Si-O	$\nu(\text{cm})^{-1}$:Si-O- AL^{VI}	$\nu(\text{cm})^{-1}$: $AL^{VI} - OH$
Montmorillonite	3621, 1637	1000	680	909

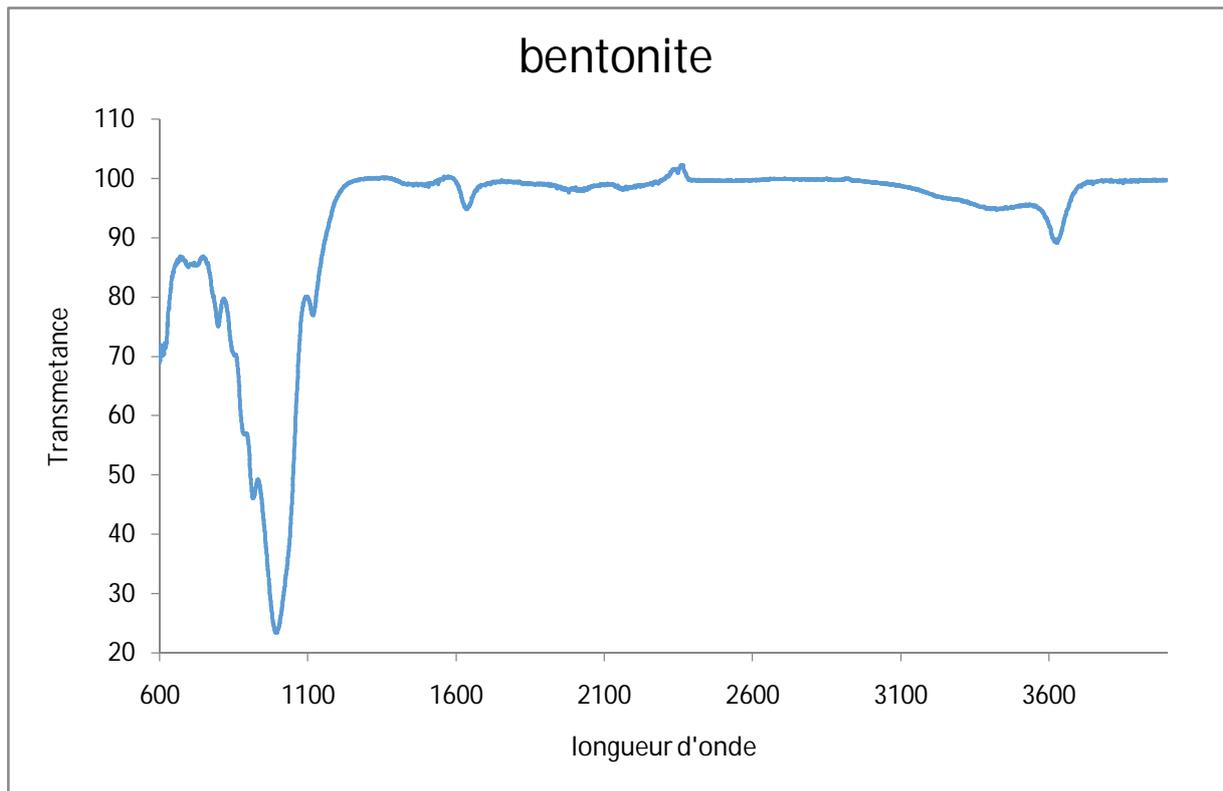


Fig 5.1 : spectre infrarouge de la bentonite ou la montmorillonite

1- Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH.

- Liaisons O–H

La bande moyenne qui est centrée à 1637 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense à 3621 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Ce dernier pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique, soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium soit à deux atomes d'aluminium (3621 cm^{-1}).

La bande à 2883 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

- Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée à 1000 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Généralement, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} dans les montmorillonites, Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- Liaisons $M^{VI}-OHM^{IV}$ = (Al, Mg, et Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations AlVI-OH sont visibles à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer le nombre d'onde dans un domaine allant de 815 à 915 cm^{-1} , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite qui présente un pic à 909 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure.

2- Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 790 et 680 cm^{-1} . Elles sont attribuées à la présence du quartz. La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1000 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

V.1.2.Chitosane

La figure 5.2 représente le spectre infrarouge du chitosane. L'attribution des principaux pics au chitosane est présentée sur le tableau 2:

