

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option :

Génie de l'Environnement

Thème

**Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination
du naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée**

Réalisé par :

YAHIAOUI Yasmina

IDIR Feriel

Soutenu le : 04/07/2017, devant le jury composé de :

Président : M^r A.KACHBI

Examineur : M^{me} F.OUAGHLIS

Encadreur : M^{me} O.SENHADJI

Promotion 2016-2017

Remerciements

Les travaux de ce mémoire ont été réalisés dans le laboratoire des procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération (LPMTSR), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de Université Abderrahmane Mira-Bejaia sous la direction de madame SENHADJI.

Nous tenons à adresser notre profonde gratitude et nos sincères remerciements au professeur O.SENHADJI qui a bien voulu nous encadrer ; pour tout le temps qu'elle nous a consacré, pour ses précieux conseils, ses remarques pertinentes, sa grande générosité dans le partage de ses connaissances qui nous ont permis de mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci est aussi adressé à l'ensemble de personnel technique du LPMTSR et plus particulièrement Mme MOKHTARI et Mme BENAMOR.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont apporté aide et conseil pendant tout notre travail.

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

DD : Degré de désacétylation

Eq : Equation

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

[Nap] : Concentration du naphthalène

UV : Ultra-Violet

Liste des figures

Figure I.1. Structure chimique du chitosane commercial.....	4
Figure I.2. Schéma de réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde.....	10
Figure I.3. Schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.....	11
Figure I.4. Structure chimique du naphthalène.....	13
Figure I.5. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	19
Figure I.6. Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs.....	21
Figure II.1. Courbe d'étalonnage du naphthalène à 275 nm.....	27
Figure III.1. Evolution du pourcentage d'adsorption du naphthalène en fonction du temps de contact.....	31
Figure III.2. Influence de la masse d'adsorbant sur la rétention du naphthalène.....	32
Figure III.3. Effet du pH sur l'élimination du naphthalène par les billes de chitosane.....	33
Figure III.4. Variation du taux d'extraction du naphthalène en fonction de sa concentration initiale.....	34
Figure III.5. Isotherme d'adsorption du naphthalène $Q_e = f(C_e)$	35
Figure III.6. Isotherme d'adsorption du naphthalène selon le modèle de Langmuir.....	36
Figure III.7. Isotherme d'adsorption du naphthalène selon le modèle de Freundlich....	37
Figure III.8. Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo-premier-ordre.....	38
Figure III.9. Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo second-ordre.....	39

Liste des tableaux

Tableau I.1. Différentes application du chitosane.....	8
Tableau I.2. Avantages et inconvénients de quelques matériaux utilisés pour le traitement des eaux.....	12
Tableau. I.4. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	18
Tableau II.1. Réactifs chimiques utilisés.....	26
Tableau II.2. Caractéristiques et structure chimique du naphthalène.....	27
Tableau III.1. Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du naphthalène sur les billes de chitosane.....	37
Tableau III.2. Constantes cinétiques d'adsorption relatives aux deux modèles du pseudo premier et second ordre.....	39

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Le chitosane	3
I.1.1. Historique.....	3
I.1.2. Définition.....	3
I.1.3. Procédés d'obtention du chitosane.....	4
I.1.4. Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	5
I.1.5. Propriétés biologiques.....	7
I.1.6. Applications générales du chitosane.....	8
I.1.7. Gels de chitosane.....	9
I.1.8. Avantages et inconvénients.....	11
I.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	13
I.2.1. Généralité sur le naphthalène.....	13
I.2.2. Utilisation du naphthalène.....	14
I.2.3. Principales sources d'exposition.....	14
I.2.4. Propriétés physico-chimiques.....	14
I.2.5. Effet sur la santé de l'homme.....	15
I.2.6. Effet sur l'environnement.....	15
I.3. L'adsorption.....	17
I.3.1. Généralité sur l'adsorption.....	17
I.3.2. Types d'adsorption.....	17
I.3.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	19
I.3.4. Isotherme d'adsorption.....	20

I.3.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	20
I.3.4.2. Modélisation de l'adsorption.....	22
I.3.5. Cinétique d'adsorption.....	24

