



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de L'environnement

Par :

Mr BOUCHAOUR Sidi Mohammed
Mlle BENDIMERAD Fadela Amina

Sur le thème

Adsorption d'un colorant textile par le chitosane brut et modifié.

Soutenu publiquement le 08 Juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem
Mme LANSARI Imane
Mr GUENFOUD Fouad
Mr GUENFOUD Fouad

Professeur
MAB
Professeur
MCA

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrante
Examinateur
Examinateur

Dédicaces

C'est à tous ceux qui m'ont soutenu et accompagné tout au long de la concrétisation de mon projet de fin d'études à l'université que je dédie ce travail.

A Ma Tendre Mère **Amina**, dont l'amour inconditionnel, le soutien indéfectible et les innombrables sacrifices ont été les piliers de ma réussite. Maman, De nombreuses phrases, aussi expressives soient-elles, ne sauraient suffire à exprimer mon amour et mon affection profonds pour toi. C'est grâce à ta foi inébranlable en moi et à tes encouragements constants que j'ai pu surmonter les défis et persévérer dans mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance. Puisse Dieu le tout puissant te préserver et t'accorder santé, bonheur et longue vie.

A Mon Cher Père **Abdeldjelil**, L'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous ne peuvent être exprimés par aucune dédicace. Les efforts déployés jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être ne sont comparables à rien au monde. Ce travail résulte de tes efforts pour mon éducation et ma formation tout au long de ces années. Puisse Dieu le tout puissant te préserver et t'accorder santé, bonheur et longue vie.

A Mes Chères Sœurs **Zineb & Houria**, dont l'amour, le soutien et les encouragements ont été une source constante de motivation. Merci pour votre présence et votre inconditionnel soutien tout au long de ce parcours.

A Mon Cher Frère **Anes**, dont le soutien et l'encouragement m'ont été d'une aide précieuse. Ta présence à mes côtés a toujours été une source de force et de motivation. Merci pour votre présence et votre soutien tout au long de ce parcours.

A Mon Binome **Amina**, dont la collaboration, le soutien et l'engagement ont été essentiels à la réussite de ce projet. Travailler avec toi a été une expérience enrichissante et inspirante. Merci pour ta camaraderie, ta perspicacité et ta confiance. Ce travail est le fruit de notre partenariat et de notre complicité.

A Mes Chers Amis **Nadir, Youcef, Islam, Abdelali, Oussama, Wahid, Nabil & Anas** dont le soutien, l'encouragement et la camaraderie ont été une source de réconfort et de motivation tout au long de ce parcours. Merci pour vos conseils, vos rires et votre amitié précieuse. Ce travail est dédié à notre lien indéfectible.

A La Famille du Club Scientifique « **le ChemClub Tlemcen** »

MOHAMMED

À mes très chers parents **Hadj-Ahmed** et **Fawzia**. Aucune dédicace ne saurait exprimer pleinement l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que je vous porte. Père, malgré les longues journées de travail, tu n'as jamais failli à ton rôle de père aimant et attentionné, veillant sans relâche sur mon éducation et mon bien-être. Mère, en plus de ton travail très fatigant, tu trouvais encore la force de prendre soin de notre famille avec amour et patience, tu as été la source inépuisable de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a cessé de m'encourager et de me guider sur le bon chemin. Ce travail est le résultat des sacrifices que vous avez faits pour mon éducation et ma formation au fil des années. Je vous dédie ce succès avec une gratitude immense, reconnaissante votre affection, votre soutien et votre volonté de me voir heureuse.

À ma très chère petite sœur **Meriem**, mon petit rayon de soleil. Dès notre plus tendre enfance, tu as été bien plus qu'une sœur, tu as été ma meilleure amie, ma complice dans les moments de joie comme de peine. Tu as célébré mes succès avec autant de fierté que s'ils étaient les tiens, Aujourd'hui, cet accomplissement est aussi le tien, car sans ton amour inconditionnel et tes encouragements inestimables, je n'aurais pu y arriver.

À mon cher frère **Youcef** et sa merveilleuse épouse **Yasmine**. Que ce soit dans les moments de joie ou de peine, vous étiez toujours là, à mes côtés, prêts à m'épauler et à me reconforter, votre porte était grande ouverte. Peu importe l'heure du jour ou de la nuit, vous répondiez présents avec un dévouement et une générosité sans failles. Votre écoute attentive et vos mots emplis de sagesse étaient un baume apaisant mes tourments, tandis que vos encouragements me motivaient à donner le meilleur de moi-même.

À mes chers frères **Abderahmane** et **Anes**, leurs merveilleuses épouses **Hasna** et **Wissam**, ma nièce **Ranime** et mon neveu **Sami**, partis au loin pour concrétiser leurs rêves. Votre absence a laissé un vide immense dans mon cœur, mais elle a aussi été la source d'une immense fierté. En quittant l'Algérie pour poursuivre vos aspirations, vous avez fait preuve d'un courage et d'une détermination admirables. Malgré la distance qui nous sépare, vous êtes restés des piliers inébranlables dans ma vie.

À mon binôme **Sidi-Mohammed**, dont la collaboration, le soutien et le dévouement ont été cruciaux pour la réalisation de ce projet. Ce travail est le résultat de notre association fructueuse et de notre excellente synergie.

À mes précieuses amies **Lamia**, **Hadjer**, **Assia**, **Souhila**, **Nour-El-Houda** et **Kawther**. Vous avez été bien plus que de simples amies, vous avez été des confidentes inestimables tout au long de ce parcours semé d'embûches. Notre amitié solide a été une source inépuisable de force et de réconfort.

A mes ami(e)s du club scientifique « le Chem Club Tlemcen».

A toute la promotion Chimie de l'Environnement.

A tous ceux et celles qui sont chers à mon cœur, que ce travail puisse vous rendre fiers de moi.

AMINA

Remerciements

En tout premier lieu, Nous voulons exprimer notre profonde gratitude à **Dieu** pour sa guidance et son soutien tout au long de notre parcours.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen.

Nous tenons à exprimer notre plus profonde gratitude envers **Mr BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'université de Tlemcen et directeur du laboratoire Chimie Inorganique et Environnement, ainsi que pour son aide, ses conseils et ses encouragements. Et aussi pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à celle qui a dirigé ce travail, **Mme LANSARI Imane**. Maitre de conférences à l'université de Tlemcen. Pour son soutien constant, ses conseils éclairés et son dévouement tout au long de la réalisation de ce mémoire. Son expertise et sa disponibilité ont été des atouts précieux qui ont grandement contribué à notre progression académique et à la qualité de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers **Mr MAKHOUKHI Benamar** Professeur à l'université de Tlemcen et **Mr GUENFOUD Fouad** Maitre de conférences à l'université de Tlemcen. Pour avoir accepté de consacrer leur temps et d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également à **Mr BOUZIANI Mohammed** et **Mme GUETTAIA Djaila** pour leur disponibilité et leur aide tout au long de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous **nos professeurs** pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

On remercie tous ceux qui nous ont aidés de près et de loin durant toutes nos années d'études.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	3
Partie I : Les colorants	3
I.1.Historique :	3
I.2.Définition :	3
I.3.Classification des colorants :	4
I.3.1. Classification chimique :	5
I.3.2.Classification tinctoriale :	7
I.4.Toxicité :	11
I.5.Législation :.....	12
Partie II : le Chitosane	13
II.1. Définition du Chitosane :	13
II.2. Source de la chitosane :.....	13
II.3. Structure du chitosane :.....	14
II.4. Propriétés du chitosane :.....	14
II.4.1. Propriétés physico-chimiques :	15
II.4.1.1. Solubilité :.....	15
II.4.1.2. Viscosité :.....	15
II.4.1.3. Poids moléculaire (PM) :.....	15
II.4.1.4. Degré de Désacétylation (DD)	16
II.5. Applications générales du Chitosane :.....	16
Partie III : L'Adsorption	18
III.1. Définition :	18
III.2.Types d'adsorptions :	18
III.2.1. Adsorption physique ou physisorption :.....	18
III.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption :.....	18
III.2.3. Différences entre physisorption et chimisorption :	19
III.3. Mécanisme d'adsorption :	19
III.4. Facteurs Influençant l'adsorption :	20
III.5. Cinétique d'adsorption :.....	21
III.6. Thermodynamique d'adsorption :.....	22
III.7. isothermes d'adsorption :.....	23
III.7.1.Types d'isothermes :	23

III.7.2. Modélisation de l'isotherme:	24
III.7.2.1. Modèle de Langmuir :	25
III.7.2.2. Modèle de Freundlich :	25
Chapitre II : MATERIELS ET METHODES	27
II.1. Introduction :	26
II.3. Colorant utilisé :	26
II.4. Produits utilisés :	26
II.5. Préparation du chitosane traité :	27
II.7. Test en Batch :	27
II.7.1. Introduction :	27
II.7.2. Préparation des solutions :	27
II.7.3. Cinétique d'adsorption :	27
II.8. Techniques expérimentales :	28
II.8.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) :	28
II.8.2. Diffraction des rayons X :	28
II.8.3. Microscopie électronique à balayage :	29
II.8.4. pH point zéro charge (pHpzc):	30
II.8.5. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :	30
Chapitre III : CARACTERISATION DES MATERIAUX	26
III.1. Introduction :	32
III.2. Analyse par Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF):	32
III.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :	33
III.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :	34
III.5. pH point zéro charge (pHpzc) :	35
III.6. Détermination de la longueur d'onde maximale de Vert Acide 4G :	36
Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION	37
IV. 1. Introduction :	37
IV. 3. Validation des modèles cinétiques :	38
IV.3.1. Détermination des constantes de vitesses	39
IV.3.2. Modèle d'Elovich	41
IV. 3. Effet de la concentration initial du colorant sur l'adsorption :	43
IV. 4. Modélisation des isothermes d'adsorptions :	44
IV.5. Effet de la température :	47
IV.6. Effet de pH :	48
IV.7. Effet de la vitesse d'agitation :	49
CONCLUSION GENERALE	51
REFERENCES	52

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1: LES PRINCIPAUX GROUPES CHROMOPHORES ET AUXOCHROMES [8-10].	4
TABLEAU 2: LES DIFFERENTS TYPES DE COLORANTS SELON LEUR STRUCTURE PRINCIPALE.	5
TABLEAU 3: LES TYPES DE COLORANTS SELON LEURS MODES D'APPLICATION.	7
TABLEAU 4: LES DANGERS DES COLORANTS [4, 31-35].	11
TABLEAU 5: TOLERANCE A CERTAINES VALEURS LIMITEES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES DE L'INDUSTRIE TEXTILE [35].	12
TABLEAU 6: LES APPLICATIONS DU CHITOSANE.	17
TABLEAU 7: DIFFERENCES ENTRE PHYSISORPTION ET CHIMISORPTION [53].	19
TABLEAU 8: PROPRIETES DES PRODUITS EMPLOYES.	26
TABLEAU 9: PRINCIPALES BANDES DES SPECTRES IRTF DU CHITOSANE BRUT ET MODIFIE [68, 69].	33
TABLEAU 10: RESULTATS DE L'ANALYSE DE DRX DES ADSORBANTS ETUDIES.	34
TABLEAU 11: VALEURS DES QUANTITES DU COLORANT FIXEES A L'EQUILIBRE PAR LE CHITOSANE BRUT ET MODIFIE EN MG/G.	38
TABLEAU 12: PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE DE LAGERGREN D'ADSORPTION DE VA4G SUR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	41
TABLEAU 13: COMPARAISON DE LA QUANTITE ABSORBEE DU COLORANT ETUDIE A L'EQUILIBRE PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE ENTRE L'EXPERIENCE ET LES MODELES UTILISES.	41
TABLEAU 14: PARAMETRES CINETIQUES DU MODELE D'ELOVICH D'ADSORPTION DE VA4G SUR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	43
TABLEAU 15: CONSTANTES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	46

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: SOURCES DE CHITINE ET DE CHITOSANE[42].	14
FIGURE 2: STRUCTURE CHIMIQUE DU CHITOSANE[39].	14
FIGURE 3: MECANISME DU TRANSPORT DE L'ADSORBAT AU SEIN D'UN GRAIN[53].	20
FIGURE 4: FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION [47].	20
FIGURE 5: CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.	24
FIGURE 6: FORMULE CHIMIQUE DU VERT ACIDE 4G.	26
FIGURE 7: SPECTRES IRTF DU CHITOSANE.	32
FIGURE 8: SPECTRES IRTF DU CHITOSANE MODIFIE.	33
FIGURE 9: SPECTRE DRX DU CHITOSANE.	33
FIGURE 10: SPECTRE DRX DU CHITOSANE MODIFIE.	33
FIGURE 11: MICROSCOPIE DU CHITOSANE (A-C) ET DU CHITOSANE MODIFIE AVEC FE (D-F).	35
FIGURE 12: COURBE CARACTERISTIQUE DES ELEMENTS PRESENTS A LA SURFACE DU CHITOSANE.	35
FIGURE 13: COURBE CARACTERISTIQUE DES ELEMENTS PRESENTS A LA SURFACE DU CHITOSANE MODIFIE.	35
FIGURE 14: LE pH _{PZC} DU CHITOSANE BRUT ET MODIFIE AVEC LE FER.	36
FIGURE 15: COURBE D'ETALONNAGE DU VERT ACIDE 4G.	36
FIGURE 16: CINETIQUES D'ADSORPTION DU COLORANT VA4G SUR LE CHITOSANE BRUT ET MODIFIE.	37
FIGURE 17: DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DU PREMIER ORDRE D'ADSORPTION DU VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	39
FIGURE 18: DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DU PSEUDO SECOND ORDRE D'ADSORPTION DU VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	40
FIGURE 19: DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DU SECOND ORDRE D'ADSORPTION DU VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	40
FIGURE 20: MODELE CINETIQUE D'ELOVICH D'ADSORPTION DE VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	42
FIGURE 21: EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR L'ADSORPTION DU VERT ACIDE 4G SUR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	44
FIGURE 22 : MODELISATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE FRENDLICH DU VA4G SUR LE CHITOSANE.	45
FIGURE 23 : MODELISATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE FRENDLICH DU VA4G SUR LE CHITOSANE MODIFIE.	45
FIGURE 24: MODELISATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR DU VA4G SUR LE CHITOSANE.	46
FIGURE 25: MODELISATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR DU VA4G SUR LE CHITOSANE MODIFIE.	46
FIGURE 26: EFFET DE TEMPERATURE SUR LES CINETIQUES D'ADSORPTION DU COLORANT VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	47
FIGURE 28: EFFET DU PH INITIAL SUR L'ADSORPTION DU VA4G SUR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.	48

FIGURE 29: EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LES CINETIQUES D'ADSORPTION ACIDE
VA4G PAR LE CHITOSANE ET LE CHITOSANE MODIFIE.49

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément primordial, Une ressource essentielle à la vie au maintien de toute forme de vie sur Terre, tout comme l'air que nous respirons. C'est pourquoi la qualité de cette précieuse ressource a toujours été considérée comme un élément clé pour préserver notre bien-être et celui des écosystèmes. Aujourd'hui elle est menacée par la pollution due à l'industrialisation et aux activités humaines. Cette contamination compromet la qualité de cette ressource essentielle, mettant en péril notre bien-être et celui des écosystèmes. Les conséquences sont désastreuses, affectant la disponibilité d'eau potable et exposant les êtres vivants à diverses maladies hydriques. Ainsi, la préservation de l'eau devient une priorité pour garantir la santé et la durabilité de notre planète.

L'industrie textile est largement reconnue comme l'une des principales sources de pollution mondiale, générant des rejets dépassant les cent millions de mètres cubes par an. Cette industrie utilise des colorants pour teindre les fibres et nécessite d'importantes quantités d'eau et de substances chimiques pour la manipulation des textiles. Selon la Banque mondiale, entre 17% et 20% de la pollution des eaux industrielles provient spécifiquement du processus de teinture et de finition des tissus. Les colorants utilisés dans ces procédés présentent un risque pour la santé et l'environnement en raison de leur toxicité cancérigène et de leur faible biodégradabilité, résultant de leurs structures complexes [1].