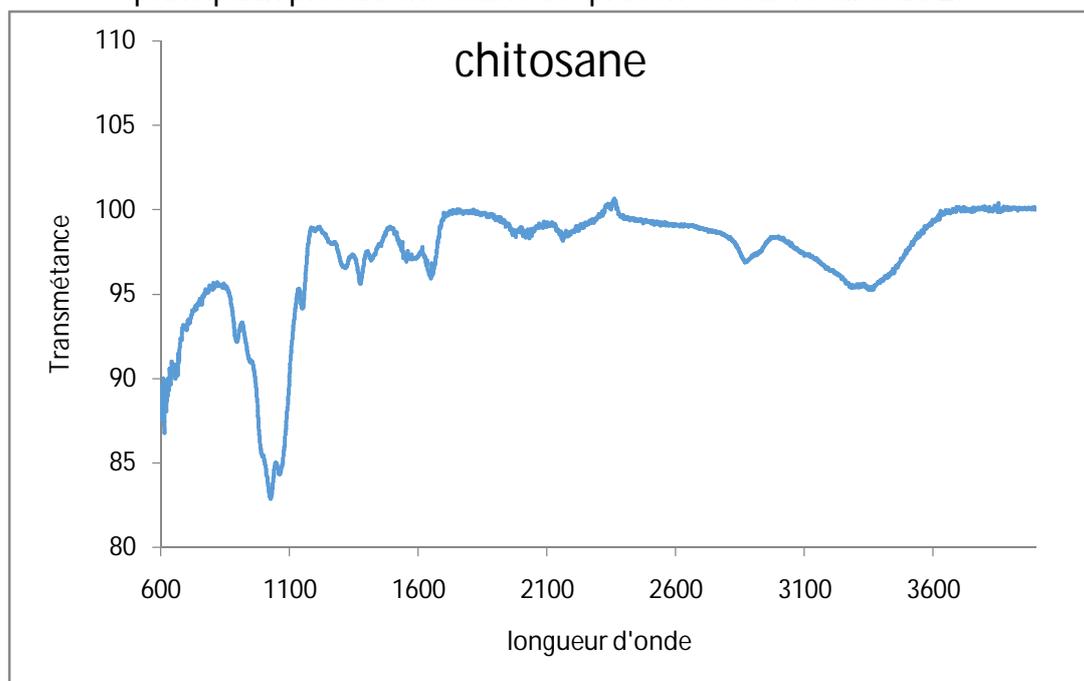


Fig 5.2 : spectre infrarouge du chitosane

Tableau 5.2: principales bandes d'absorption du chitosane

Bandes d'absorption en Infrarouge (cm^{-1})	Attribution
3356 et 3304	ν O-H et ν N-H
1028	ν C-O-H
2979 et 1425	ν C-H
1313	ν C-N
1639	Amide I ν C=O
1374	δ CH_2 et CH_3
1551	Amide II δ N-H

δ vibration de déformation, ν vibration de valence

V.1.3. Membrane de chitosane-montmorillonite 60%

Sur la figure 5.3 est présenté le spectre du composite chitosane/montmorillonite. On note la présence des bandes caractéristiques des deux constituants du composite de spectres.

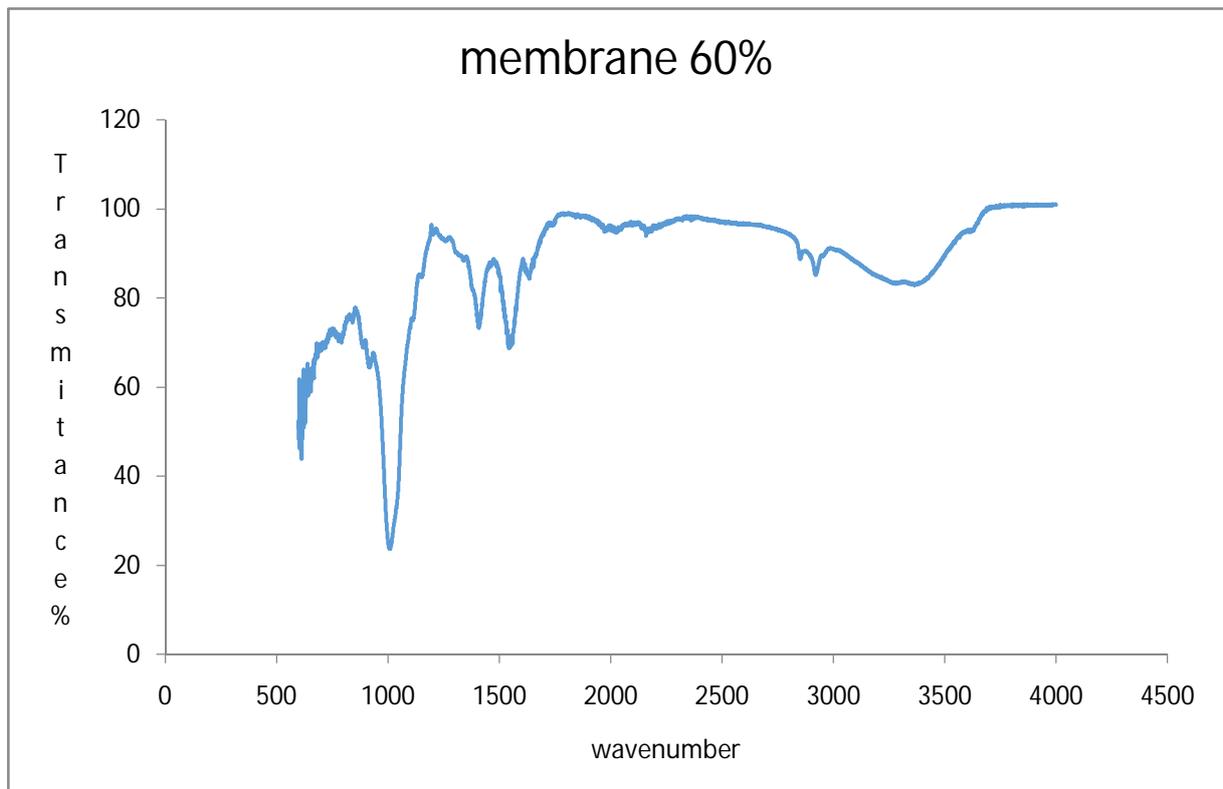


Fig5.3 : Spectre infrarouge du composite chitosane-montmorillonite de 60%

Les bandes de vibration de valence des liaisons Si-O apparaissent fondues avec celles des liaisons C-O-H du chitosane à 1010 cm^{-1} . La liaison C=O (amide I) est aussi présente avec un léger déplacement vers 1635 cm^{-1} . La bande de vibration de déformation qui apparaît sur le spectre à 1549 cm^{-1} est attribué à la présence des liaisons N-H (amide II)

La bande à 3615 cm^{-1} confirme la présence de vibration de valence des fonctions OH de la montmorillonite

La bande à 3361 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence des fonctions O-H et des fonctions N-H du chitosane.