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

II.1. Réactifs chimiques.....	26
II.2. Préparation des solutions.....	27
II.3. Préparation des billes de chitosane.....	28
II.4. Préparation des billes de chitosane modifiées.....	28
II.5. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption.....	28
II.6. Méthode d'Analyse.....	29
II.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	29

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption.....	30
III.2. Isotherme d'adsorption.....	34
III.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	35
III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	37
III.4. Régénération de l'adsorbant.....	40
Conclusion générale.....	41
Références bibliographiques	
Résumé	

Introduction
générale

Introduction générale :

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement [1].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [2]. Parmi les rejets particulièrement polluants pour l'eau, on cite les composés organiques qui se sont accrus au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet de l'abondance des activités humaines [3].

Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'oriente vers la mise en œuvre de procédés innovants pour le traitement de ces polluants non ou peu biodégradables [3].

Plusieurs techniques ont été employées pour le traitement des effluents industriels, parmi ces procédés le processus d'adsorption qui présente de nombreux avantages, en particulier sa viabilité économique par l'utilisation simple et efficace de supports poreux naturels ou synthétiques. Néanmoins, l'efficacité du processus d'adsorption dépend de nombreux paramètres en particulier des matériaux préparés et utilisés comme adsorbants (porosité et composition de la surface). Ainsi, nous rappelons que l'utilisation du charbon «actif» dans les processus d'adsorption est particulièrement prometteuse vu sa forte capacité d'adsorption liée essentiellement à sa grande surface spécifique plutôt qu'à ses interactions de surface avec les éléments en contact. Néanmoins, ce support reste très onéreux ce qui pèse lourdement sur le coût de l'opération du traitement des eaux usées, ceci a motivé un nombre important de chercheurs à orienter leurs travaux vers la recherche de nouveaux adsorbants [3]. Ces derniers dérivent de plusieurs sources naturelles telles que les produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses

propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement [1].

Les hydrocarbures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) en particulier sont parmi les polluants les plus nuisibles pour l'environnement, leur élimination reste un objectif visé par beaucoup de spécialistes qui travaillent dans ce domaine. Ils sont connus pour leurs toxicités et dangers pour l'environnement, et sont couramment retrouvés dans les effluents industriels. Le naphthalène est le plus léger des HAPs, et est souvent rencontré dans les effluents industriels puisqu'il est très utilisé dans le domaine de la chimie de synthèse.

L'objectif de ce travail est l'exploration de l'élimination du naphthalène par adsorption sur un matériau élaboré à partir de Chitosane.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres ; le premier incluant trois parties, est consacré à la synthèse bibliographique et regroupe des notions de base sur le chitosane, le naphthalène et l'adsorption. Le second chapitre est consacré à la mise en œuvre expérimentale. Quant au troisième chapitre, est destiné à l'exploitation des résultats obtenus et à leurs interprétations. On termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude avec présentation de quelques perspectives.

Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Le chitosane

I.1.1. Historique :

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. C'est en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler.

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables.

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [4].

I.1.2. Définition :

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé.

Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N-acétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables, et liées entre elles par des liaisons β (1-4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [1].

Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans le mycélium de *Mucor rouxii*, *Rhizopusoryzae* et *Absidiacoerulea*, et

n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites).

La source majeure du chitosane vendu commercialement provient, en effet, de la désacétylation de la chitine, un biopolymère insoluble constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine. La chitine est une substance naturellement synthétisée : c'est le constituant structural de l'exosquelette des arthropodes (crustacés, insectes) et des parois cellulaires de certains champignons, algues et levures [6].