Face à la problématique environnementale posée par les rejets des polluants de l'industrie textile, la nécessité de trouver des solutions adéquates s'est rapidement imposée. Cette situation a favorisé et incité à améliorer les méthodes de dépollution déjà en place ainsi que la création de nouvelles méthodes innovants. L'objectif est de permettre aux industriels de respecter les standards internationaux de rejet, devenues de plus en plus strictes au fil des années. Parmi les méthodes explorées, on retrouve notamment la dégradation biologique des polluants par des micro-organismes, la séparation par membranes filtrantes, l'adsorption sur des matériaux poreux, les procédés d'oxydation avancée, ou encore la précipitation chimique et électrochimique des contaminants. Le défi consiste à mettre au point des solutions à la fois efficaces, pérennes et économiquement viables pour assainir durablement les rejets industriels.

Le recours à des adsorbants naturels pour l'élimination des polluants reste une option économique et sanitaire viable, offrant plusieurs avantages, notamment une manipulation facile, une consommation énergétique réduite et un rendement élevé [2].

Dans cette situation, cette étude a été axée sur l'emploi de matériaux naturels qui sont le chitosane commercial et le chitosane modifié par le Fer dans l'adsorption d'un colorant textile (le Vert Acide 4G).

Pour traiter ce sujet de manière adéquate, ce manuscrit actuel a été organisé en quatre chapitres:

- Le chapitre initial présente une synthèse bibliographique qui offre une perspective globale sur le chitosane, les colorants et le processus d'adsorption.
- Dans le chapitre suivant, on présente les techniques expérimentales utilisées pour analyser et caractériser physico-chimiques les matériaux utilisés, ainsi que les protocoles utilisés pour les préparer.
- Le chapitre trois traite de la description physico-chimique des matériaux utilisés selon les différentes méthodes, ainsi que de la détermination spectroscopique du colorant utilisé.
- Le chapitre final regroupe les résultats et les débats concernant l'utilisation des méthodes de dépollution pour éliminer le colorant vert acide 4G par adsorption sur le chitosane commercial et le chitosane modifié.

La conclusion générale de ce travail a mis en évidence les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIE

Partie I : Les colorants

I.1. Historique :

Au XIXe siècle, l'obtention de couleurs était restreinte aux sources naturelles. Les premiers colorants connus, utilisés dans des sites emblématiques tels que Lascaux (France) et Altamira (Espagne) pendant le Magdalénien, étaient des pigments minéraux extraits des « terres colorées », comprenant les oxydes de fer pour les nuances jaunes, ocres et rouges, ainsi que les oxydes de manganèse pour les teintes brunes. À partir de 1500 avant notre ère, les Égyptiens ont élargi la palette de teintures en utilisant des colorants d'origine végétale comme le safran pour le jaune, le pastel pour le bleu et la garance pour le rouge. Par la suite, la majorité des colorants étaient d'origine végétale, extraits de plantes, d'arbres, de lichens, ou d'origine animale, provenant d'insectes tels que le kermès ou de mollusques tels que la pourpre [3] .

En 1856, un tournant majeur s'est produit avec la découverte fortuite par William Henry Perkin du premier colorant synthétique, la mauvéine. Cette avancée a ouvert la voie à la recherche et à la fabrication de nombreuses familles de colorants synthétiques, marquant le début de l'industrie des colorants synthétiques et mettant fin à la dépendance exclusive des sources naturelles pour la création de couleurs [3, 4].

I.2. Définition :

Un colorant, qu'il soit d'origine naturelle ou synthétique, représente une substance chimique qui confère une teinte spécifique à un matériau ou à une surface [5]. Cette coloration découle du processus complexe d'absorption ou de réflexion de la lumière blanche par une molécule colorante à une longueur d'onde particulière [4]. La détermination de la couleur résulte principalement de la proportion de lumière non absorbée par le colorant mais réfléchi [6]. Ces agents colorants comprennent des chromophores et des auxochromes [7], où les premiers, issus de groupes aromatiques, sont responsables de l'absorption sélective d'énergie, tandis que les seconds participent activement à ce processus.

Les chromophores, groupes d'atomes dérivés de structures aromatiques contenant des doublets électroniques libres ou des complexes de métaux de transition [4], jouent un rôle crucial dans la détermination de la couleur des colorants. Ils représentent un ensemble d'atomes régulant cette couleur, généralement constitué d'un groupe ayant une affinité pour les électrons [8]. Parallèlement, les auxochromes sont des groupements d'atomes ionisables qui, en tant que substituants fournisseurs d'électrons, amplifient la couleur du chromophore en modifiant l'énergie totale du système électronique [4]. Ces auxochromes assurent également la

solubilité et l'adhérence du colorant à la surface du matériau, contribuant ainsi à son application et à sa stabilité [8].

Dans l'ensemble, l'association des chromophores et des auxochromes est cruciale pour la compréhension approfondie de la formation des couleurs par les colorants. Ces éléments, situés sur un système aromatique conjugué, collaborent pour renforcer la conjugaison par leurs doublets électroniques, permettant une absorption sur une plage plus étendue de longueurs d'onde et contribuant ainsi à l'intensité et à la diversité des couleurs obtenues [4].

Tableau 1: les principaux groupes chromophores et auxochromes [8-10].

Groupes chromophore	Groupes auxochrome
Azométhine (-C=NH)	Hydroxyl (-OH)
Nitroso (-N=O , -N-OH)	Carboxyl(-COOH)
Azoxy (-N=N , -N-N-)	Sulfonate (-SO ₃ H)
Vinyl (-C=C-)	Amine primaire(-NH ₂)
Azo (-N=N)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO ₂ , =NO-OH)	Chloro (Cl-)
Méthine (-CH=, -CR=)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Carbonyle (-C=O)	Amine (-NH ₃)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	

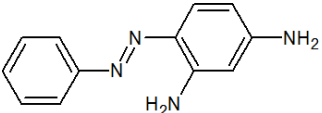
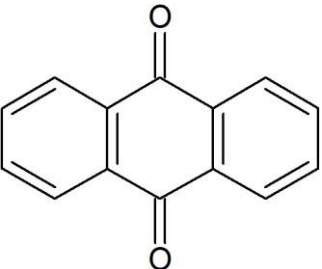
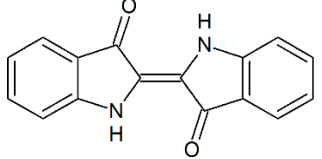
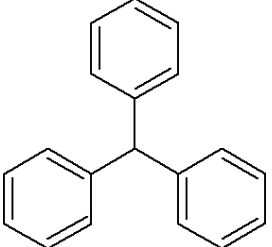
I.3.Classification des colorants :

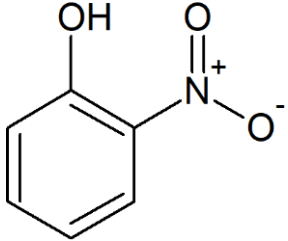
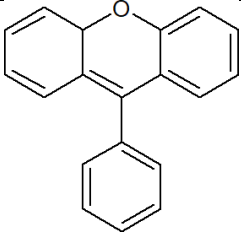
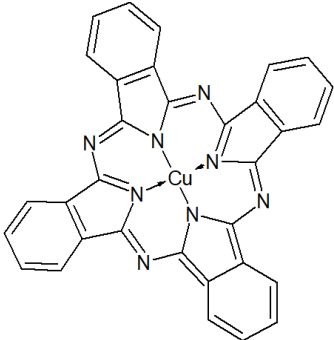
Divers systèmes de classification des colorants existent, mais les plus répandus reposent sur leur structure chimique et leur mode d'application [11, 12].

I.3.1. Classification chimique :

Les colorants sont classés en fonction de leur structure chimique en fonction de la nature de leur groupe chromophore. [13].

Tableau 2: les différents types de colorants selon leur structure principale.

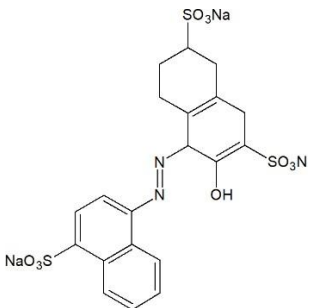
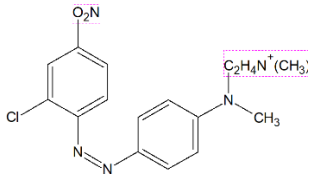
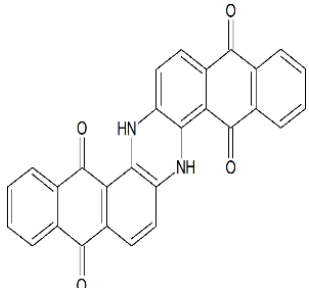
Groupe [14]	Exemple de structure	Définition
<p><u>Les colorants azoïques</u></p>	 <p>Structure de la chrysoïdine [14].</p>	<p>Les colorants azoïques constituent environ 70% de tous les colorants utilisés. Ils se distinguent par la présence d'un ou plusieurs ponts azoïques (-N--N-) reliant la structure aromatique substituée [15, 16]. Colorants anthraquinoniques Structure de l'antraquinone [13].</p>
<p><u>Colorants anthraquinoniques</u></p>	 <p>Structure de l'antraquinone [13].</p>	<p>Les colorants anthraquinoniques sont les plus utilisés après les colorants azoïques. Ils sont dérivés de l'antracène et comprennent un noyau quinonique (chromophore) auquel peuvent se lier des groupes hydroxyle ou amine. Cette catégorie de colorants a été subdivisée en quatre classifications distinctes : (1) les dérivés de l'antraquinone, comme le Disperse Red 3B. (2) les colorants anthraquinoniques hétérocycliques, comme le Vat Yellow 28. (3) les colorants anthroniques à anneaux fusionnés, comme du Vat Green 1. (4) les colorants anthroniques hétérocycliques, comme par le Pigment Yellow 24 [17, 18].</p>
<p><u>Colorants indigoïdes</u></p>	 <p>Structure de l'indigo [19].</p>	<p>Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise [20].</p>
<p><u>Colorants triphénylméthane</u></p>	 <p>Structure du triphénylméthane [14].</p>	<p>Le triphénylméthane est l'origine des colorants triphénylméthanes, un hydrocarbure qui présente trois cycles phényle liés à un atome de carbone central. [21, 22].</p>

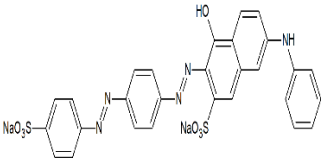
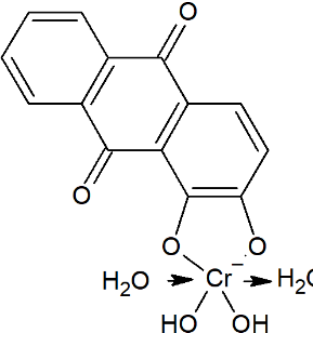
<p><u>Colorants nitrés et nitrosés</u></p>	 <p>Structure de l'ortho nitrophénol [23].</p>	<p>Les colorants nitrés et nitrosés sont des composés relativement anciens et peu nombreux, persistent dans l'usage actuel en raison de leur coût modéré. Leur structure distinctive se caractérise par la présence d'un groupe « nitro » (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur, tel qu'un hydroxyle ou des groupes aminés [24].</p>
<p><u>Colorants xanthènes.</u></p>	 <p>Structure des colorants xanthènes [25].</p>	<p>Les colorants xanthènes sont les dérivés de la fluorescéine halogénée, des composés organiques tricycliques. [25].</p>
<p><u>Colorants phtalocyanines.</u></p>	 <p>Structure du phtalocyanine [26].</p>	<p>Les colorants phtalocyaniques, regroupant principalement des complexes métalliques hydrosolubles, généralement à base de cuivre, obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils représentent une catégorie significative de colorants réactifs. Leur remarquable solidité chromatique, stabilité chimique et photolytique, ainsi que leur résistance à la dégradation oxydative, en font des composés aux propriétés intrinsèques exceptionnelles [27].</p>

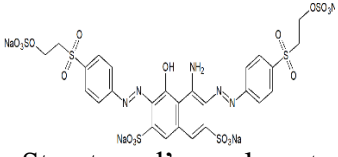
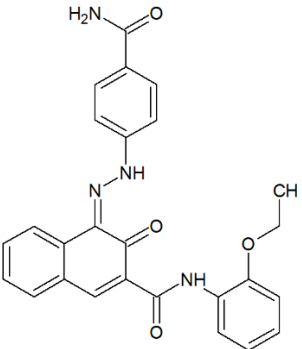
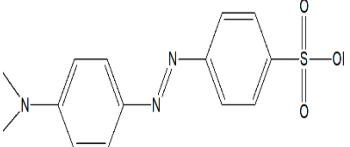
I.3.2. Classification tinctoriale :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature de leur groupe auxochrome. Cette catégorie est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur [13].

Tableau 3: les types de colorants selon leurs modes d'application.

Colorant [13]	Exemple de structure	Caractéristiques	Application
<u>Colorants acides</u> <u>ou anionique</u>	 <p>Structure du rouge acide[28].</p>	Ces agents se distinguent par leur capacité à créer un colorant solide qui s'attache solidement aux fibres de manière durable. Ils se composent d'un groupe chromophore, responsable de l'effet colorant, et d'un ou plusieurs groupes sulfonates qui facilitent leur dissolution dans l'eau. Leur particularité réside dans la formation d'un colorant stable fixé efficacement dans la fibre[4, 6].	Ils sont principalement appliqués sur des fibres cellulose, comme la laine, la soie, et les poils tels que le cachemire, pour leur coloration [6].
<u>Colorants basiques</u> <u>ou cationiques</u>	 <p>Structure de rouge GTL.</p>	Contient des sels d'amines organiques et surtout les groupements aminés quaternaire ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons s'établissent entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques présents sur les fibres [4, 12].	Ils sont utilisés pour la teinture de la laine et de la soie et offrent la possibilité d'obtenir des nuances vives et durables [4].
<u>Colorants de cuve</u>	 <p>Structure de colorant de cuve.</p>	Les colorants de cuve, initialement vendus sous forme de pigments insolubles dans l'eau, peuvent être transformés en colorants solubles dans des circonstances appropriées. Ces colorants peuvent être dissous pour former des solutions moléculaires, transportés à la surface	Utilisé pour la teinture de mélange polyamide et polyester et l'impression du coton et les fibres cellulosiques [12].

		<p>de la fibre, puis sorbés et diffusés à l'intérieur de la fibre. Pour la teinture ils doivent être transformés par réduction alcaline suivie d'une étape d'oxydation pour régénérer les pigments insolubles d'origine [28].</p>	
<p><u>Colorants directs</u></p>	 <p>Structure de colorant direct.</p>	<p>Ces colorants démontrent une affinité élevée pour les fibres de cellulose et présentent une apparence de solidité lors du lavage. La classification des colorants directs est effectuée en fonction de divers paramètres, tels que le type de chromophore, les propriétés de solidité et les caractéristiques d'application. Les groupes chromophores des colorants directs englobent les azoïques, les stibènes, les oxazines, les phtalocyanines, ainsi que certains thiazoles et complexes de cuivre [12].</p>	<p>Ces colorants sont principalement utilisés pour teindre des produits papetiers ainsi que des tissus de doublures, des fils de laine et des tapis [12].</p>
<p><u>Les colorants à mordants</u></p>	 <p>Structure de colorant mordant.</p>	<p>Un ligand fonctionnel réagit avec des sels métalliques tels que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer, Formant différentes complexes colorées avec le textile. Deux catégories de colorants contenant du complexe métallifère sont distingués : le type 1 ; caractérisé par la présence d'éléments métalliques dans la structure moléculaire des colorants, et le type 2 ; représentant la deuxième</p>	<p>Utilisés sur coton (Alizarine), sur laine (colorants au chrome) et en teinturerie pour la teinture des fibres animales [4, 12].</p>

		génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome [4].	
<u>Les colorants réactifs</u>	 <p>Structure d'un colorant réactif.</p>	Contenant des liaisons covalentes avec les fibres, ces colorants présentent des caractéristiques de brillance et une excellente résistance au lavage [6].	Utilisés pour les teintures de fibre cellulosique (coton et viscosse...) et pour la laine et le polyamide[6].
<u>Les colorants azoïques insolubles (développés)</u>	 <p>Structure de rouge naphthol.</p>	Également appelés colorants au naphthol, ces colorants sont créés directement sur la fibre à travers un processus en deux étapes. Dans la première phase, Le colorant est obtenu en plongeant la fibre textile dans une solution alcaline de naphthol ou de couplant, puis en l'imprégnant dans une solution froide de sel de diazonium. La réaction de couplage entre un agent de développement, la base diazotée et un agent de couplage provoque la synthèse directe du colorant insoluble, qui adhère à la fibre grâce aux forces d'adsorption [29].	Ces colorants sont exclusivement destinés aux fibres cellulosiques, bien que d'autres types de fibres puissent être colorés en ajustant le procédé [4].
<u>Les colorants dispersés</u>	 <p>Structure d'hélianthine.</p>	Appelés aussi les plastosolubles, ces colorants offrent une vaste palette de nuances en raison de l'absence de groupes de solubilisation et de leur faible poids moléculaire, les rendant pratiquement insolubles dans l'eau. Ils sont utilisés sous forme d'une fine	Utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [4].

		poudre dispersée dans le bain de teinture [4, 29].	
<u>Colorants au soufre</u>	Sa structure chimique exacte n'est pas toujours connue	Ils se divisent en deux catégories : les colorants sulfureux insolubles, qui, par oxydation, nécessitent des traitements chimiques pour améliorer leur tenue aux éléments extérieurs, et les colorants sulfureux solubles, variantes des précédents, synthétisés avec des groupes thiosulfates, et formant des pigments insolubles par réaction avec du polysulfure de sodium dans un second bain, offrant une meilleure tenue aux lavages [29].	Utilisés pour la teinture de velours côtelé, les veloutines de coton, les textiles denim, les bâches, ainsi que d'autres toiles pour le camping, les sacs à dos et les tenues de travail [29].