A partir de la comparaison des deux spectres respectifs de la montmorillonite et du chitosane, on peut conclure que les particules de chitosane se sont bien fixées sur la montmorillonite.

Ceci est confirmé par la présence des bandes caractéristiques des deux constituants du composite (montmorillonite/chitosane).

V.2. Adsorption du colorant vert de malachite par les adsorbants

V.2. 1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Nous avons établi le spectre d'absorption représenté sur la figure 5.4.

Une concentration de 50mg/L en colorant a été choisie pour ce fait.

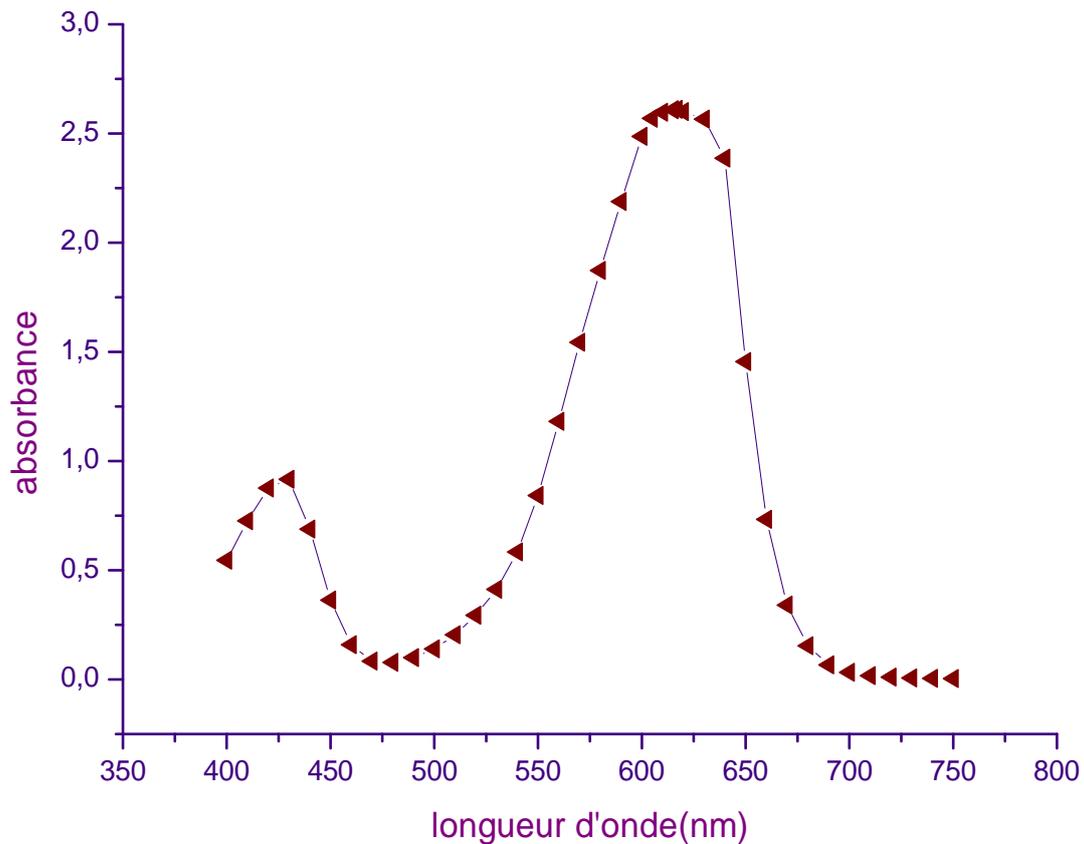


Figure 5.4: Spectre visible d'une solution de colorant

La figure montre que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$.

V.2.2. Vérification de la loi de Beer Lambert

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

Dans ce but, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons de solutions de colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (50mg/L).