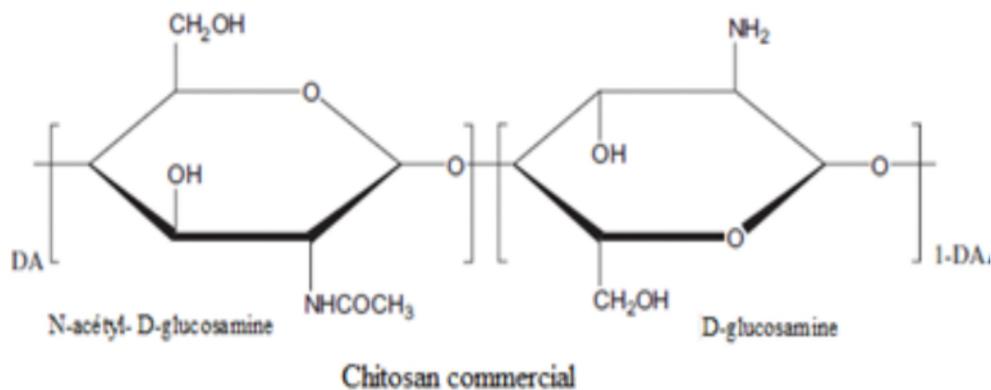


Figure I.1. Structure chimique du chitosane commercial.

I.1.3. Procédés d'obtention du chitosane :

La production typique du chitosane provenant des crevettes et des crabes, est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation.

- **Déminéralisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse acide.
- **Déprotéinisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer les protéines liées à la chitine. Elle se fait par hydrolyse basique.
- **Décoloration (ou blanchiment)** : C'est une étape qui vise à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine.
- **Désacétylation** : La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est

partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [4].

I.1.4. Propriétés physico-chimiques du chitosane :

I.1.4.1. Degré de Déacétylation (DD) :

Le degré de déacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions [8].

I.1.4.2. Cristallinité :

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles.

La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [8].

I.1.4.3. Solubilité :

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. Il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines. Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, et cela favorise donc la solubilité de chitosane. Ce dernier est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-1 %) [8].

I.1.4.4. Polyélectrolyte en milieu acide :

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible présentant un pKa voisin de 6,3. Il se dissout en milieu acide par protonation des fonctions amine présentes sur la macromolécule. En dessous de ce pKa, les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée.

Au-dessus du pKa, les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau. Le pKa du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ et du DD. En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue [8].

I.1.4.5. Viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre [7].

I.1.4.6. Autres propriétés physico-chimiques :

Le chitosane est un matériau versatile qui prend des formes physiques modifiables. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie en solution [7]. Il possède un degré élevé de réactivité chimique dû à ses groupes amines primaires libres qui lui confère une forte densité de charges positives (transformation de NH_2 en NH_3^+ en milieu acide). De plus la présence de la fonction amine permet de réaliser des réactions chimiques spécifiques telles que la N-alkylation ou la N-carboxylation.

Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules). Ce comportement est essentiellement attribué :

- ✓ aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses ;

- ✓ à la présence de groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) et à leur grande réactivité ;
- ✓ à la structure flexible des chaînes de polymères (qui est dépend du pH et de la température).

Le chitosane possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption.

Le chitosane est un agent de floculation dans le traitement des eaux polluées grâce à son association sélective avec les espèces anioniques, il peut aussi former des complexes polyanion-polycation menant à la préparation de membranes [7].

Comme la plupart des polysaccharides, le chitosane, en raison de la liaison glycosidique β (1-4) est un polymère semi-rigide et augmente fortement la viscosité de la solution.

La possibilité de formation de ponts hydrogène inter-chaînes augmente encore ses performances et la nature des liaisons glycosidiques confère au chitosane d'excellentes propriétés filmogènes [8].

I.1.5. Propriétés biologiques :

Le chitosane est biodégradable et biocompatible. Il ne présente aucun compartiment antigénique, mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. En plus de ces propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections, il présente des propriétés immunologiques antitumorales, antibactériennes et antifongiques [7].

I.1.6. Applications générales du chitosane :

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...).

Dans le tableau I.1 sont consignées quelques propriétés du chitosane, selon les différents domaines d'application.

Tableau I.1. Différentes application du chitosane [9].

Domaine d'exploitation	Applications
Potentiel biomédical	Structure chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles
Agriculture	Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourd, colorants...) Diminution de turbidité
Alimentaire	Agent de conservation Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants
Biopharmaceutique	Anticoagulants Bactériostatiques Immunostimulants

I.1.7. Gels de chitosane :

Le phénomène de gélification d'un polymère est la conséquence de l'association intermoléculaire des chaînes de polymères. L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires [10].