I.4.Toxicité :

Les colorants sont largement présents dans divers produits, notamment dans le secteur textile, où une proportion considérable s'attache aux fibres[4]. Durant le processus de coloration des textiles, environ 10 % sont perdus, 2% sont directement rejetés dans les effluents aqueux, et le reste est déversé dans l'environnement [30]. Les déchets industriels contenant des teintures ou colorants représentent ainsi d'importants défis environnementaux [31].

Tableau 4: les dangers des colorants [4, 31-35].

Les dangers évidents	Les dangers à long terme
Eutrophisation , Dégagement de NO ₃ ⁻ et PO ₄ ³⁻ , entraînant un apport excessif de substances nutritives qui favorise la croissance excessive d'algues et de plantes aquatiques, conduisant à une diminution de l'oxygène et à la détérioration des écosystèmes aquatiques.	La persistance, la bioaccumulation En raison de leur taille moléculaire importante et de leurs structures complexes. tels que la saturation, l'aromaticité, les substituants halogènes, ect
Sous-oxygénation , due à La grande nécessité d'oxygène pour la dégradation en présence de micro-organismes	Sous-produits de chloration (SPC) , dus à l'interaction entre le chlore utilisé pour tuer les microorganismes pathogènes et la matière organique formant des trihalométhanés (THM)
Une couleur, une odeur et une turbidité causées par l'accumulation des colorants, ce qui peut être perçu par l'œil humain à partir de 5,10-6 g/L.	Cancer , comme les amines cancérigènes (dérivé d'azoïques)

I.5.Législation :

Afin de se conformer aux normes environnementales et à la législation régissant la qualité de l'eau, il est impératif de surveiller attentivement les concentrations de colorants dans les effluents. En raison de la rigueur croissante des réglementations sur les rejets d'eaux résiduaires, le respect de ces normes est essentiel. À cet égard, l'Algérie a élaboré un décret (Décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006) spécifique aux rejets d'effluents liquides industriels[35]. Selon le décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006, les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5: Tolérance a certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile [35].

Paramètres	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température (°C)	30	35
pH	6.5-8.5	6-9
DBO5 (mg/L)	150	200
DCO (mg/L)	250	300
Matière décantable	0.4	0.5
Matière non dissoute	30	40
Oxydabilité	100	120
Permanganate 20 25	20	25

Partie II : le Chitosane

II.1. Définition du Chitosane :

Le chitosane, issu de la désacétylation alcaline de la chitine, se distingue en tant que deuxième biopolymère naturel le plus abondant après la cellulose[36]. En tant que copolymère non toxique de glucosamine et de N-acétylglucosamine obtenu après-N-acétylation partielle de la chitine[37] cette substance naturelle a suscité un intérêt considérable, principalement en raison de ses propriétés uniques.

Les études approfondies sur le chitosane se concentrent sur son utilisation dans des domaines tels que la filtration de l'eau et de l'air, ainsi que dans l'ingénierie de l'eau[38].

Le chitosane, bien que dérivé d'une source abondante comme la chitine, demeure relativement rare dans la nature. Sa présence se limite aux parois cellulaires de certains microorganismes fongiques [36, 39].

II.2. Source de la chitosane :

Le chitosane est un produit de la désacétylation de la chitine, largement présente dans la nature [40]. Le chitosane est présent dans des sources qui partagent des similitudes avec celles de la chitine. De manière similaire, il est présent chez des organismes terrestres tels que le ver à soie, divers insectes, les abeilles, les arthropodes et les nématodes[41].

Le chitosane, un biopolymère naturel, non toxique, a été extrait avec succès à partir de l'exosquelette de crustacés, notamment les carapaces de crevettes, les crabes, le krill, les homards, et d'autres[41] Il est également présent dans les parois cellulaires des champignons, de certaines algues chlorophycées, de l'endosquelette des céphalopodes et des parois de certaines levures et bactéries.(**figure 1**)

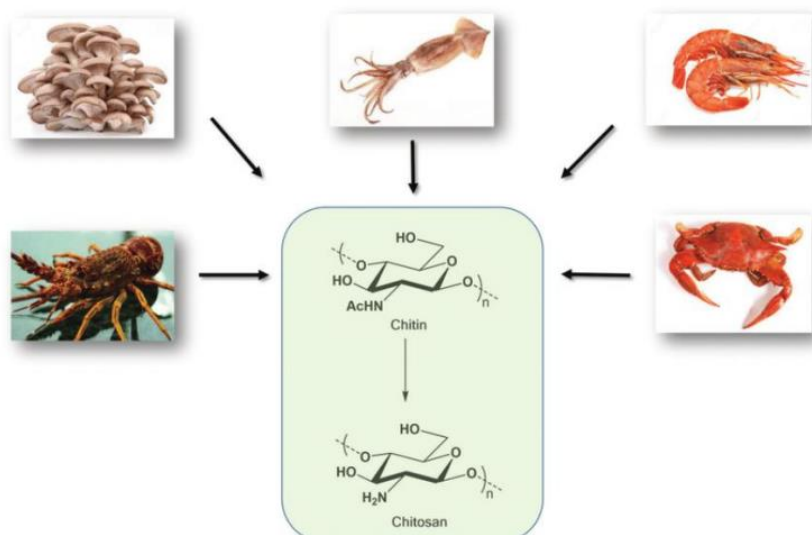


Figure 1: Sources de chitine et de chitosane[42].

II.3. Structure du chitosane :

Le chitosane, dérivé désacétylé de la chitine, est un copolymère linéaire β 1-4 de Nacétyl-glucosamine et de D-glucosamine[43]. La structure du chitosane (figure 2) est similaire à celle de la chitine et de la cellulose, avec le groupe fonctionnel en position C-2. La chitine et la cellulose ont chacun un groupe hydroxyle (-OH) et un groupe N-acétylamine (-NHCOCH₃). Le chitosane, quant à lui, est composé d'un groupe aminé (-NH₂) situé en position C-2[41].

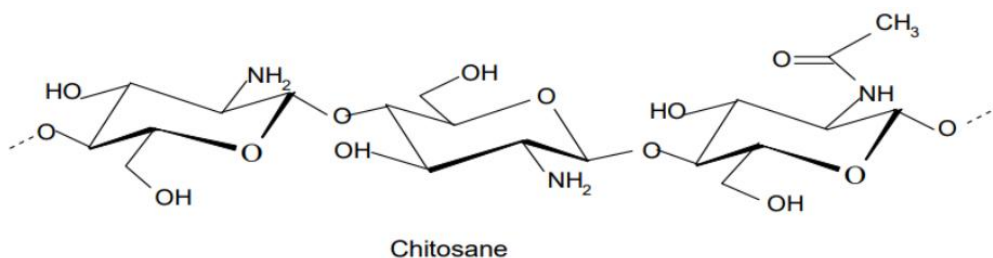


Figure 2: Structure chimique du chitosane[39].

II.4. Propriétés du chitosane :

Le chitosane, dérivé de la chitine après divers processus de production, peut être exposé à diverses conditions, notamment la température, la concentration, la durée et le degré de désacétylation. Ces paramètres peuvent influencer les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du produit final[41].

II.4.1. Propriétés physico-chimiques :

II.4.1.1. Solubilité :

Le chitosane est généralement soluble dans certains acides organiques et inorganiques, ayant un pH < 6,0 de la solution[41].

Le chitosane peut être dissous dans la majorité des solutions organiques acides. L'acide acétique dilué est l'acide le plus fréquemment utilisé pour préparer une solution du chitosane[44].

Généralement, il est complètement soluble à un pH de 3-4. Il peut également être dissous dans des solutions d'acides nitrique et chlorhydrique diluées (0,1 à 1 %)[44].

II.4.1.2. Viscosité :

De nombreux facteurs, y compris la température, le pH, la concentration, le poids moléculaire, le degré de désacétylation et la méthode d'extraction, ont en général un impact sur la viscosité de la solution de chitosane.

En premier lieu, la température de la solution de chitosane diminue à mesure que sa viscosité augmente. Dans le cas de la concentration, l'inverse est observé : lorsque la concentration augmente, la viscosité augmente. Le chitosane est un excellent améliorateur de viscosité dans les milieux acides. Le critère du pH de la solution détermine le type d'acide utilisé comme solvant pour dissoudre le chitosane, qui à son tour affecte la viscosité de la solution[41].

II.4.1.3. Poids moléculaire (PM) :

Les propriétés physicochimiques du biopolymère sont fortement influencées par le poids moléculaire.

Le poids moléculaire du chitosane peut généralement être comparé à la moyenne de toutes les molécules dans l'échantillon. Elle peut être évaluée à l'aide de techniques avancées telles que la diffusion de la lumière, l'osmométrie, la chromatographie par perméation de gel, la chromatographie d'exclusion de taille, la viscosimétrie et la RMN[41].

Il peut être déterminé par la relation de Mark-Houwink-Sakurada[45] :

$$[\eta] = K \cdot (PM)^a \quad (1)$$

Avec :

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

PM : poids moléculaire

a et k : constantes dépendants du système solvant soluté et de sa température.

II.4.1.4. Degré de Désacétylation (DD) :

Le degré de désacétylation du chitosane est une propriété très importante car il affecte presque toutes ses autres propriétés. La plupart des propriétés physiques du chitosane, y compris la viscosité, le gonflement thermique, la stabilité et les propriétés chimiques, y compris la solubilité, le pH de la solution et la réactivité, sont fortement influencées par le degré de désacétylation. Le pH et la température de la solution ont généralement été plus élevés que ceux de la solution. Le schéma de désacétylation du chitosane peut être modifié en fonction de la température et de la durée., ce qui modifie son comportement physicochimique et biologique[41].

Ce facteur (DD) a un impact sur toutes leurs propriétés physico-chimiques, telles que la masse moléculaire en poids, la viscosité et la solubilité, et il est donc considéré comme le plus important. De nombreuses méthodes telles que la spectroscopie IR, la RMN 1 H, la RMN 13C, l'analyse thermique du K, l'HPLC et d'autres ont été utilisées pour calculer ce ratio[46].

II.5. Applications générales du Chitosane :

Le chitosane se révèle être une substance d'une polyvalence exceptionnelle, de la médecine à l'industrie agroalimentaire, en passant par des solutions écologiques.

Quelques applications du chitosane sont représentées dans le tableau 6 [44].

Tableau 6: Les Applications du Chitosane.

Domaines	Applications
Agriculture	La préservation des plantes, l'augmentation des récoltes (en diminuant la prolifération des mycètes phytopathologiques), l'utilisation de graines et d'engrais, ainsi que le traitement du sol.
La technologie Biomédicale	Activités biologiques (antifongiques, antimicrobiennes, antiinfectieuses), effet hémostatique, augmentation de la coagulation du sang, stimulation de la prolifération des cellules.
La Biotechnologie	Les cellules et les enzymes sont immobilisées, les matériaux stimulent les cellules et la matrice pour les membranes ou l'affinité.
La chimie industrielle	La purification de l'eau, la technologie de l'eau, le traitement des boues, les membranes d'osmose inverse et de filtration.
Cosmétique et toiletterie	Shampooing, crème hydratante, lotion, crème pour le corps, laque pour les cheveux
L'industrie alimentaire	Le régime alimentaire et la consommation de fibres ; la diminution de la concentration de cholestérol (liaison cholestérol, acides gras et mono glycérides) ; la préservation des aliments contre la dégradation microbienne ; la bioconversion pour obtenir des produits alimentaires à valeur supplémentaire ; la récupération des déchets de la transformation des produits alimentaires ; la clarification et la désacidification des jus de fruits et de boissons, l'émulsionnement ; le stabilisateur de couleur
Pharmaceutique	Produits dermatologiques (traitement de l'acné), transporteurs de médicaments à libération contrôlée.
Autre	Textile (propriétés antibactériennes), papier et pulpe (résistance au mouillage), oenologie (clarification, désacidification), dentisterie (implants dentaires), photographie (papier).

Partie III : L'Adsorption.

III.1. Définition :

L'adsorption est un processus interfacial physico-chimique réversible. qui entraîne l'accumulation de substances solubles dans l'interface entre le solide et le liquide ou le solide et le gaz. [47].

L'adsorption se produit lorsque des substances chimiques se déplacent d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. en termes qualitatifs. Ainsi, il s'agit de la transition de l'état de dissous à celui d'adsorbé. La désorption est le processus inverse[48].

III.2.Types d'adsorptions :

Deux types d'adsorptions sont distingués en fonction de la nature des liaisons formées et de la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention : L'adsorption chimique et physique [48].

III.2.1. Adsorption physique ou physisorption :

La physisorption, également appelée adsorption physique, est une technique bien établie pour la caractérisation texturale des matériaux poreux, qui repose sur les interactions de van der Waals [49]. La caractéristique de ce processus réversible est la présence d'énergies faibles entre les molécules. de solide et le substrat, à savoir des interactions intermoléculaires.

En fait, cela implique que les molécules se condensent à la surface du solide, ce qui est facilité par une baisse de la température [50].

III.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption :

La chimisorption est souvent comparée à l'adsorption "activée" qui est contrôlée par une énergie d'activation [51]. Ce phénomène implique la formation de liaisons chimiques de forte énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. La chimisorption se caractérise par sa capacité à fixer l'adsorbat de manière irréversible sur des sites spécifiques de l'adsorbant. [52].

III.2.3. Différences entre physisorption et chimisorption :*Tableau 7: Différences entre physisorption et chimisorption [53].*

Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus relativement faible	Une température accrue pendant le processus.
Faible température d'adsorption (moins de 10Kcal/mol)	La chaleur d'adsorption est similaire à celle des réactions chimiques (plus de 10Kcal/mol).
Liaisons physique de type Van Der Waals	Liaisons chimiques
Rapide, réversible	Lente irréversible
Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption facile	Désorption assez difficile
Couche formée : Mono ou multicouches.	Couche formée : Uniquement monocouches

III.3. Mécanisme d'adsorption :

Un gaz ou un liquide se concentre à la surface d'un solide par les atomes de sa surface. Ce processus est suivi de trois étapes (**Figure 3**)[53] :

- **Diffusion externe** : Le transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- **Diffusion interne** : Les particules fluides pénètrent dans les pores. Elle est influencée par le gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de surface** : Cela s'applique à la fixation des molécules sur les surfaces des pores.

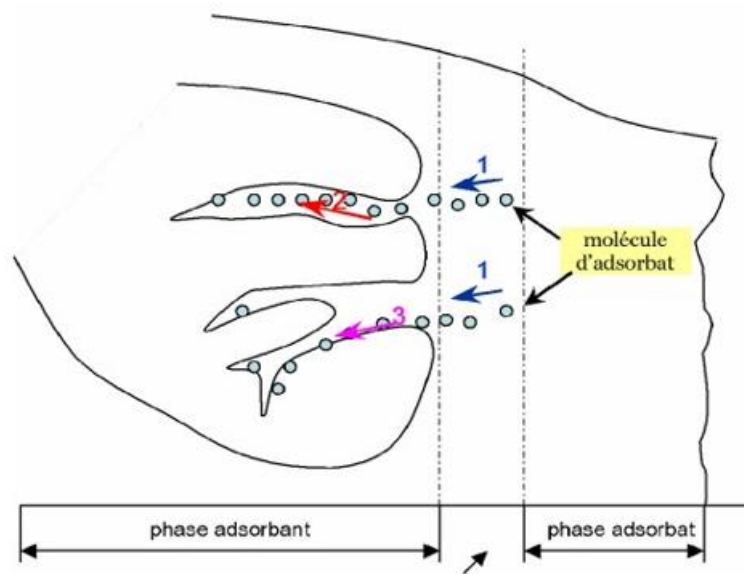


Figure 3: Mécanisme du transport de l'adsorbant au sein d'un grain[53].