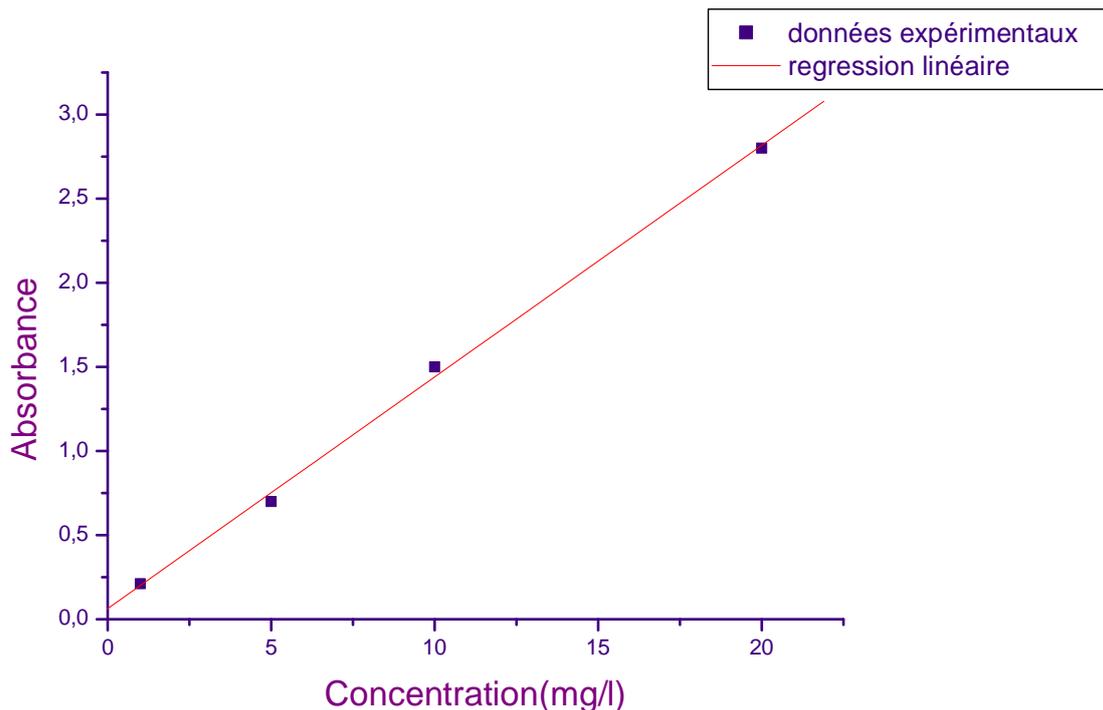


Figure 5.5: Courbe d'étalonnage de vert de malachite à $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine 0-20mg/L de concentration en colorant.

La courbe d'étalonnage établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A = \epsilon \cdot C \cdot l$ avec un coefficient de régression ($R^2 = 0.998$). La concentration en colorant C est exprimée en mg/L.

V.2.3. L'effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention du vert de malachite par membranes de chitosane-montmorillonite de différents rapports massiques.

La figure 5.6 représente la variation de la capacité d'adsorption q_t en fonction du temps de contact où la forme des courbes montrée est typique de celles de saturation, mais avec des vitesses d'adsorption de colorant assez importantes pendant les cinq premières minutes pour tous les supports, avant de diminuer tendant vers la saturation (palier d'équilibre).

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité de MMT dans la membrane. Il est intéressant de noter que la capacité d'adsorption maximale est en fait observée à 60 % en MMT (42 mg/g)

Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les espaces interfoliaires sont vacants donc facilement accessibles au colorant d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant [24].

A 80% en MMT, on observe une chute de la capacité d'adsorption à 12 mg/g. En littérature, il est rapporté que lorsque le pourcentage massique en MMT dépasse 50%, le système CTS/MMT ne pourrait pas former un composite stable [25].

Dans notre cas, le système CTS/MMT deviendrait instable au delà de 60%. Cette différence avec la littérature peut être due à la différence des caractéristiques du chitosane (masse molaire, viscosité, degré d'acétylation..) et de la montmorillonite (CEC) utilisés.

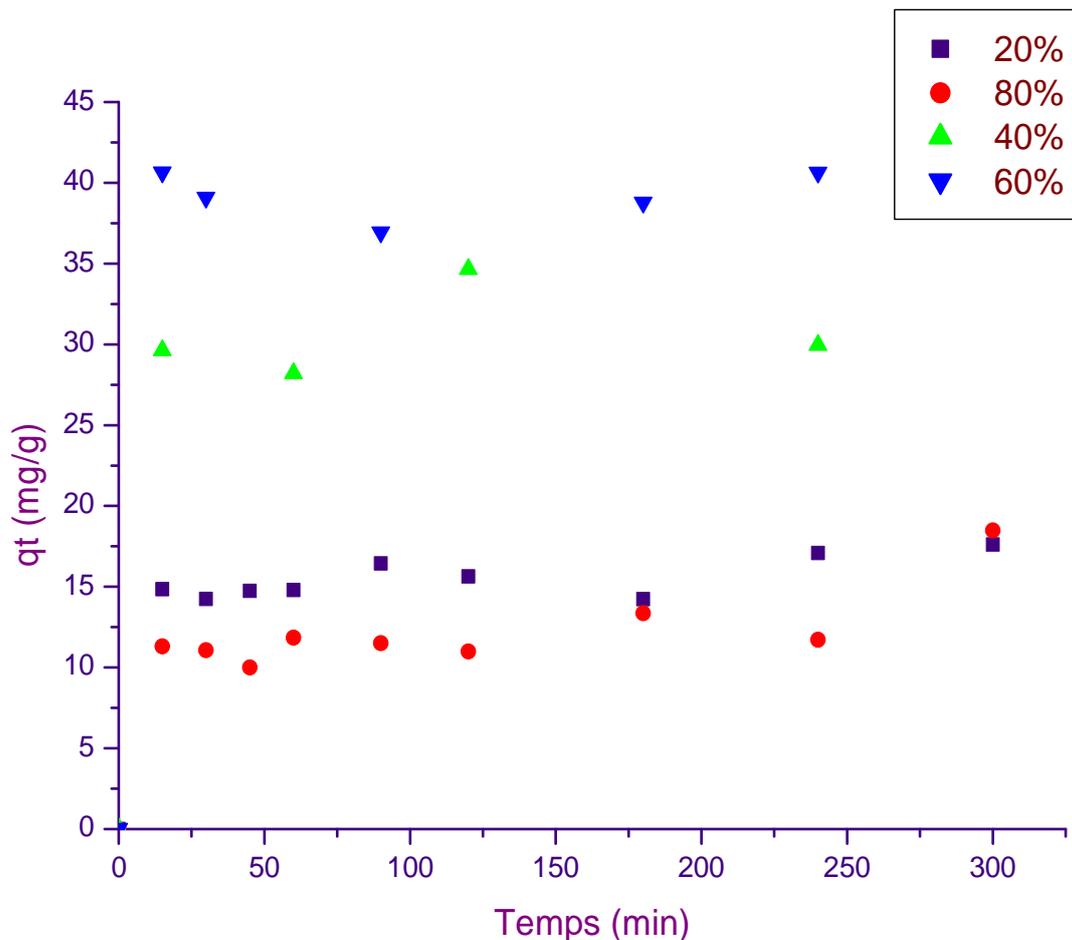


Figure 5.6: L'effet du temps de contact sur la rétention du vert de malachite (colorant) par membranes de rapport différents 20 ;40 ;60et 80%