Le chitosane a la capacité de former des hydrogels, il est très réactif grâce à ses nombreux groupements amine et hydroxyle.

La réaction de réticulation consistant à relier les chaînes de chitosane entre elles afin de créer un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Par exemple le tripolyphosphate (TPP) qui agit sur les charges positives du chitosane permet d'obtenir un gel physique. Toutefois, ce réticulant ne permet pas de former un gel de chitosane en milieu acide. Le TPP se protone en milieu acide et ne forme plus de liaison avec le chitosane. C'est pourquoi le plus souvent, les gels de chitosane sont obtenus par réticulation chimique, ce qui a pour effet de diminuer la sensibilité à l'hydrolyse des liaisons β (1 \rightarrow 4) des chaînes macromoléculaires du chitosane, et aussi de prévenir sa dissolution en milieu acide.

Les réticulants chimiques les plus courants sont le glutaraldéhyde ($C_5H_8O_2$), des époxy comme l'épichlorohydrine (C_3H_5ClO), l'éthylène glycol éther diglycidyle ($C_8H_{14}O_4$) ou encore la génipine ($C_{11}O_{14}O_5$). Le glutaraldéhyde et l'épichlorohydrine restent les plus employés pour la réticulation des chitosanes.

La réaction de réticulation avec le glutaraldéhyde se fait entre les deux fonctions carbonyle du glutaraldéhyde et les groupes amine du chitosane formant ainsi une base de schiff (imine), (figure I.2). L'inconvénient de ce type de réticulation est la diminution des groupements amine qui sont les principaux sites d'adsorption du chitosane.

En contrepartie l'épichlorohydrine agit sur les groupes hydroxyle du chitosane liant ainsi les chaînes de polymère entre elles en laissant les groupes amine libre (figure I.3) [10].