III.4. Facteurs Influençant l'adsorption :

En science des matériaux, le processus d'adsorption est fortement influencé par divers facteurs. Afin d'optimiser l'efficacité de l'adsorption, il est essentiel de comprendre ces facteurs.

Il est possible de distinguer certains facteurs[53].

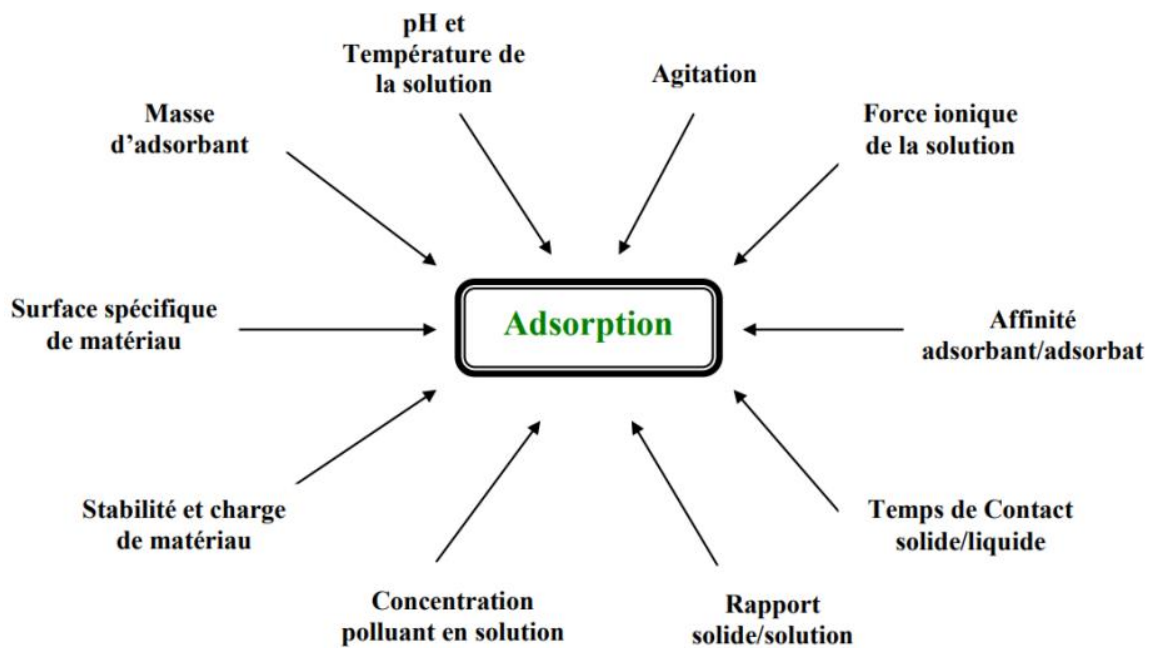


Figure 4: Facteurs Influençant l'adsorption [47].

Pour faciliter le processus d'adsorption, plusieurs paramètres doivent être pris en compte (**figure 4**)

- Facteurs Liés à l'adsorbant (solide)
- Facteurs Liés à l'adsorbat dans la solution

III.5. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption constitue une source précieuse d'informations sur les voies de réaction et les mécanismes associés [54]. Elle se définit par En fonction du temps de contact (t) entre les deux entités, la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant (q) varie. [55].

En général, il est possible de calculer les quantités fixées représenté par la relation suivante (eq2) [55].

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

Avec

q_t : Quantité de l'adsorbat fixée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_t : Concentration de l'adsorbat à l'instant t (mg/L).

V : Volume de l'adsorbat (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Pour déduire la constante de vitesse, les deux modèles mathématiques développés par Lagergren et Elovich ont été sélectionnés en raison de leur simplicité et de leur utilisation dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur divers adsorbants. [56].

Pour le modèle de Lagergren :

Le premier ordre :

- La constante de vitesse d'adsorption (Kv) est donnée par la relation suivante:

$$\log = \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{Kvt}{2.3} \quad (3)$$

Le pseudo second ordre :

- La constante de vitesse d'adsorption (K') est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Le second ordre :

- La constante de vitesse d'adsorption (K) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + Kt \quad (5)$$

Pour le modèle d'Elovich :

Il est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_e}{q_t} = \alpha e^{\beta q_t} \quad (6)$$

Les conditions aux limites ($q_t=0$ à $t=0$) et ($q_t=q_t$ à $t=t$) ont été appliquées pour simplifier l'équation d'Elovich (1980) [57], ce qui a donné l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} (t) \quad (7)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

K_v , K' et K : constantes de vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1}), du pseudo second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$) et du second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$) respectivement.

t : temps de contact (min). α : taux initiale d'adsorption (mg/g.min).

β : constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption (g/mg).

III.6. Thermodynamique d'adsorption :

Chaque adsorption est suivie d'un transfert thermique, qu'il soit exothermique (si $\Delta H < 0$) ou endothermique (si $\Delta H > 0$). Effectivement, le critère principal qui permet de différencier la physisorption de la chimisorption est la chaleur d'adsorption ΔH , fournie par la relation de Gibbs Helmotz. [53].

$$\Delta G = -RTL \ln K_c \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

$$\text{Ln}K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

$$K_C = \frac{c_e}{c_0 - c_e} \quad (11)$$

Avec :

K_c : constante d'équilibre ;

ΔG : enthalpie libre (J/mol) ;

ΔH : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

ΔS : variation de l'entropie (K-1 J/mol) ;

C₀ : concentration initiale de l'adsorbat ;

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre ;

T : température absolue (K) ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 K-1 J/mol)

III.7. isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont utilisés pour l'étude de l'adsorption d'un adsorbât par un solide et qui donne des informations sur sa surface et sa structure poreuse. Ils sont généralement exprimés sous forme d'équations mathématiques qui sont obtenues à partir d'expériences menées dans un réacteur statique [56].

III.7.1.Types d'isothermes :

les isothermes peuvent être classées en cinq types suivant leur allure [58]:

$$x = P / P_o \quad (12)$$

P : pression à l'équilibre

P_o : pression de vapeur saturante

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sortant

- **Isothermes de type I** : Les composés non poreux ou entièrement microporeux ($d < 20\text{nm}$) présentent cette isotherme, car la taille des pores ne permet qu'une adsorption en monocouche avec une saturation progressive des sites d'adsorption.
- **Isothermes de type II et IV** : Les solides macroporeux ($d > 500\text{nm}$) sont des isothermes. Ces isothermes sont typiques d'une adsorption en plusieurs couches. Sur la figure, le point B indique la création d'une monocouche.
- **Isothermes de type III et V** : Ce type d'isotherme correspond à l'adsorption des systèmes mésoporeux à une longueur d'onde de 20 à 500 nm. La présence d'hystérésis pendant la désorption témoigne de la présence de mésopores où la vapeur se condense en formant un ménisque très courbé.
- **Isothermes de type VI** : Les marches de cette dernière isotherme sont typiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

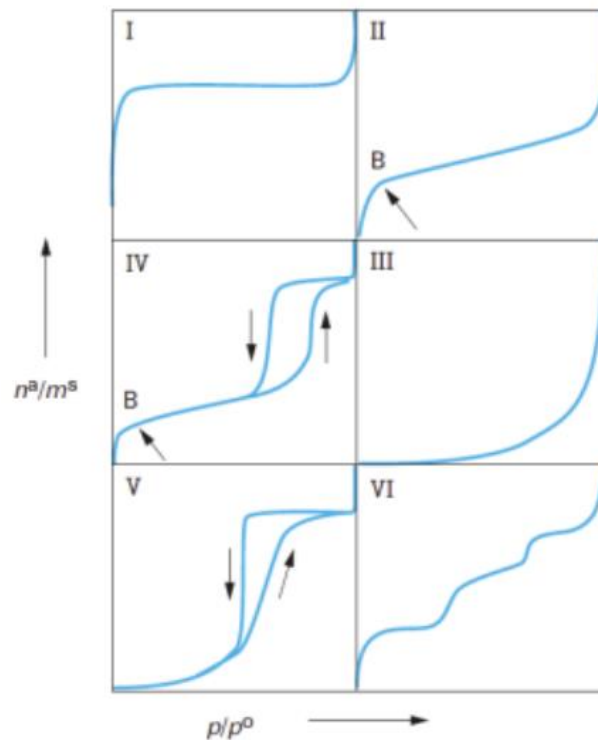


Figure 5: Classification des isothermes d'adsorption.

III.7.2. Modélisation de l'isotherme:

Les modèles isothermes d'adsorption Certains s'appuient sur une approche de surface, tandis que d'autres voient l'adsorption comme un processus de remplissage volumique. [57].

cinq modèles isothermes ont été testés, à savoir Langmuir , Freundlich , D-R, Elovich et Tempkin [57].

III.7.2.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est basé sur des hypothèses précises selon lesquelles la molécule adsorbée doit se trouver sur un site bien défini du matériau adsorbant. Chaque site doit avoir la capacité de fixer une seule molécule. L'énergie d'adsorption de chaque site est la même et n'est pas affectée par la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Elle est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'une seule couche de molécules d'adsorbat [59].

Ce modèle d'isotherme est l'un des plus connus et est donné par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (13)$$

Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (14)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

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

q_m : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées) (mg/g).

b : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Si ce modèle est valable pour décrire les résultats expérimentaux, l'équation doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $C_e/q_e = f(C_e)$, ce qui permet d'accéder aux constantes q_m et b .

III.7.2.2. Modèle de Freundlich :

Ce modèle fonctionne généralement pour une adsorption physique, où les différents sites interagissent avec des énergies différentes tout en maintenant l'entropie constante. Selon la formule suivante, ces sites ont une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption [60]

$$q_e = KF * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (15)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbé par l'adsorbant à l'équilibre.

C_e : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich (l'affinité du soluté vers de l'adsorbant).

- Lorsque n=1, l'adsorption est linéaire, les sites deviennent homogènes sans interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque n > 1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente avec de nouveaux sites d'adsorption.
- Et enfin lorsque n<1, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles avec la diminution de la capacité d'adsorption.

La linéarisation est obtenue par la représentation logarithmiques de la formule selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (16)$$

q_m : la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

CHAPITRE II :
MATERIELS ET
METHODES

II.1. Introduction :

Ce chapitre regroupe les matériels et méthodes utilisés, Les méthodes de caractérisation et d'analyses expérimentales utilisées pour mener cette étude sont les protocoles expérimentaux.

II.2. Adsorbants utilisés :

- Chitosane Commercial (Sigma-Aldrich).
- Chitosane modifié avec le Fer.

II.3. Colorant utilisé :

- Vert Acide 4G (Colorant Textile). dont la formule est représenté dans la (**figure 6**)

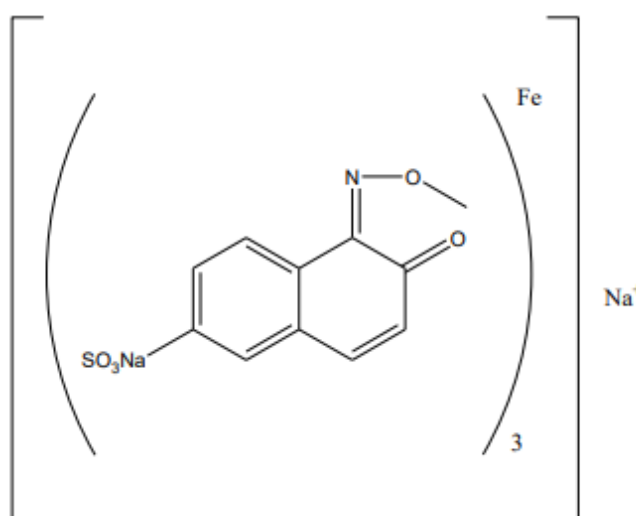


Figure 6: Formule chimique du Vert Acide 4G.

II.4. Produits utilisés :

Le tableau 8 regroupe tous les produits utilisés dans cette étude :

Tableau 8: Propriétés des produits employés.

Produit	Provenance	Pureté (%)	Masse molaire	Densité (g/cm ³)
HCl	SIGMA ALDRICH	39,5-38	36.46	1.19
NaOH	SIGMA ALDRICH	≥ 98	40	2.13
NH ₃ (aqueux)	RIEDEL DE HAEN	30-33	35,05	0,73
FeCl ₂ .4H ₂ O	SIGMA ALDRICH	≥ 99	198,81	3,16
FeCl ₃	SIGMA ALDRICH	97	162.20	2.9

II.5. Préparation du chitosane traité :

Dans un bécher, on mélange 2 litres d'eau distillée avec 45 grammes de trichlorure de fer (FeCl_3), 20 grammes de dichlorure de fer (FeCl_2) et 400 grammes du chitosane brut. Ce mélange doit être agité pendant 10 minutes à température ambiante. Ensuite, ajouter lentement en gouttes à gouttes 150 ml d'ammoniaque (NH_3) à 15%. Enfin, faire sécher le mélange résultant dans une étuve à 70°C pendant 2 heures [61].

II.7. Test en Batch :

II.7.1. Introduction :

Les tests en batch sont des méthodes analytiques couramment utilisées pour l'évaluation de plusieurs échantillons simultanément, visent principalement à mesurer diverses propriétés physico-chimiques des sols. Leur objectif premier consistait à examiner la cinétique des transferts ainsi qu'à tracer les courbes représentant les phénomènes d'adsorption et de désorption à l'équilibre [47].

Le procédé implique de mettre en contact un solide avec un liquide agité pendant une durée suffisante pour que l'état d'équilibre soit établi entre les deux phases [47].

Ces tests en batch sont également employés pour évaluer l'impact particulier de certains facteurs tels que le pH, la température et la concentration initiale [47].

II.7.2. Préparation des solutions :

Afin de mener les expériences, une solution mère à une concentration de 1000mg/L a été faite par la dissolution de 1mg de colorant VA4G dans 1000 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000 ml. Afin d'obtenir une solution diluée à 100 ppm, 100 ml de solution mère ont été mélangés à 900 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000 ml.

II.7.3. Cinétique d'adsorption :

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant VA4G, on a mis en contact à $t=0$ une quantité de 300 ml de solution de colorant à une concentration de 100 mg/L avec 1g d'adsorbant dans un bécher de 500ml.

II.8. Techniques expérimentales :

II.8.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) :

- **Principe :**

L'analyse fonctionnelle de la spectrométrie d'absorption infrarouge repose sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [62].

L'étude consiste à introduire un échantillon à analyser dans l'appareil à infrarouge, qui émet ensuite des radiations qui traversent l'échantillon en balayant automatiquement une plage de fréquences et fournit un graphique représentant le pourcentage de radiations transmises en fonction des nombres d'ondes. [62].

- **Analyse :**

Pour la préparation des échantillons, une très petite quantité (0,002g) du produit à analyser a été mélangée avec une plus grande proportion (0,2g) de bromure de potassium KBr, les deux étant sous forme de poudre fine. Ce mélange est ensuite compacté pour former une pastille.

Le spectrophotomètre **Perkin Elmer Spectrum Two** a été utilisé pour obtenir des spectres Infra-Rouge dans une plage de longueur d'onde allant de 4000cm⁻¹ à 400cm⁻¹ au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'université ABOU-BEKR Belkaid Tlemcen.

II.8.2. Diffraction des rayons X :

- **Principe :**

La Diffraction des rayons X est une méthode non destructive largement employée dans l'analyse de la composition et de la structure des matériaux cristallins, tels que les cristaux et les minéraux. Elle repose sur le phénomène de diffusion des rayons X par les couches électroniques des échantillons [63].

La diffraction aux rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X comprise entre 0,1 et 10nm sur l'échantillon à analyser. Le cristal est envahi par le rayonnement, ce qui entraîne l'absorption d'une partie de l'énergie et l'excitation des atomes, entraînant l'émission de radiations dans toutes les directions. Les plans réticulaires (hkl) émettent des radiations qui créent un faisceau qui sera capable d'être repéré. Cela provoque l'émergence de raies dans un diffractogramme qui illustre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ . [63].