V.2.4. L'influence du pH sur l'adsorption

Le pH à une influence remarquable sur le procédé d'élimination des colorants cationique dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH5 à pH9. Les quantités de colorant retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure 5.7). Les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 5 et 9, avec un pic de rétention vers pH9. Au-delà de cette valeur de pH, la solution commence à se décolorer, probablement à cause d'un changement

de structure de la molécule du colorant. Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions H^+ , du à la protonation des fonctions amines du chitosane. Cela a pour effet de diminuer l'interaction du colorant cationique avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Cependant, lorsque le pH atteint les valeurs basiques ($pH > 7$), les groupes amines du chitosane sont déprotonés. Dans ce cas, il ya interaction entre le cation du colorant et le doublet électronique de l'azote présent dans le groupe amine du chitosane, ce qui va favoriser l'adsorption du colorant par la membrane CTS/MMT.

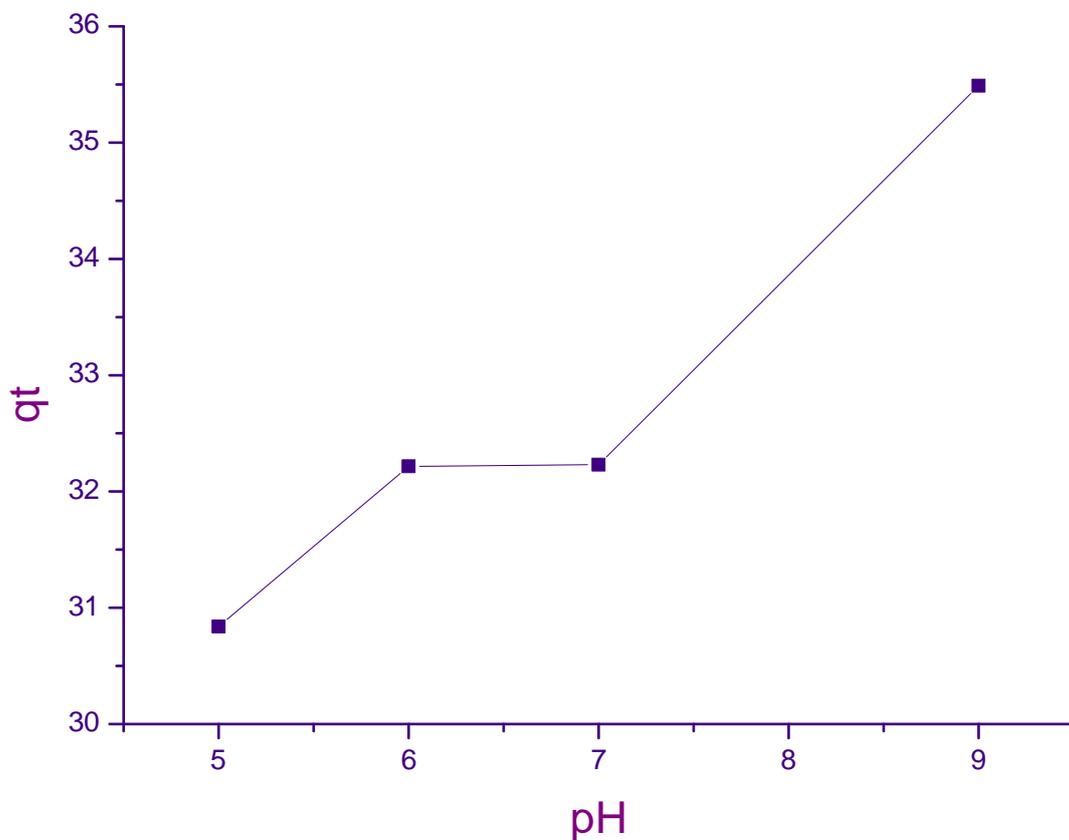


Figure 5.7: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption de colorant

Les résultats d'adsorption du vert de malachite sur les membranes obtenus dans ce travail montrent que l'élimination optimale est obtenue dans une gamme de pH 8-9.

V.2.5. L'effet de la concentration initiale du colorant

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet les valeurs suivantes : 40, 50, 80 mg/l ont été considérées.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.8) ci-dessous.

Ils montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant (50 mg/L) en diminuant légèrement au delà de cette concentration.