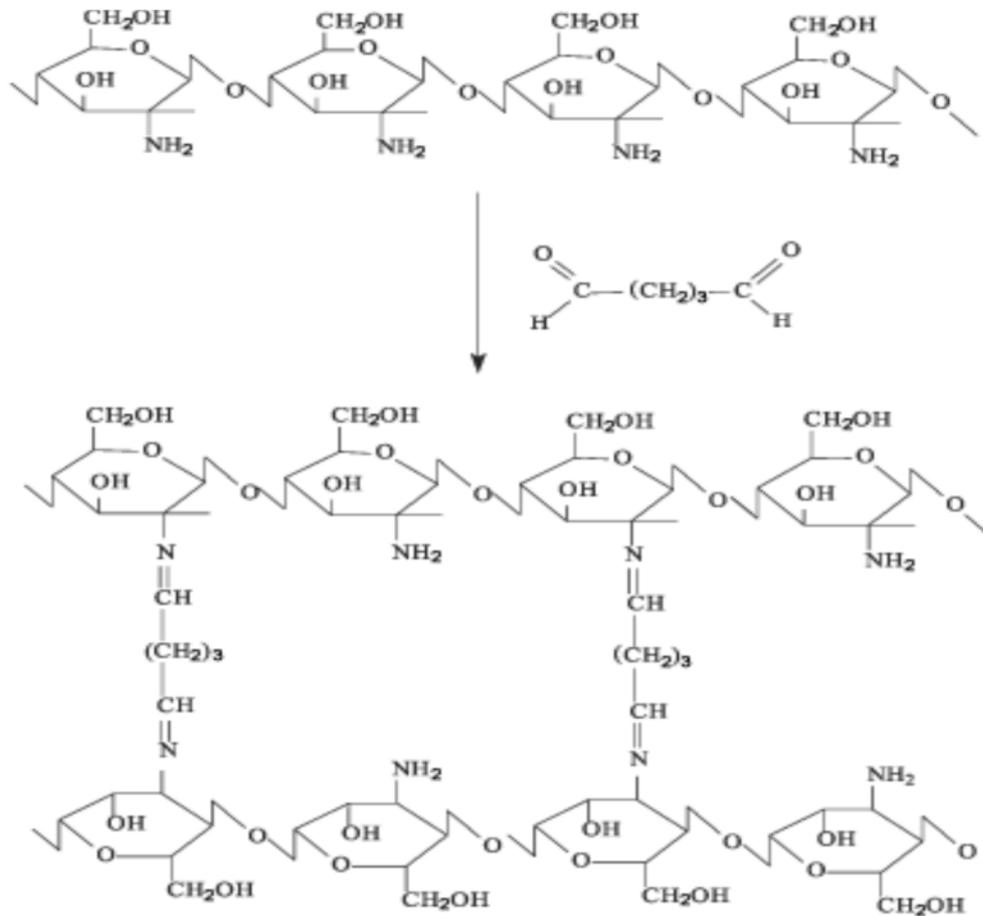


Figure I.2. Schéma de réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde.

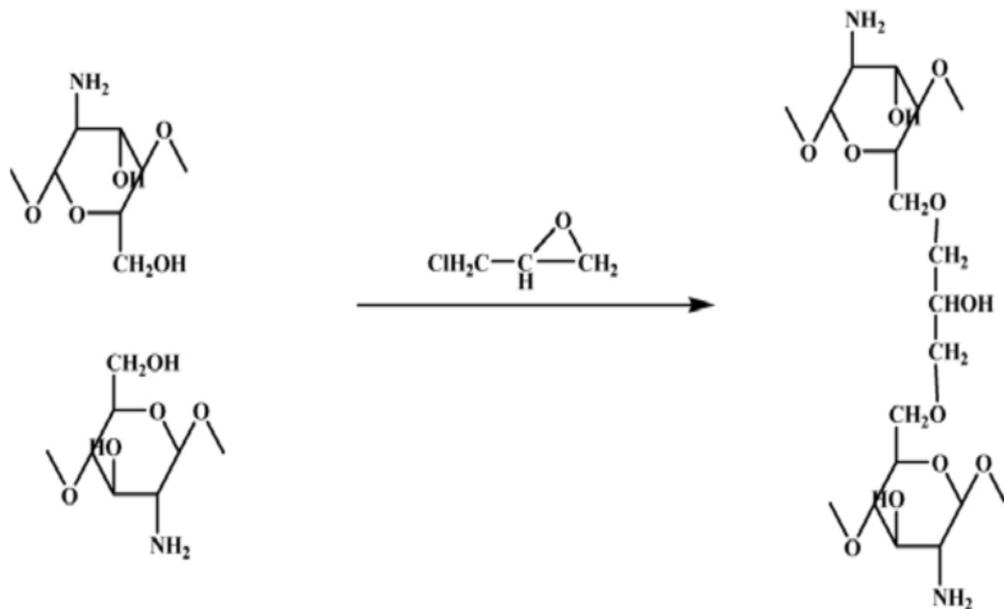


Figure I.3. Schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.

I.1.8. Avantages et inconvénients :

Comparés aux adsorbants conventionnels, tels que les charbons actifs et les résines synthétiques échangeuses d'ions utilisés pour l'élimination de polluants des solutions, le chitosane offre plusieurs avantages et présentent quelques inconvénients qui sont énumérés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Avantages et inconvénients de quelques matériaux utilisés pour le traitement des eaux [1].

Adsorbant	Avantages	Inconvénients
Charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> - l'adsorbant le plus efficace ; - très poreux ; - surface spécifique élevée ; - capacité et taux d'adsorption élevés ; - effluent traité de haute qualité 	<ul style="list-style-type: none"> - coûteux ; - performance dépend du type de carbone utilisé ; - exige des agents complexant pour améliorer sa performance d'adsorption ; - non sélectif ; - problèmes avec les substances hydrophiles
Résine échangeuse d'ion	<ul style="list-style-type: none"> - bonne superficie ; - adsorbant efficace 	<ul style="list-style-type: none"> - coûteux ; - performance dépend du type de la résine utilisée ; - dépend du pH ; - exige une modification pour augmenter l'absorption de l'eau
Matériau à base de chitosane	<ul style="list-style-type: none"> - polymère naturel peu coûteux ; - capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants ; - rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées ; - excellentes propriétés de diffusion - effluent traité de haute qualité 	<ul style="list-style-type: none"> - capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation ; - dépend du pH ; - exige de la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption

I.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont des molécules organiques de poids moléculaire élevé, Ce sont des polluants semi-volatiles qui se partagent entre les phases gazeuses et liquides selon leur constante de Henry (K_H). Ce sont des molécules neutres très peu solubles dans l'eau [11].