Une distance réticulaire d_{hkl} est donnée par la loi de Bragg représentée par l'eq (1) à chaque angle de diffraction.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Où :

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d: distance réticulaire.

θ : angle de diffraction.

- **Analyse :**

La méthode consiste à broyer les échantillons à analyser en une fine poudre. Celle-ci est ensuite étalée de manière à former une couche mince et régulière sur des plaquettes en aluminium. Ces dernières sont alors insérées dans l'appareil analytique.

Un diffractomètre de type **Rigaku Miniflex 600** de l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen a été utilisé pour obtenir les spectres à température ambiante.

II.8.3. Microscopie électronique à balayage :

- **Principe :**

Le microscope électronique à balayage (MEB) offre la possibilité d'obtenir des images de haute résolution détaillées de la surface des échantillons. Il fonctionne en interaction avec l'échantillon par les électrons émis par une cathode, générant ainsi divers signaux qui permettent de reconstruire la morphologie de la surface sous forme d'images. En plus de fournir des images, cette méthode permet également d'évaluer l'homogénéité chimique des échantillons et d'effectuer une analyse qualitative de leur composition [64].

- **Analyse :**

La morphologie du chitosane brut et modifié ainsi que le pourcentage massique des éléments présents à la surface des différents échantillons ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à l'analyse dispersive aux rayons x (EDX) sur un appareil de modèle **HITACHI TM 1000** au laboratoire de physique de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen.

II.8.4. pH point zéro charge (pH_{pzc}):

- **Principe :**

Le pH du point de charge nulle, aussi appelé pH du point zéro charge, est la valeur du pH à laquelle la surface de l'adsorbant atteint un état d'électroneutralité [65].

- **Analyse :**

La technique a été réalisée en ajoutant des quantités identiques de l'adsorbant à un ensemble de solutions de même force ionique à différentes valeurs de pH. Dans une série de flacons, 1g d'adsorbant a été ajouté à 20ml de solution de NaCl (0.01M) dont le pH initial (2 à 12) est modifié en utilisant une solution de NaOH (0,1M) ou de HCl (0,1M). Après une période d'agitation moyenne de 24 heures à température ambiante, on évalue le pH final. Le pH_{pzc} correspond au point où la courbe pH_f-pH_i=f(pH) se rencontre avec l'axe horizontal. [66].

II.8.5. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

- **Principe :**

La spectrophotométrie d'absorption est une technique basée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière à certaines longueurs d'ondes d'un spectre UV-visible par un milieu en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Cette technique permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert (eq2) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser [67].

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

Où :

A : Absorbance.

I₀ : intensité initiale.

I : intensité finale.

ε: coefficient d'extinction molaire.

l : longueur de la cellule d'adsorption.

c : concentration.

- **Analyse :**

- **Détermination de la longueur d'onde maximale :**

Le principe de la méthode a été utilisé dans une plage comprise entre 200 et 800 nm. À cette longueur d'onde, un rayonnement lumineux traverse la solution, contenue dans une cuve insérée dans le spectrophotomètre. Les photons de ce rayonnement transfèrent de l'énergie au composé analysé, provoquant l'excitation des molécules, atomes ou ions présents, ce qui entraîne l'absorption d'une partie du rayonnement incident [67].

Au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, la longueur d'onde maximale du colorant a été déterminée en diluant une solution mère de 1000mg/L à l'aide d'un spectrophotomètre de type **Perkin Elmer**.

- **Mesure de l'absorbance :**

L'étude de cette absorption permet de mesurer l'absorbance de l'échantillon, fournissant ainsi des informations sur sa concentration.

Dans cette étude, le colorant utilisé (VA4G) a été dosé à l'aide de la spectrométrie UV-visible à l'aide de l'appareil **Optizen POP** au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement. Les absorbances des différents échantillons ont donc été obtenues, ce qui a conduit à la détermination des concentrations en utilisant les courbes d'étalonnage $A=f(C)$.

CHAPITRE III :
CARACTERISATION
DES MATERIAUX

III.1. Introduction :

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés.

Ainsi, différentes méthodes d'analyse physico-chimique ont été utilisées pour caractériser les adsorbants étudiés, telles que la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le pH point zéro charge (pHpzc).

III.2. Analyse par Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IRTF résultant sont illustrés dans les figures 7 et 8.

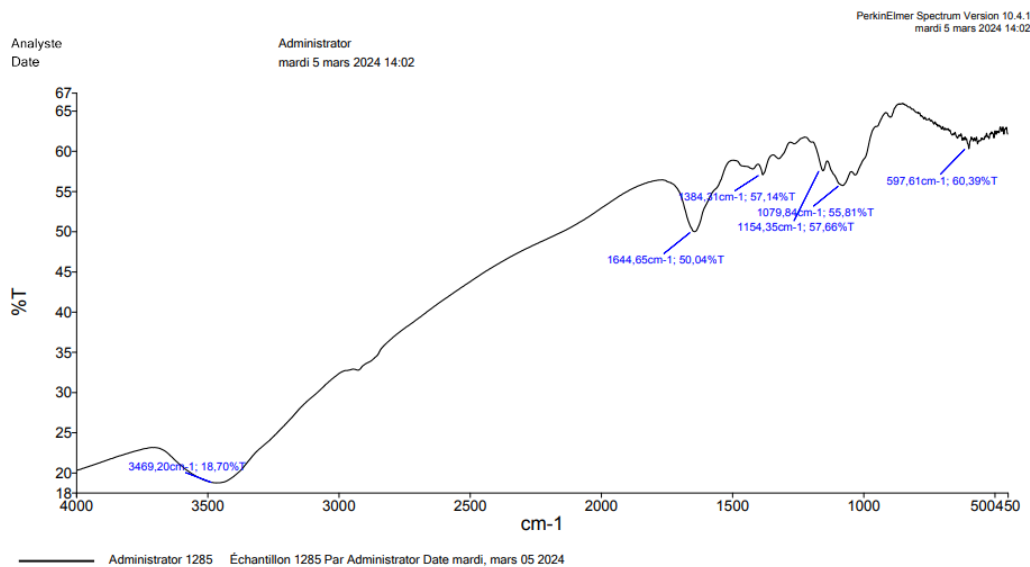


Figure 7: Spectres IRTF du chitosane.

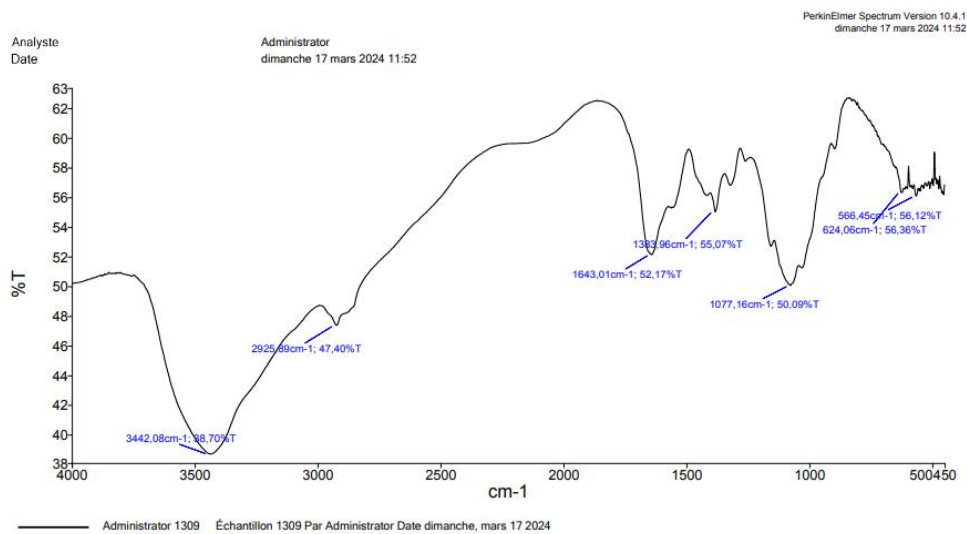


Figure 8: Spectres IRTF du chitosane modifié.

Les bandes avec la même attribution ont été identifiées à l'aide des spectres infrarouges obtenus, dont les caractéristiques les plus significatives ont été regroupées dans le tableau 9.

Tableau 9: principales bandes des spectres IRTF du chitosane brut et modifié [68, 69].

Bandes d'adsorption cm-1		Attribution
Chitosane	Chitosane modifié	
3469	3442	Elongation de liaison N-H et OH
2925-2975	2925	Vibration d'étirement C-H dans les groupements CH ₂ ou CH ₃
1644	1643	Vibration d'étirement C=O
1550	1560	Vibration d'étirement de la liaison N-H
1343	1383	Vibration de déformation de la liaison C-H dans les groupements CH ₃
1305	1300	Vibration de valence de la liaison C-N
1154	1160	Vibration de déformation de la liaison C-O
1079	1077	Vibration de valence de la liaison C-O-C
597	566-624	Vibration de déformation du groupement C-H

III.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre, ce qui a donné lieu aux spectres présentés dans les figures 9 et 10 :

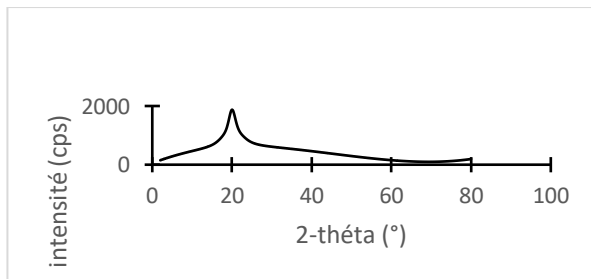


Figure 9: spectre DRX du chitosane.

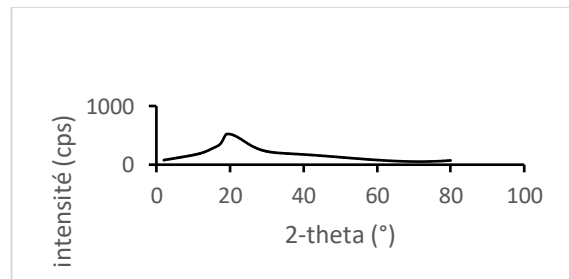


Figure 10: spectre DRX du chitosane modifié.

Les deux adsorbants ont des courbes qui présentent les mêmes formes, ce qui indique les propriétés amorphes des matériaux.

Une baisse de l'intensité de diffraction du chitosane est observée après la modification

avec du fer.

Le tableau 10 présente les résultats de l'analyse par DRX.

Tableau 10: Résultats de l'analyse de DRX des adsorbants étudiés.

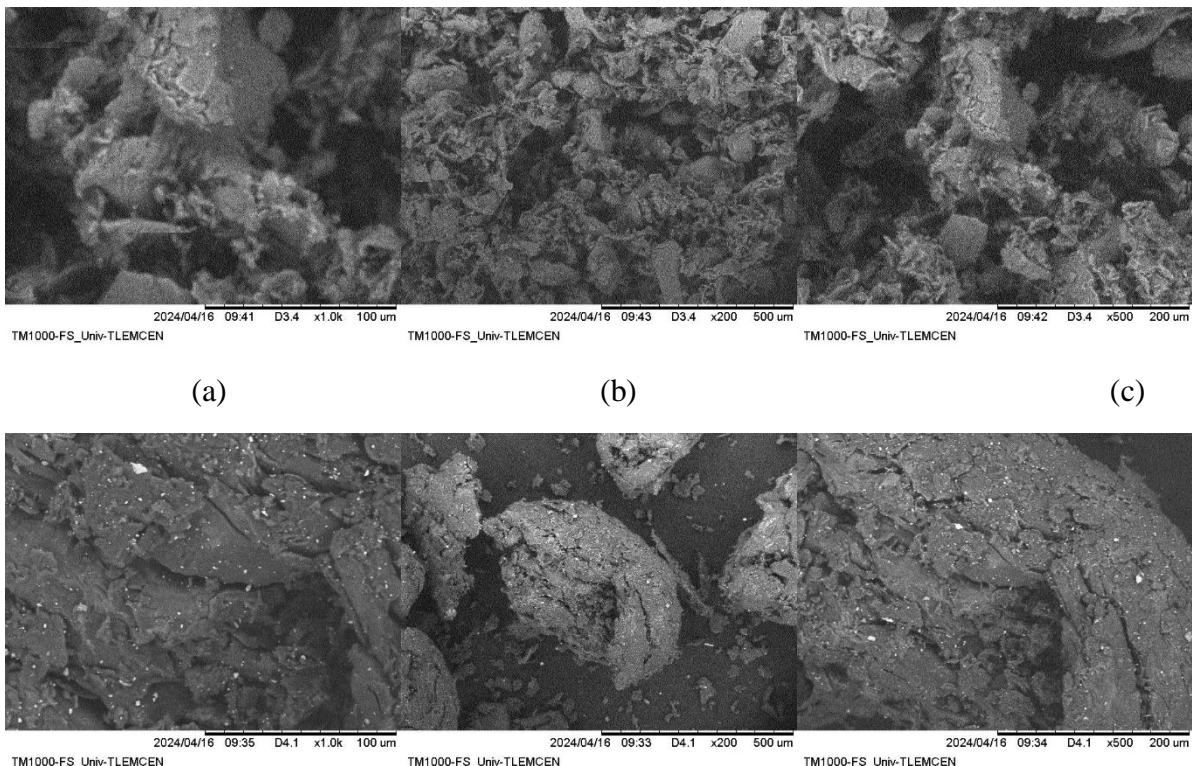
	Chitosane	Chitosane modifié
2θ (°)	20,36	16,64
I (cps)	1806,79	523,02

Selon les résultats de l'appareil regroupé dans le tableau 10, ces diffractogrammes sont ceux de la forme typique du chitosane [41].

III.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les images obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage avec des grossissements variés ont été prises sur une poudre fine d'adsorbant (chitosane et chitosane modifié avec le fer).

La figure 11, la figure 12 et la figure 13 regroupent les images du chitosane (a, b, c) et du chitosane modifié avec le fer (d, e, f) ainsi que les courbes caractéristiques EDX des supports obtenues à partir du microscope :



(d)

(e)

(f)

Figure 11: Microscopie du chitosane (a-c) et du chitosane modifié avec Fe (d-f).

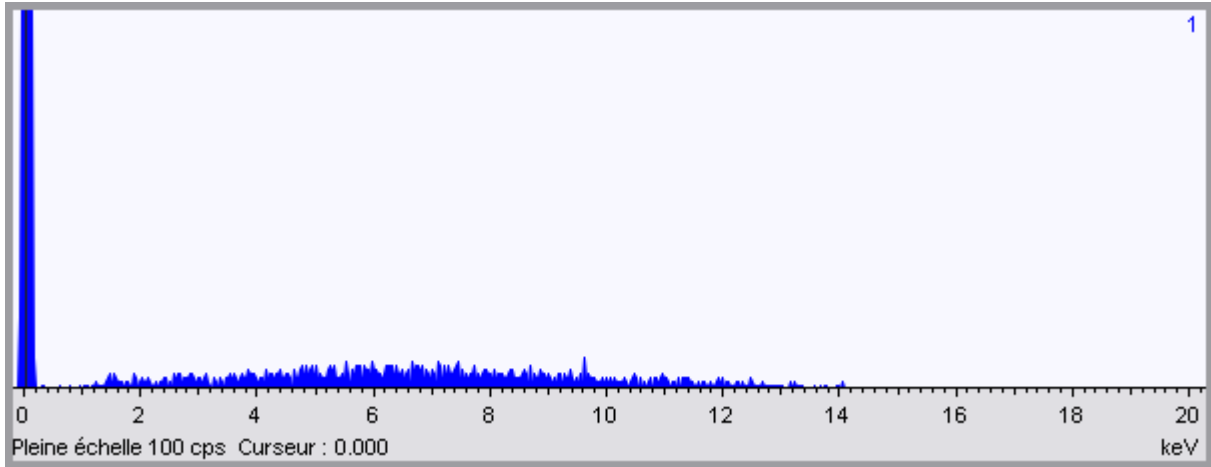


Figure 12: courbe caractéristique des éléments présents à la surface du chitosane.