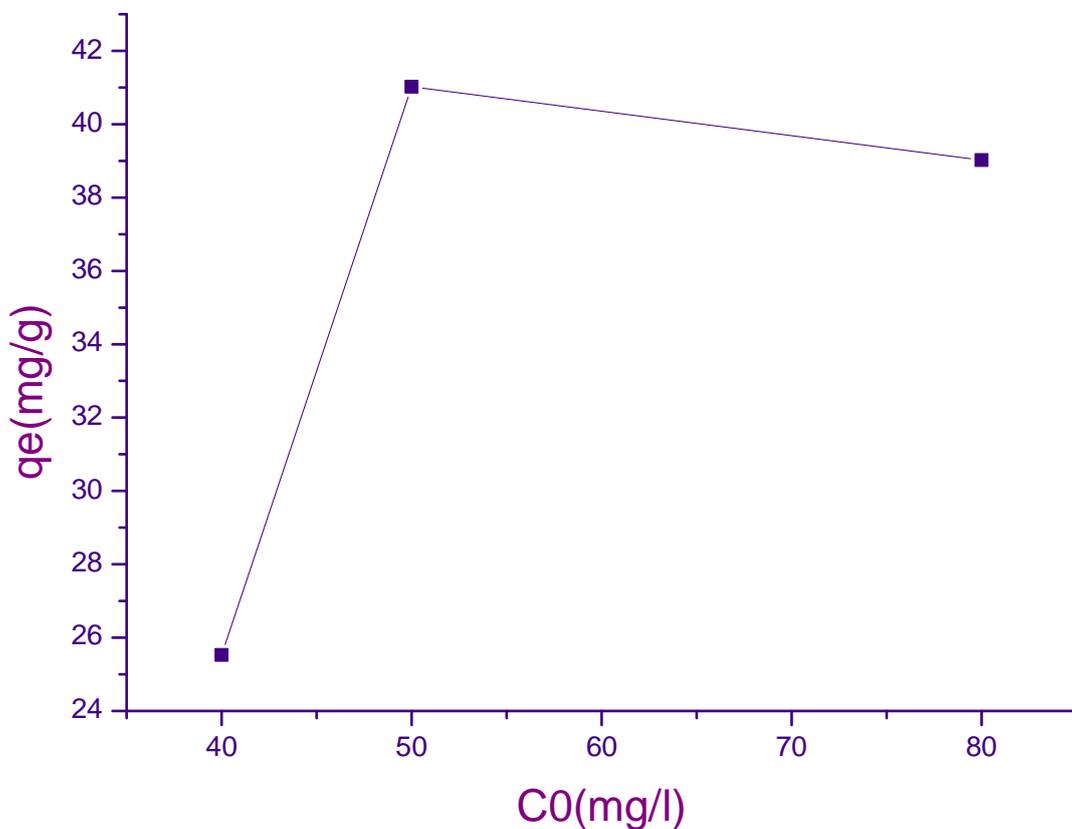


Figure 5.8: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de colorant

Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et donc tout le colorant peut être retenu par l'adsorbant. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité

de colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant, q_e est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité de colorant reste libre dans la solution, donnant un rendement faible [26].

En conséquence, il peut être conclu que l'adsorbant est plus efficace pour les eaux usées de moyennes concentrations en colorant, et le rendement de purification peut être augmenté en diluant les eaux usées contenant les fortes concentrations.

V.3. Les isothermes d'adsorption

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales $C_0 = 50$ mg/l et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption de colorant sur les membranes deux modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Freundlich, Langmuir

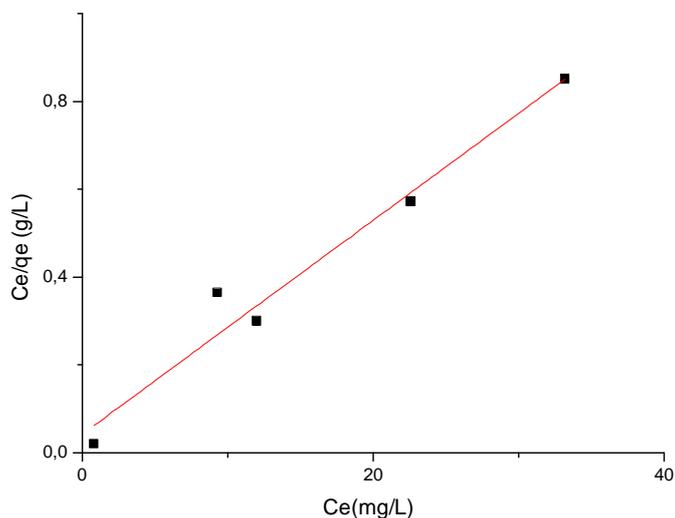


Figure 5.9: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir

D'après la représentation graphique de chaque isotherme (figure 5.9) et les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme de rétention du colorant est représenté par l'isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport à l'autre modèle. Donc et d'après la théorie de Langmuir, suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbant au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant où toutes les molécules ont la même énergie d'activation.

V.4. Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de deux modèles les plus courants discutés précédemment dans le chapitre 2. La cinétique du colorant a été étudiée pour quatre types de supports de rapport différents 20, 40, 60 et 80% pour une concentration de 50 mg/l.

V.4.1 Modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

D'après la figure (5.10), il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du vert de malachite et ce pour les quatre supports de différents rapports massiques étudiés.

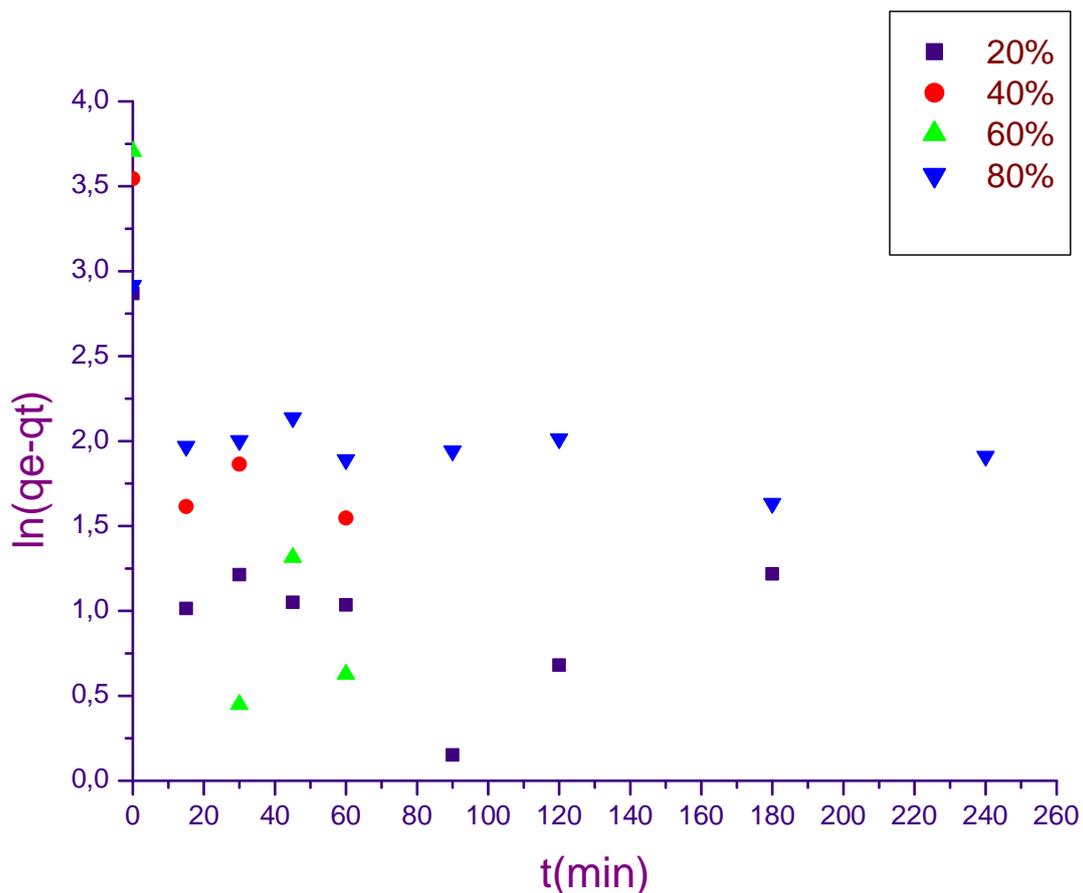


Figure 5.10: Linéarisation de la cinétique de rétention du vert de malachite par les quatre supports de rapport différents chitosane-montmorillonite du premier ordre

a) Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre et sa forme linéaire (chapitre II).

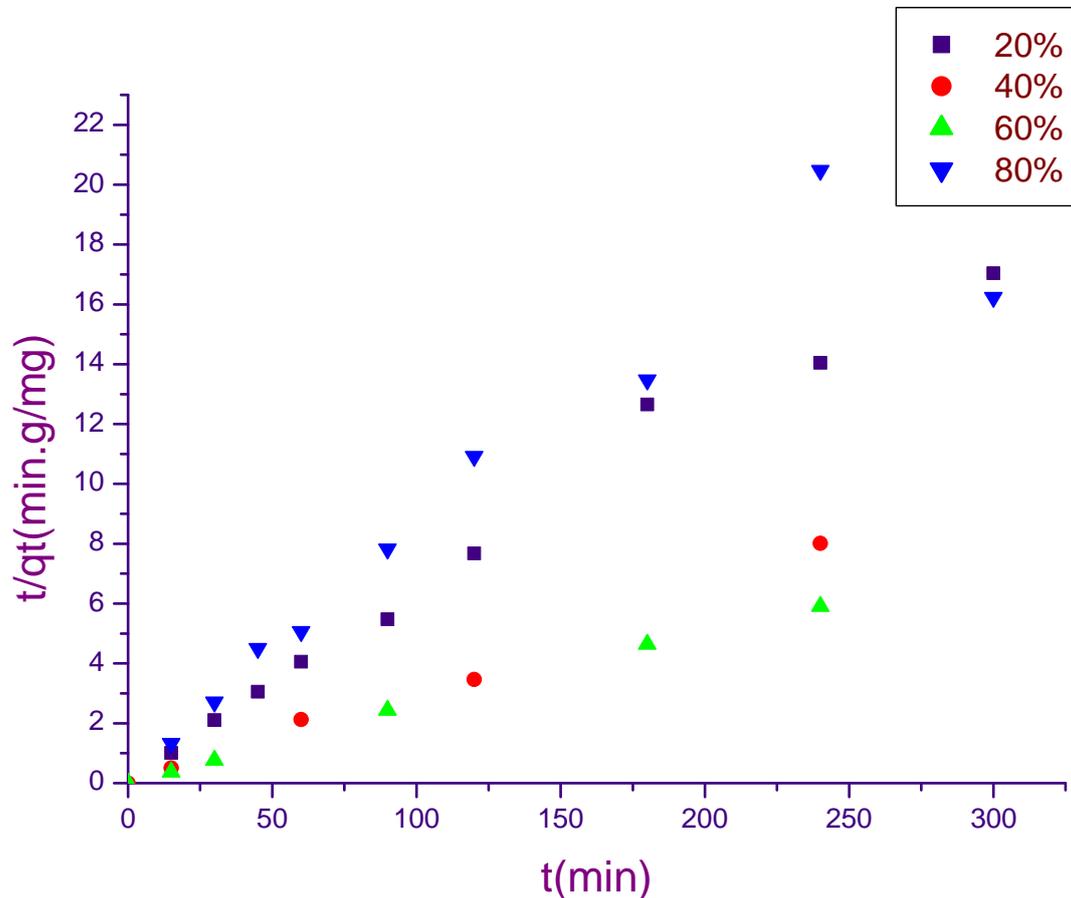


Figure 5.11: Linéarisation de la cinétique de rétention du vert de malachite du deuxième ordre

La figure (5.11) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre.