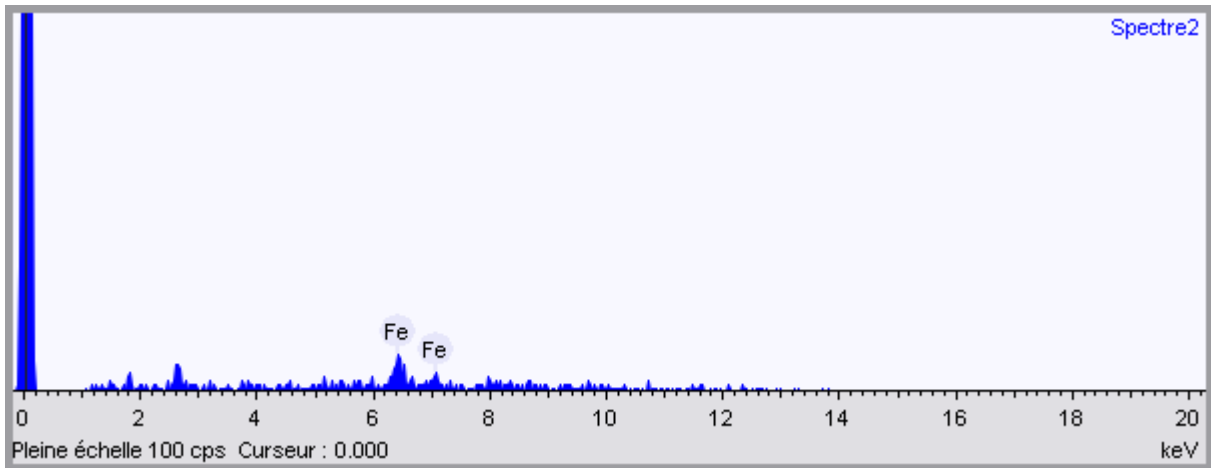


Figure 13: courbe caractéristique des éléments présents à la surface du chitosane modifié.

Bien que la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) employée présente certaines limitations dans l'observation de quelques éléments, à partir des figures 11, 12 et 13 on peut néanmoins remarquer la présence du fer dans le chitosane modifié, ce qui signifie que le fer a bien été imprégné dans le chitosane.

III.5. pH point zéro charge (pHpzc) :

On détermine le point zéro charge en utilisant $pH_f - pH_i = f(pH_i)$.

La figure 14 représente le pHpzc du chitosane et du chitosane modifié avec le fer.

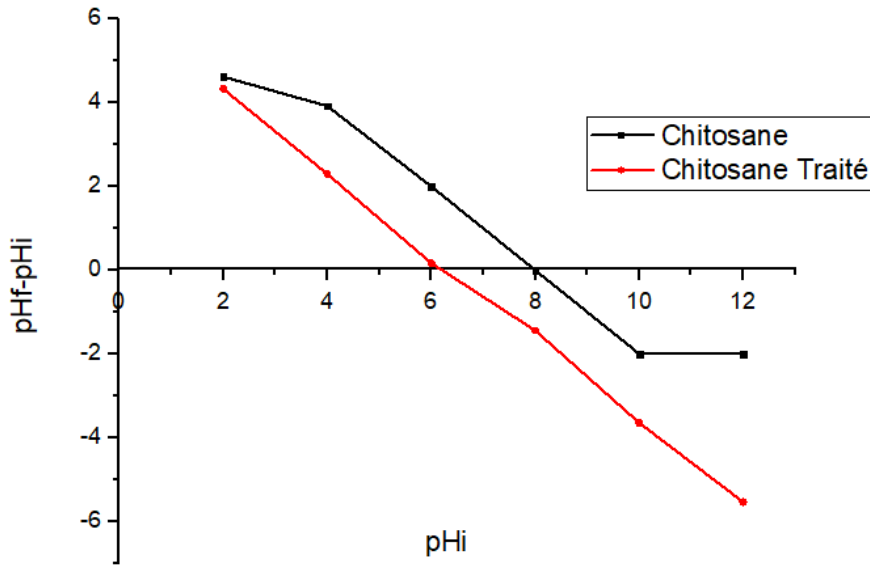


Figure 14: le pH_{zpc} du chitosane brut et modifié avec le fer.

D'après la **figure 14** Pour le chitosane, le point zéro charge est de 8 et pour le chitosane modifié avec du fer, il est de 6.2. Après avoir modifié le chitosane avec du fer, il est possible que la diminution du pH_{zpc} soit causée par une augmentation du nombre de groupes acides à la suite de la modification du chitosane, ce qui favorise l'adsorption des composants organiques [66].

III.6. Détermination de la longueur d'onde maximale de Vert Acide 4G :

La longueur d'onde maximale obtenue pour le VA4G est $\lambda_{max} = 710 \text{ nm}$.

Le courbe d'étalonnage de VA4G est représenté dans la **figure 15** :

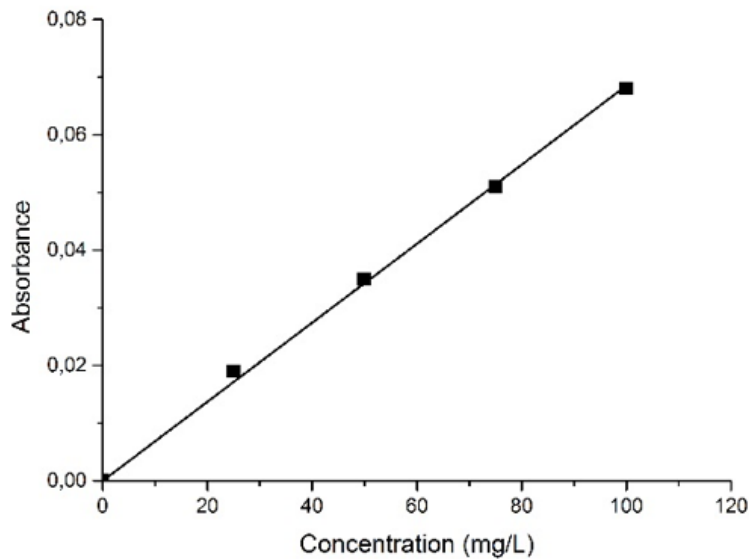


Figure 15: Courbe d'étalonnage du vert acide 4G.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSION

IV. 1. Introduction :

Différentes techniques peuvent être utilisées pour éliminer les colorants textiles présents dans les solutions aqueuses. La méthode de dépollution utilisée dans cette étude est l'adsorption à l'aide du chitosane et du chitosane modifié.

Les cinétiques d'adsorption du colorant textile Vert Acide 4G sont exposées dans ce chapitre, en utilisant les adsorbants étudiés. De plus, nous examinons les différents paramètres qui influencent la capacité de rétention des colorants.

IV. 2. Cinétique d'adsorption :

Pour évaluer la durée de contact appropriée entre les supports et le polluant, la capacité d'adsorption du colorant a été évaluée en fonction du temps.

La cinétique d'adsorption est définie comme le changement temporel de la quantité de polluant, exprimée en milligrammes, fixée par gramme d'adsorbant.

Figure 16 Représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.

On remarque que les cinétiques d'adsorption du colorant par les deux adsorbants employés présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du colorant sur l'adsorbant dès les premières minutes de contact suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

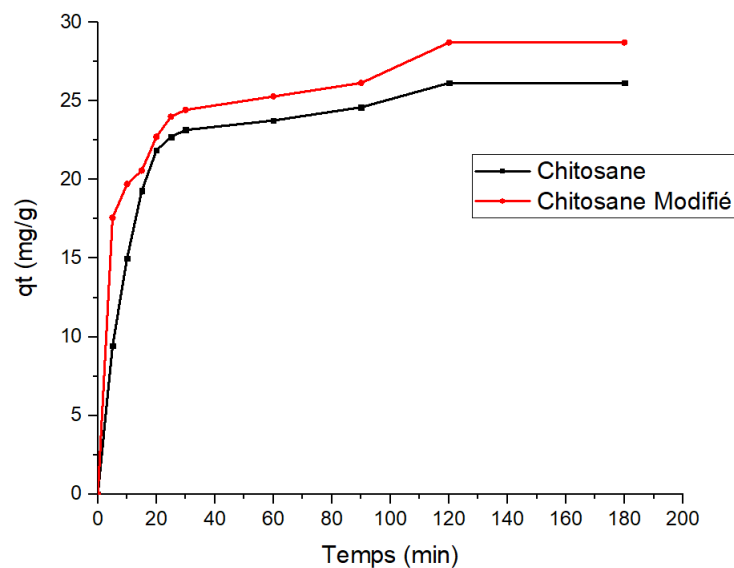


Figure 16: Cinétiques d'adsorption du colorant VA4G sur le chitosane brut et modifié.

L'augmentation rapide de la capacité d'adsorption du colorant pendant les premières minutes est due à l'adsorption de colorant VA4G à la surface des particules de l'adsorbant [70].

On observe ainsi une seconde phase plus lente. Après cette phase on observe un palier de saturation.

Le temps d'équilibre d'adsorption du colorant par les supports est le même et est à 120min.

Cela peut s'expliquer par la présence initiale de nombreux sites actifs disponibles pour l'adsorption, mais au fur et à mesure que le temps passe, ces sites se font plus rares [70].

Les résultats obtenus concernant les quantités fixées à l'équilibre en mg/g sont résumés dans le tableau 11.

Tableau 11: valeurs des quantités du colorant fixées à l'équilibre par le chitosane brut et modifié en mg/g.

Adsorbant	Chitosane	Chitosane modifié
q_e (mg/g)	26.145	28.716
%	88%	96%

Nous remarquons d'après le tableau 11 que la quantité adsorbée du colorant étudié par le chitosane modifié est supérieure à celle du chitosane.

IV. 3. Validation des modèles cinétiques :

Les cinétiques d'adsorption du colorant VA4G sur le chitosane et sa forme modifiée ont été analysées à l'aide de différents modèles cinétiques, notamment les modèles de premier ordre de Lagergren, de pseudo-second ordre, de second ordre ainsi que le modèle d'Elovich.

Les résultats de l'expérience concordent avec le modèle prédictif en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2). Ainsi, le modèle cinétique avec le coefficient de corrélation le plus proche de 1 est adéquat pour décrire de manière précise les processus d'adsorption des colorants [56].

IV.3.1. Détermination des constantes de vitesses :

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant VA4G par le chitosane et le chitosane modifié pour le premier ordre, le pseudo second ordre et le second ordre sont déterminées graphiquement comme suit :

- le premier ordre : $\log (q_e - q_t)/q_e = f(t)$ pour la détermination de k_v .
- le pseudo second ordre : $t/q_t = f(t)$ pour la détermination de K' .
- second ordre : $1/(q_e - q_t) = f(t)$ pour la détermination de k .

On peut observer les résultats obtenus sur les figures 17 à 19 respectivement pour le premier ordre, le pseudo-second ordre et le second ordre:

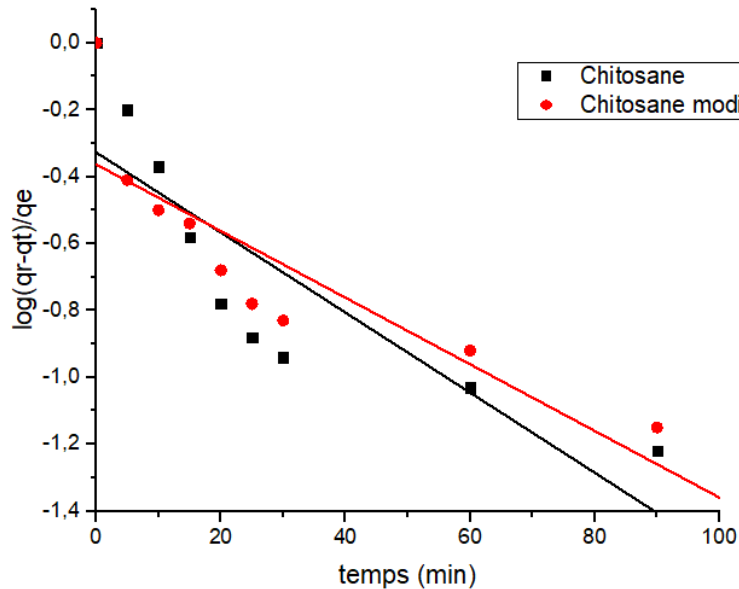


Figure 17: Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

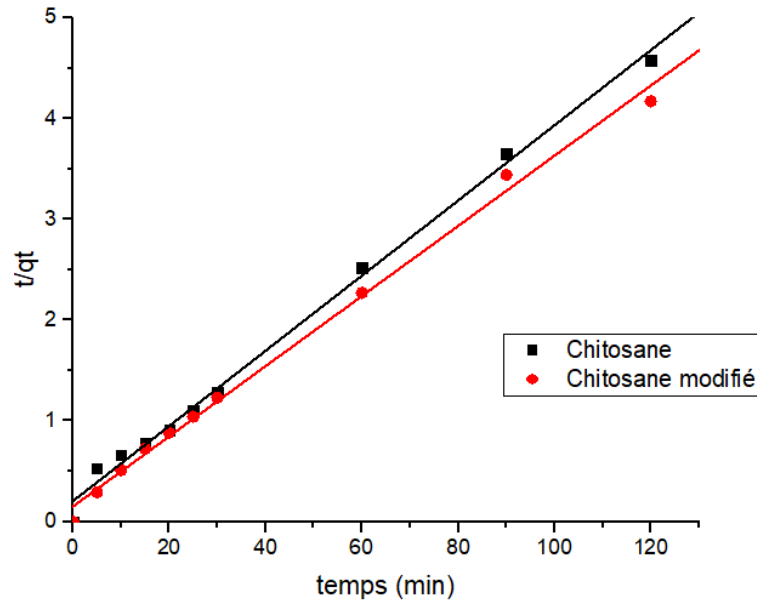


Figure 18: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

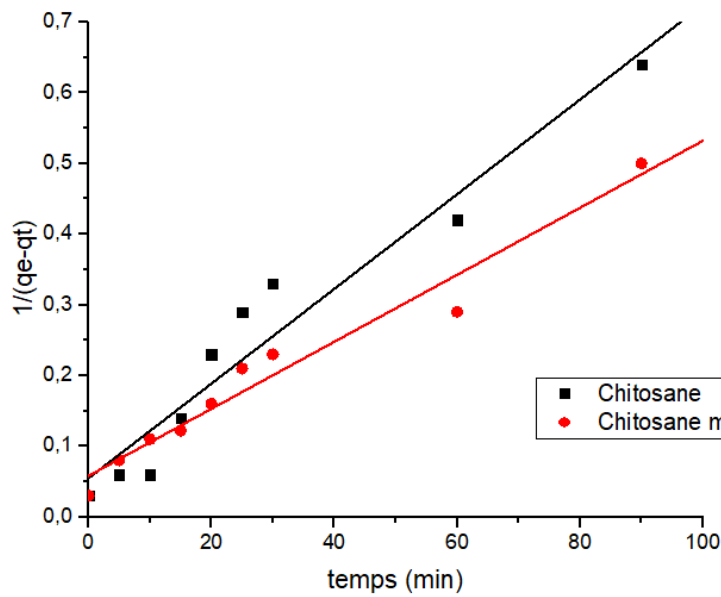


Figure 19: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

Tableau 12: Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption de VA4G sur le chitosane et le chitosane modifié.

Adsorbants	Premier ordre		Pseudo second ordre			Second ordre		
	$K_v(\text{min}^{-1})$	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1}.\text{g}/\text{mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1}.\text{g}/\text{mg}$)	R^2
Chitosane	0.027	0.72	26.81	0.09	0.99	18.29	0.006	0.94
Chitosane Modifié	0.022	0.75	28.72	0.12	0.99	17.2	0.004	0.96

Tableau 13: Comparaison de la quantité absorbée du colorant étudié à l'équilibre par le chitosane et le chitosane modifié entre l'expérience et les modèles utilisés.

Adsorbant	q_e expérimentale (mg/g)	q_e calculé par pseudo second ordre (mg/g)	q_e calculé par second ordre (mg/g)
Chitosane	26.145	26.81	18.29
Chitosane modifié	28.716	28.72	17.2

Selon les résultats regroupés dans le tableau 12 et la comparaison réalisée dans le tableau 13, il semble que le modèle du pseudo second ordre soit le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant sur les supports étudiés, avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$). Les valeurs de q_e obtenues sont également similaires à celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme encore que les cinétiques d'adsorption du VA4G sur les deux adsorbants étudiés sont de type pseudo second ordre.

IV.3.2. Modèle d'Elovich :

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_e}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t) \quad (1)$$

L'intégration de cette l'équation donne l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \times \ln(t) \quad (2)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

t : temps de contact (min).

α : taux initiale d'adsorption (mg/g.min).

β : constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption (g/mg).

Le modèle cinétique d'Elovich a été appliqué aux données expérimentales en traçant la courbe q_t en fonction de $\ln(t)$. Les valeurs des paramètres α et β de ce modèle ont pu être déterminées respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette représentation graphique.

La figure 20 illustre les résultats obtenus avec le modèle cinétique d'Elovich. Le tableau 14 rassemble les valeurs des paramètres de ce modèle, déterminées à partir des représentations graphiques.

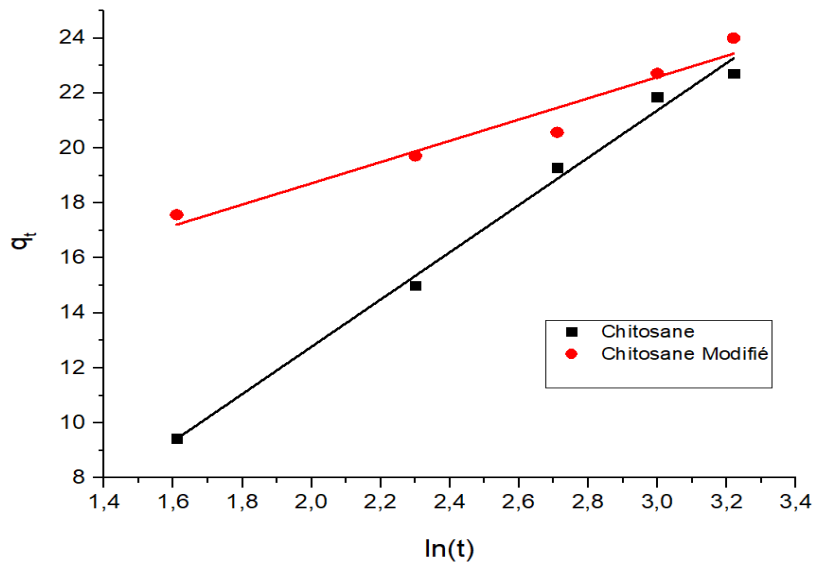


Figure 20: Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption de VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

Tableau 14: Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption de VA4G sur le chitosane et le chitosane modifié.

Adsorbant	Chitosane	Chitosane modifié
R^2	0.84	0.95
α (mg.g-1 .min-1)	14.01	77.06
β (g.mg-1)	0.21	0.23

Les graphiques montrant une relation linéaire entre q_t et $\ln t$, combinés à des valeurs de R^2 très proches de 1, indiquent clairement que le modèle d'Elovich décrit bien le processus. Cela confirme la nature chimique de la réaction d'adsorption du VA4G sur le chitosane et le chitosane modifié. Cependant, bien que le modèle soit applicable, les valeurs calculées des constantes α et β ne correspondent pas aux données expérimentales observées.

Les hypothèses simplificatrices du modèle d'Elovich concernant l'occupation progressive des sites d'adsorption ne semblent pas être adaptées au système adsorbat/adsorbant particulier étudié ici. Par conséquent, bien que ce modèle soit couramment utilisé, il ne permet pas de décrire avec précision le comportement observé expérimentalement pour ce cas précis, car ses suppositions de base ne sont pas totalement validées [61].

IV. 3. Effet de la concentration initial du colorant sur l'adsorption :

Dans cette étude, l'influence de la concentration initiale de la solution à 100 ppm a été examinée. Pour ce faire, des solutions de concentrations variées de 10, 20, 30, 50, 70 et 100 mg/l ont été préparées à partir de la solution à 100 ppm. Cette série de solutions a permis d'évaluer les effets de différentes concentrations sur la réaction avec le chitosane. Par la suite, dans chaque solution préparée, 0.3L ont été prélevés et mélangés avec 1 g d'adsorbant. Tout en maintenant une agitation moyenne à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 120 min.

Les graphiques de la figure 21 mettent en évidence que la quantité de colorant adsorbée sur les différents matériaux dépend de la concentration initiale en colorant dans la solution. On observe une augmentation rapide de la quantité adsorbée jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint.

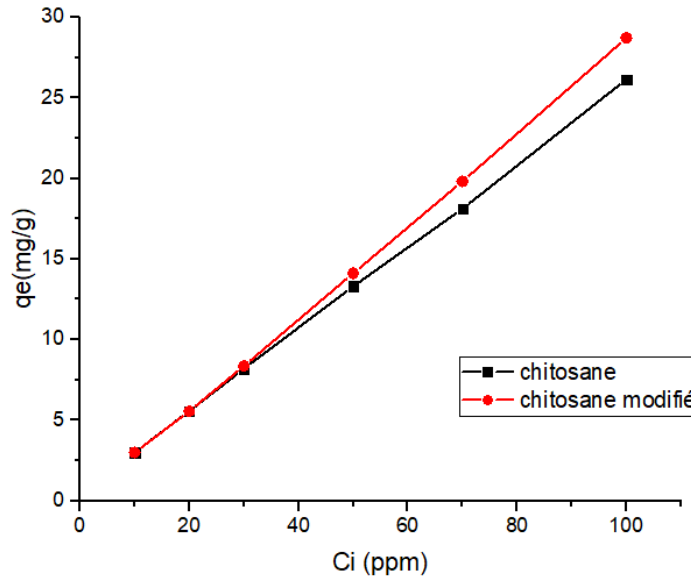


Figure 21: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du vert acide 4G sur le chitosane et le chitosane modifié.

IV. 4. Modélisation des isothermes d'adsorptions :

Des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés pour décrire l'interaction entre le soluté et l'adsorbant.

Afin de déterminer le modèle d'isotherme le plus adapté pour décrire l'adsorption du colorant, les données expérimentales ont été représentées graphiquement selon les équations linéarisées des modèles de Freundlich et de Langmuir :

- $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$ pour Freundlich afin de déterminer n et K .
- $C_e/q_e = f(C_e)$ pour Langmuir afin de déterminer q_m et b .

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich et leurs coefficients de corrélation (R^2) sont présentés dans le tableau 15.

Les courbes représentant les deux modèles sont donnés dans les figures 22-25.

❖ **Modèle de Freundlich :**

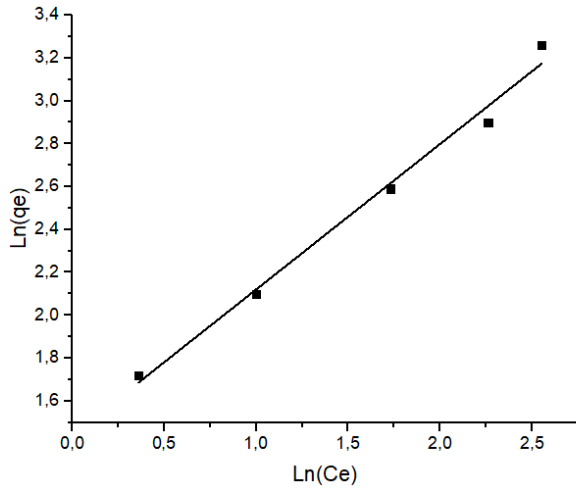


Figure 22 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du VA4G sur le chitosane

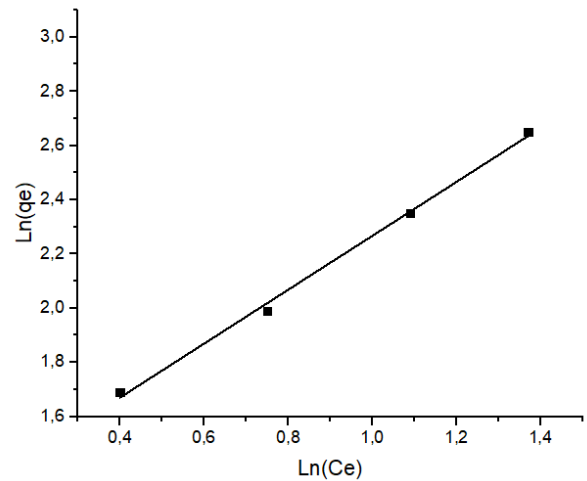


Figure 23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du VA4G sur le chitosane modifié.

❖ **Modèle de Langmuir :**

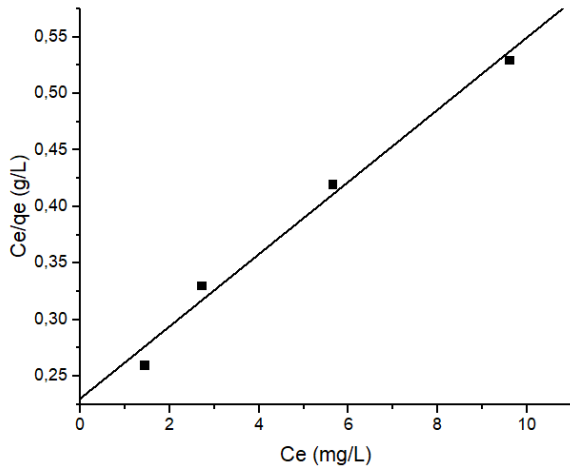


Figure 24: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de langmuir du VA4G sur le chitosane.

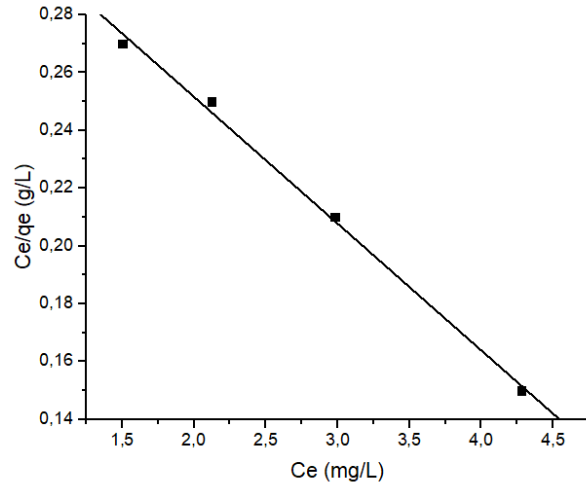


Figure 25: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de langmuir du VA4G sur le chitosane modifié.

Tableau 15: Constantes des isothermes d'adsorption de VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

Adsorbant	freundlich			langmuir		
	K (L/g)	n	R ²	q _m (mg/g)	b(L/mg)	R ²
Chitosane	4.22	1.49	0.98	32.25	0.13	0.98
Chitosane modifié	3.56	1.04	0.99	-23.25	-0.12	0.99

Les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich, une équation empirique décrivant des systèmes d'adsorption hétérogènes [60], sont très élevés, allant de 0,98 à 0,99. De plus, selon les valeurs calculées du facteur n, il est possible d'observer une adsorption favorable du vert acide 4G sur les adsorbants étudiés en fonction des conditions.

Le modèle de Langmuir est basé sur l'idée que l'adsorption se déroule sur des sites identiques de l'adsorbant [59]. Malgré le bon coefficient de corrélation (0,99) trouvé pour l'adsorption de VA4G sur les deux supports, les valeurs de la capacité maximale d'adsorption q_m diffèrent considérablement des valeurs expérimentales. Cet écart permet de conclure que, pour la gamme de concentrations étudiée, le modèle de Langmuir n'est pas adapté pour décrire de manière satisfaisante le système d'adsorption en question. La gamme de concentrations choisie n'est pas idéale pour une modélisation précise par l'isotherme de Langmuir dans ce cas d'étude [71].

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich semble mieux décrire les isothermes d'adsorption du colorant vert acide 4G (VA4G) sur le chitosane et le chitosane modifié. Alors que le modèle de Langmuir s'est avéré inadapté pour représenter les données expérimentales, le modèle de Freundlich offre une meilleure corrélation et une description plus précise du processus d'adsorption du VA4G sur ces deux adsorbants. Cela suggère que les hypothèses du modèle de Freundlich, prenant en compte l'hétérogénéité de surface et les interactions latérales, correspondent mieux aux caractéristiques et au mécanisme d'adsorption dans ce système particulier.

IV.5. Effet de la température :

L'impact de la température sur l'adsorption du colorant VA4G a été étudié en mettant en contact 300 ml de solution colorée à 100 ppm avec 1 g d'adsorbant dans un bécher de 500ml pendant 120 minutes. Cette expérience a été répétée à différentes températures allant de 10°C jusqu'à 50°C. Afin de maintenir une température constante tout au long de l'expérience, un système de contrôle de température a été mis en place. De plus, une agitation moyenne a été appliquée pour assurer un bon contact entre le colorant et l'adsorbant.

La figure 26 illustre les résultats obtenus, montrant qu'une élévation de la température entraîne une réduction de la capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre.

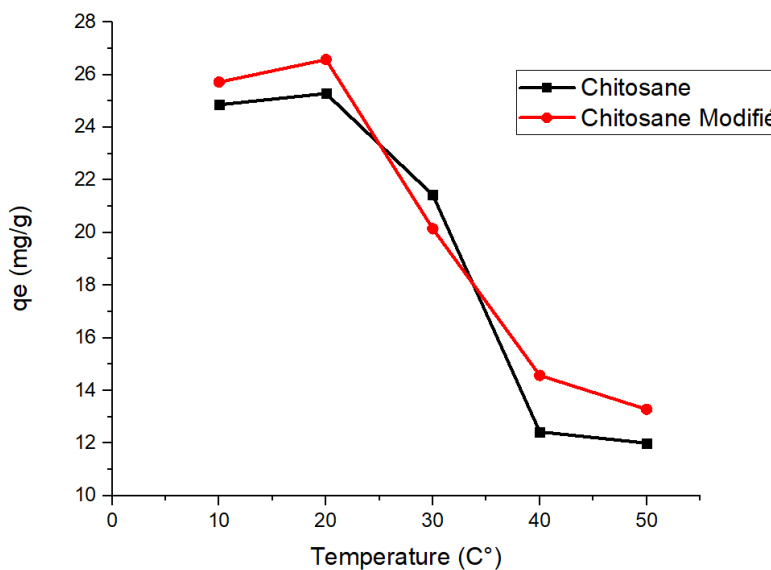


Figure 26: Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du colorant VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

IV.6. Effet de pH :

Pour analyser l'effet du pH sur l'adsorption du colorant VA4G, une série d'expériences a été réalisée en mettant en contact 1 g d'adsorbant avec 300 ml d'une solution de colorant à 100 mg/L. Le pH de ces solutions a été ajusté entre 2 et 12 en utilisant soit une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 M pour les milieux acides, soit une solution de soude (NaOH) 0,1 M pour les milieux basiques.

La figure 28 représente la quantité de colorant fixée à l'équilibre en fonction du pH.

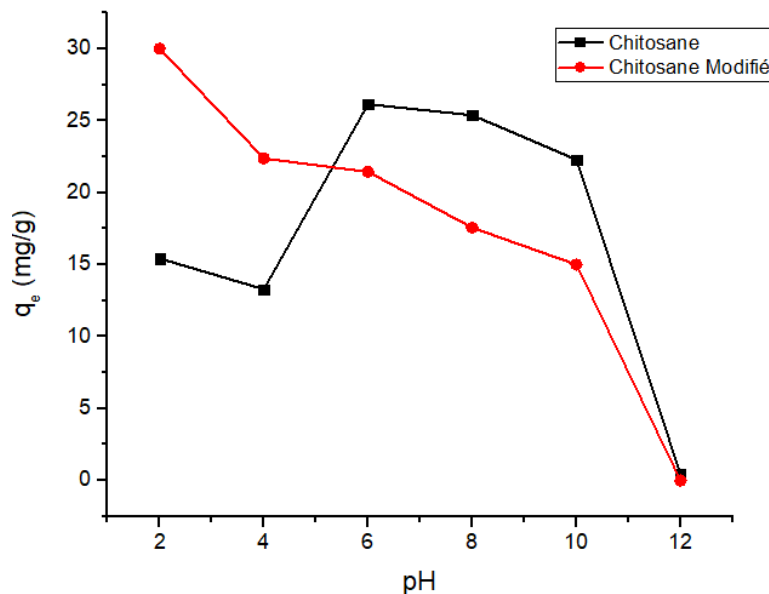


Figure 27: Effet du pH initial sur l'adsorption du VA4G sur le chitosane et le chitosane modifié.

La figure 28 montre ;

❖ Pour le chitosane :

A $pH < pHPZC$: On observe une légère diminution de la quantité de VA4G adsorbée dans la gamme de pH allant de 2 à 4, Puis, lorsque le pH augmente et se rapproche du $pHPZC$, la quantité adsorbée s'accroît. Ce phénomène pourrait s'expliquer par les forces d'attraction entre l'adsorbant chargé positivement et l'adsorbant chargé négativement (VA4G) [61].