D'après les données de régression linéaire des différents modèles et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que les cinétiques de rétention du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du premier ordre modèles.

Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration du colorant sur la surface des adsorbants en conformité avec une nature d'une chimisorption [27].

Conclusion générale

Dans le but de porter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la rétention d'un colorant, le vert de malachite, par des membranes élaborées à partir du chitosane et de la montmorillonite.

La première partie consiste à préparer des membranes chitosane/montmorillonite avec des pourcentages massiques différents en montmorillonite (20,40, 60 et 80%), puis caractérisées par FTIR.

La deuxième partie a mis l'accent sur l'étude de l'influence de certains paramètres (temps de contact, pourcentage massique de montmorillonite dans la membrane, pH, concentration initiale du colorant)

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact.
- La capacité d'adsorption de la membrane CTS/MMT (60%) est de 42 mg/g correspondant à un taux d'adsorption de 99%
- L'étude de l'influence du pH a donné comme résultat un pH optimal de 8-9, à température ambiante.
- L'effet de la concentration initiale a eu une influence positive sur la de rétention du vert de malachite.
- L'isotherme de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption
- Les cinétiques de rétention du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du modèle de premier ordre

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants, encourageants et originaux, notamment qu'ils mettent l'accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ben Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, K. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495. (2009a)
- [2] Pagga, U. et D. Brown. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 479-491. (1986)
- [3] Capon M., V. Courilleu Et C. Valtte. Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4. (1999)
- [4] Christie R. *Colour chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. (2001).
- [5] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
- [6] Abdelhalim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F., "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials", *Water Research*, vol. 37, pp. 1678-1683 (2003).
- [7] Jean-Marc Berland et Catherine Juery, « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre (2002).
- [8] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », *Bioresource Technology*, vol. 77, pp. 247-255 (2001).
- [9] Chua T. G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y., "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", *Desalination*, vol. 175, pp. 305-316 (2005).
- [10] Gupta V. K., Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342 (2009).
- [11] Syna N., Valix M., "Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties bagasse", *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 421-427 (2003).

- [12] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique –Étude cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).
- [13] Esteban Remon, Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de biodépollution, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences et techniques, Université JEAN MONNET, (2006).
- [14] Blanchard C., « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués ». Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. (2000).
- [15] C. Delmas-Gadras, Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment endomaine routier, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour (2000).
- [16] L. Fevrier, Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvioglacière carbonaté Approche en colonnes de laboratoire, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2001).
- [17] L. Marcos, Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes (2001).
- [18] F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2008).
- [19] Giles C.H., Smith D., Huitson A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, 755–765 (1974).
- [20] Hinz C., Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 225-243 (2001).
- [21] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., "Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement", - *Applied Geochemistry*, 22, 249-275 (2007).
- [22] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y., "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads", *Dyes and Pigments*, vol. 60, pp. 69-84 (2004).

- [23] Crini G., "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1061-1085 (2006).
- [24] Joel Graindorge, Eic Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, (2007).
- [25] R. Salghi, « Cours d'analyse physico-chimique des denrées alimentaires », GPEE, ensa, Maroc. S. Kittinaovarat, P. Kansomwan, N. Jiratumnukul, Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 87–91.
- [26] Bo Zhu, Tongxiang Fan, Di Zhang, « Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw », *Journal of Hazardous Materials* 153, 300–308 (2008).
- [27] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, "Adsorption of acid dye onto organobentonite », *J. Hazard. Mater.*, 128, 138-144 (2006).

Abstract

The synthesis, characterization and environmental application of chitosan/montmorillonite membrane for adsorption malachite green were investigated. Chitosan/montmorillonite membranes were synthesized in different ratios, containing 20–80% of montmorillonite (MMT) in membrane. These membranes were characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption kinetics were investigated using three different concentrations of malachite green dye (40, 50 and 80 mg/L). The adsorption capacity increases with increasing amount of MMT in membranes. These membranes show the highest adsorption capacity when the initial dye concentration was 50 mg/L. The results show that the optimum condition for adsorption of malachite green is pH 9. A comparison of kinetic models was evaluated for the pseudo-first and pseudo-second order. The experimental data were fitted to the pseudo-second order kinetic model. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were applied to experimental equilibrium data at different concentration of dye solution. The results indicated the competency of chitosan/MMT membranes adsorbent for malachite green adsorption.

Résumé

La synthèse, la caractérisation et l'application environnementale de membranes de chitosane/montmorillonite pour l'adsorption du vert de malachite ont été étudiés. Les membranes de chitosane/montmorillonite contenant 20 – 80 % de montmorillonite (MMT), ont été préparées. Ces membranes ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La cinétique d'adsorption a été étudiée à l'aide de trois concentrations différentes du colorant vert de malachite (40, 50 et 80 mg/L). La capacité d'adsorption augmente avec la quantité de MMT dans les membranes. La capacité d'adsorption maximale est atteinte lorsque la concentration initiale de colorant est de 50 mg/L. Les résultats montrent que la condition optimale pour l'adsorption de vert de malachite est à pH 9. La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été appliquées aux données expérimentales à l'équilibre pour différentes concentrations du colorant. Les résultats indiquent que les membranes de chitosane/MMT montrent une très bonne efficacité pour l'adsorption de vert de malachite.