A $pH > pHPZC$: au-delà du $pHPZC$, la quantité de VA4G adsorbée diminue. Cela est probablement dû à la répulsion entre l'adsorbant, devenu chargé négativement à des pH supérieurs au $pHPZC$, et l'adsorbant anionique (VA4G) [61].

❖ **Pour le chitosane modifié :**

A $pH < pH_{PZC}$: Quand le pH est très acide (30 mg/g à $pH=2$), l'adsorption atteint son maximum, puis elle diminue progressivement à mesure que le pH augmente. Il est possible que cela soit dû à une attraction entre les molécules du colorant chargées négativement et les ions hydrogène (H^+) présents en grande quantité dans la solution à pH acide [61].

A $pH > pH_{PZC}$: Ensuite, elle diminue jusqu'à 0 mg/g à un pH de 12 en raison de la répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat [61].

IV.7. Effet de la vitesse d'agitation :

Dans le cadre de cette expérience, 300ml de la solution à 100 ppm ont été mesurés avec précision et combinés avec 1g de l'adsorbant.

Les vitesses d'agitation suivantes ont été sélectionnées pour étudier l'impact de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption de colorant par les supports étudiés. 0 tr/min (absence de mouvement), 400 tr/min (mouvement moyen) et 900 tr/min (mouvement maximal).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 29.

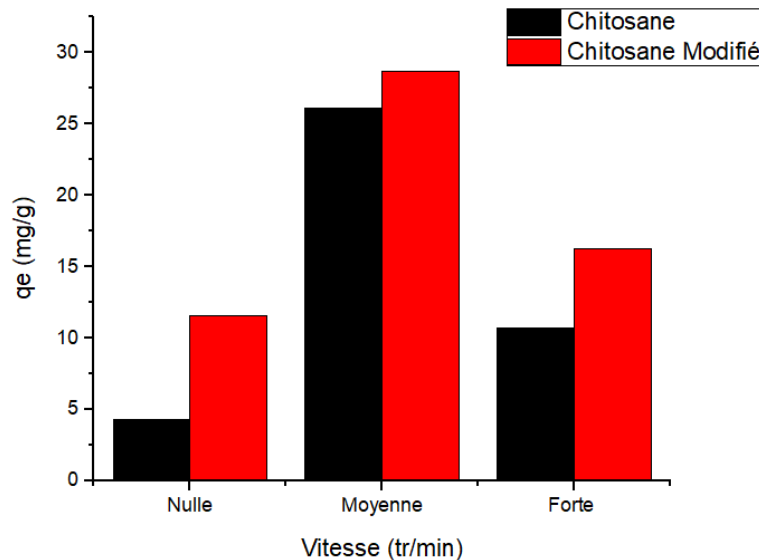


Figure 28: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption Acide VA4G par le chitosane et le chitosane modifié.

D'après les résultats illustrés sur la figure 29, on observe que pour les deux types de chitosane, la quantité adsorbée augmente lorsqu'on passe d'une vitesse d'agitation nulle à une vitesse moyenne. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une agitation modérée favorise le transfert de masse des molécules à adsorber vers la surface du chitosane, améliorant ainsi l'adsorption [61].

Cependant, lorsque la vitesse d'agitation devient forte, on constate une diminution de la quantité adsorbée par rapport à la vitesse moyenne. Cette baisse peut être due à une désorption partielle des molécules déjà adsorbées [61].

On remarque également que le chitosane traité présente une meilleure capacité d'adsorption que le chitosane non traité, quelle que soit la vitesse d'agitation. Cela suggère que le traitement appliqué au chitosane a permis d'améliorer ses propriétés adsorbantes [61].

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude porte sur la dépollution des eaux usées contaminées par les rejets de colorants textiles.

L'objectif est de comparer les capacités d'adsorption du chitosane et du chitosane modifié comme supports adsorbants.

La première partie présente une étude bibliographique sur le chitosane, les colorants en général et l'adsorption en particulier.

La deuxième partie décrit les techniques d'analyses physico-chimiques utilisées : spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Les résultats montrent que les adsorbants ont des propriétés amorphes et que la modification avec le fer augmente la surface spécifique du chitosane.

Les cinétiques d'adsorption du colorant VA4G sur ces supports mettent en évidence une amélioration de la capacité après la modification du chitosane avec le fer. L'équilibre est atteint après 120 min de contact.

Les cinétiques suivent le modèle du pseudo-second ordre.

La modélisation des isothermes d'adsorption révèle que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes et l'étude de l'influence du pH initial montre l'impact du pH sur la capacité d'adsorption.

L'étude thermodynamique suggère un processus endothermique d'adsorption physique avec une enthalpie inférieure à 40kJ/mol.

Enfin, une vitesse d'agitation moyenne favorise l'adsorption du colorant sur les adsorbants et donc la capacité de rétention, contrairement aux vitesses nulle ou forte.

Perspectives :

- Prévoir des essais d'adsorption d'autres colorants sur les memes supports.
- Prévoir des essais d'adsorption d'autres polluants sur les deux adsorbants utilisés.
- Essai d'adsorption sur des rejets réels en étudiant d'autres paramètres.

REFERENCES

1. Rita Kant, R.K., *Textile dyeing industry an environmental hazard*. 2012.
2. Alsbaiee, A., et al., *Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer*. 2016. **529**(7585): p. 190-194.
3. Holme, I.J.C.T., *Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy*. 2006. **122**(5): p. 235-251.
4. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. 2011. **24**(3): p. 209-238.
5. Adeyemo, A.A., I.O. Adeoye, and O.S.J.A.W.S. Bello, *Adsorption of dyes using different types of clay: a review*. 2017. **7**: p. 543-568.
6. Crepy, M.J.D.p.l.m.d.t., *Dermatoses professionnelles aux colorants*. 2004(100): p. 565-576.
7. Zee, F.J.N.W.U., *Anaerobic azo dye reduction*. 2002.
8. Nanomaterials, J.o.N.J.J.o., *Corrigendum to "Study of Modern Nano Enhanced Techniques for Removal of Dyes and Metals"*. 2019. **2019**.
9. Gomaa, O.M., R. Fathey, and H.J.N.-C.T.W.W.T. Abd El Kareem, *BIOTECHNOLOGICAL APPLICATIONS OF FUNGI IN TEXTILE WASTEWATER BIOREMEDIATION*. p. 79.
10. Sana, S.S., et al., *Silver nanoparticles-based composite for dye removal: a comprehensive review*. 2022. **6**: p. 100161.
11. El Harfi, S. and A.J.A.J.o.E.E.S. El Harfi, *Classifications, properties and applications of textile dyes: A review*. 2017. **3**(3): p. 00000-3 N° 3 (2017) 311-320.
12. Benkhaya, S., S. M'rabet, and A.J.I.C.C. El Harfi, *A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes*. 2020. **115**: p. 107891.
13. Dalhatou, S., *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries*. 2014, Université de Grenoble; Université de Yaoundé I.
14. Benkhaya, S., S. M'rabet, and A.J.H. El Harfi, *Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes*. 2020. **6**(1).
15. Abd El-Rahim, W.M., et al., *Biodegradation of azo dyes by bacterial or fungal consortium and identification of the biodegradation products*. 2021. **47**(3): p. 269-276.
16. Zeng, Q., et al., *Biogenic sulfide for azo dye decolorization from textile dyeing wastewater*. 2021. **283**: p. 131158.

17. Afreen, S., et al., *Screening and optimization of laccase from cyanobacteria with its potential in decolorization of anthraquinonic dye Remazol Brilliant Blue R*. 2017. **10**: p. 403-410.
18. Li, H.-h., et al., *Bacterial degradation of anthraquinone dyes*. 2019. **20**(6): p. 528-540.
19. Choi, K.-Y.J.D. and Pigments, *Discoloration of indigo dyes by eco-friendly biocatalysts*. 2021. **184**: p. 108749.
20. Głowacki, E.D., et al., *Indigo and Tyrian purple—from ancient natural dyes to modern organic semiconductors*. 2012. **52**(6): p. 540-551.
21. MOUMENINE, S.J.M.d.i.e.c., Université de Tlemcen, *Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant*. 2011.
22. Azmi, W., et al., *Biodegradation of triphenylmethane dyes*. 1998. **22**(3): p. 185-191.
23. Berradi, M., et al., *Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs*. 2019. **5**(11).
24. Borhane, G.J.M.d.M., Université Constantine, *Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux*. 2014. **1**.
25. Booth, G., et al., *Dyes, general survey*. 2000.
26. Chindeka, F., et al., *Fabrication of dye-sensitized solar cells based on push-pull asymmetrical substituted zinc and copper phthalocyanines and reduced graphene oxide nanosheets*. 2020. **399**: p. 112612.
27. El Aggadi, S., et al., *Anodic oxidation of a water-soluble copper phthalocyanine dye with different operating parameters*. 2021. **45**: p. 7278-7281.
28. Aspland, J.J.T.C.C., *Vat dyes and their application*. 1992. **24**(1): p. 22-24.
29. Smahi, Z., *Essais de valorisation d'un déchet cellulosique: tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques*. 2017, PhD thesis in Science, Abou-Bekr Belkaïd–Tlemcen University, Algeria.
30. Pearce, C., et al., *The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review*. 2003. **58**(3): p. 179-196.
31. Mandal, S. and S.J.J.o.E.C.E. Natarajan, *Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZnO/Zn_xFe_{3-x}O₄ mixed oxides*. 2015. **3**(2): p. 1185-1193.
32. Barka, N., et al., *Degradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO₂-supporté*. 2008: p. 9-16.
33. Kacha, S., M. Ouali, and S.J.R.d.s.d.l.e. Elmaleh, *Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium*. 1997. **10**(2): p. 233-248.
34. Dávila-Jiménez, M.M., et al., *Photodegradation of the anthraquinonic dye Acid Green 25 by TiO₂ immobilized on carbonized avocado kernels: Intermediates and toxicity*. 2015. **166**: p. 241-250.

35. Benaissa, A., *Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*. 2012.
36. Eltaweil, A.S., et al., *Chitosan based adsorbents for the removal of phosphate and nitrate: A critical review*. 2021. **274**: p. 118671.
37. Khanafari, A., R. Marandi, and S. Sanati, *Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods*. 2008.
38. Ifuku, S. and H.J.N. Saimoto, *Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications*. 2012. **4(11)**: p. 3308-3318.
39. Kadouche, S., *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux*. 2013, Université Mouloud Mammeri.
40. Wang, W., et al., *Chitosan derivatives and their application in biomedicine*. 2020. **21(2)**: p. 487.
41. Arfin, T.J.C.d., composites and applications, *Chitosan and its derivatives: overview of commercial applications in diverse fields*. 2017: p. 115-149.
42. Jardine, A., S.J.P. Sayed, and A. Chemistry, *Valorisation of chitinous biomass for antimicrobial applications*. 2018. **90(2)**: p. 293-304.
43. Bornet, A. and P.-L.J.Ç.E.O. Teissedre, *Applications and interest of chitin, chitosan and their derivatives in enology*. 2005. **39(4)**: p. 199-207.
44. Crini, G., et al., *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*. 2009: Presses Univ. Franche-Comté.
45. Rinaudo, M., M. Milas, and P.J.I.j.o.b.m. Le Dung, *Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion*. 1993. **15(5)**: p. 281-285.
46. Onesippe, C., *Étude des systèmes polyélectrolyte-tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide-gaz: application à l'élaboration de micro-capsules*. 2005, Montpellier 2.
47. Tizaoui, K., *Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse: Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains" CET de Saf-Saf*. 2019, Thèse de Doctorat. Université Abou-BekrBelkaid-Tlemcen.
48. Benhamouda, B., *Etude comparative de l'adsorption de polluants sur une montmorillonite et sur le kaolin*. 2021.
49. Schneider, D., et al., *Advanced textural characterization of biogenic silica by nitrogen physisorption, positron annihilation lifetime spectroscopy and hyperpolarized ¹²⁹Xe NMR spectroscopy*. 2020. **307**: p. 110515.
50. Bruch, L.J.S.S., *Theory of physisorption interactions*. 1983. **125(1)**: p. 194-217.
51. Harter, R.D.J., *Adsorption phenomena*. 1986.
52. RIHANI, K., *Étude de possibilité d'adsorption des ions cuivre par une bentonite modifiée*.

53. Chaheb, N., *L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt*. 2016.
54. Al-Othman, Z.A., R. Ali, and M.J.C.e.j. Naushad, *Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies*. 2012. **184**: p. 238-247.
55. Wang, S., et al., *The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China*. 2009. **249**(3): p. 991-995.
56. Vafakhah, S., et al., *Adsorption kinetics of cupric ions on mixture of modified corn stalk and modified tomato waste*. 2016. **8**(13): p. 1238-1250.
57. Thabet, M.S., A.M.J.J.o.E. Ismaiel, and A. Sciences, *Sol-gel γ -Al₂O₃ nanoparticles assessment of the removal of eosin yellow using: adsorption, kinetic and thermodynamic parameters*. 2016. **6**(03): p. 70.
58. ZIATI, M., *Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement*. 2012.
59. Armbruster, M.H. and J.J.J.o.t.A.C.S. Austin, *The adsorption of gases on plane surfaces of mica*. 1938. **60**(2): p. 467-475.
60. Hashemian, S., M.K. Ardakani, and H. Salehifar, *Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe₂O₄ composite*. 2013.
61. LANSARI, I., *Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels*. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
62. TIZAOUI, K., *Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes*. 2014.
63. Ghayaza, M., *Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets*. 2012, Université d'Orléans.
64. BOUAZZA, F., *Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées*. 2012.
65. McCafferty, E.J.E.A., *Relationship between the isoelectric point (pH_{pzc}) and the potential of zero charge (E_{pzc}) for passive metals*. 2010. **55**(5): p. 1630-1637.
66. Bakatula, E.N., et al., *Determination of point of zero charge of natural organic materials*. 2018. **25**: p. 7823-7833.
67. Martine, N.M., *Analyse d'un mélange binaire par spectrophotométrie*.
68. Liu, C., et al., *Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium*. 2007. **68**(1): p. 17-25.
69. Hafsa, J., et al. *Antioxidant and antimicrobial properties of chitin and chitosan extracted from *Parapenaeus Longirostris* shrimp shell waste*. in *Annales pharmaceutiques francaises*. 2016. Elsevier.

70. Fayoud, N., et al., *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)*. 2015. **6**(11): p. 3295-3306.
71. Krou, N.J., *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. 2010.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسه فعاليه الكيتوزان في تثبيت اصبغه النسيج (الاخضر الحميضي 4ج) من أجل التخلص منها. التقنيه المستعمله هي الإدمصاص التي تعتمد فعاليتها على عدة عوامل (التركيز، الحموضة، درجة الحرارة و سرعة التحريك). عدة نماذج حركيه ديناميكيه وايزوثرميه استعملت من اجل اظهار كميته الملون المثبتة من طرف المواد المستعمله. النتائج المتحصل عليها تثبت أهميه التقنيه في إستعمال الكيتوزان في إدمصاص الاخضر الحميضي 4ج منالمياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: كيتوزان، إدمصاص، أصبغة النسيج، الاخضر الحمضي 4ج.

Résumé

Ce manuscrit a pour objectif de tester l'efficacité Du chitosane et du chitosane modifié avec le fer. Dans l'élimination d'un colorant textile (le vert acide 4G) pour le traitement des eaux usées. La technique utilisée est l'absorption dont la performance dépend d'un certain membre de paramètres (Concentration initiale, Température, pH, Vitesse d'agitation). Différents modèles cinétiques et thermodynamique ont été appliquées afin d'évaluer la capacité des matériaux étudiés à fixer les colorants. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation du chitosane et du chitosane modifié dans l'élimination du vert acide 4G.

Mots clés: chitosane, Absorption, Vert Acid 4G, Colorant textile.

Summary

This study aims to test the effectiveness of chitosan and modified chitosan in the retention of textile dye (Acid green 4G) for water treatment. The technique used for deppoluting is absorption. It's performance depends on certain parameters (concentration, temperature, pH and stirring speed). kinetic thermodynamic and

adsorption isotherms models are applied to evaluate the capacities of each absorbance to retain for green absorbent to retain AG4G. the results obtained showed the practical interest of the use of chitosan in depolluting water contaminated by this textile dye.

keywords: chitosan, asorption, textile dye, acid green 4G.