Les HAPs sont dans leur grande majorité des polluants chimiques d'origine anthropique dont les émissions restent mal maîtrisées car très liées à l'utilisation des énergies fossiles[12]. Mais ils peuvent aussi être présents dans l'environnement de façon naturelle par l'intermédiaire des feux de forêts ou des volcans par exemple.

Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAPs présentent un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire, augmentant ainsi les risques d'infection [13].

I.2.1. Généralité sur le naphthalène :

Le naphthalène est l'un des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) possédant deux noyaux benzéniques. C'est l'un des composés les plus volatils de cette famille chimique. Sa formule chimique est $C_{10}H_8$.

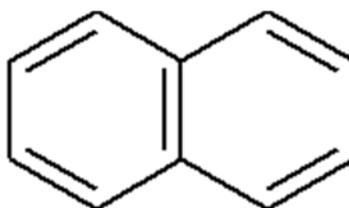


Figure I.4. Structure chimique du naphthalène.

Le naphthalène se présente sous diverses formes solides (cristaux, poudre, aiguilles ou écailles), de couleur blanche et d'odeur caractéristique de goudron. Il se sublime à température ambiante. Le naphthalène est un constituant du goudron de houille (11 %) et du pétrole brut (1,3 %). Il peut donc être obtenu à partir de ces deux produits par distillation fractionnée. La distillation du goudron est le moyen de production le plus répandu. La fraction

la plus riche en naphthalène est refroidie et le naphthalène cristallisé recueilli est raffiné par distillation, lavage ou sublimation [14].

I.2.2. Utilisation du naphthalène :

Le naphthalène dans ses différentes qualités constitue l'une des matières premières de divers produits de chimie organique. On peut distinguer trois principales applications industrielles du naphthalène :

- Fabrication d'anhydride phtalique ;
- Production de naphthalène sulfonate ;
- Créosotes (et sels) (diluants des produits de protection du bois).

Parmi les principales utilisations du naphthalène et de ses dérivés (notamment les trois susnommés) on peut recenser les suivantes :

- Produits destinés au tannage du cuir ;
- Plastifiants, teintures, résines ;
- Produits pharmaceutiques, désinfectants ;
- Préservation du bois ;
- Fabrication de disques abrasifs poreux vitrifiés [15].

I.2.3. Principales sources d'exposition :

Environ 89 % du naphthalène présent dans l'environnement provient de combustions incomplètes (pyrolyse), principalement du chauffage domestique au bois, et de la sublimation du naphthalène utilisé comme répulsif pour les mites. Environ 10 % des rejets dans l'environnement sont attribuables à la production et à la distillation du charbon tandis que les pertes liées à la production de naphthalène représentent moins de 1 %. La fumée de tabac libère également des petites quantités de naphthalène [16].

I.2.4. Propriétés physico-chimiques :

I.2.4.1. Propriétés physiques :

Le naphthalène est très faiblement soluble dans l'eau (de l'ordre de 30 mg/l), il est soluble dans la plupart des solvants organiques (moyennement dans les alcools et le benzène et extrêmement dans l'éther et le tétrachlorure de carbone).

I.2.4.2. Propriétés chimiques :

Le naphthalène brûle avec une flamme très fuligineuse en dégageant une fumée âcre très dense ; sa décomposition thermique donne naissance à des gaz et vapeurs toxiques, notamment d'oxydes de carbone.

Il réagit violemment avec les oxydants forts, l'anhydride de chromique, le chlorure d'aluminium et le chlorure de benzoyle.

Le naphthalène fondu peut, au contact de l'eau et à des températures supérieures à 110 °C, engendrer la formation de mousse pouvant être responsable de surpressions.

Le naphthalène fondu peut attaquer certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements [17].

I.2.5. Effet sur la santé de l'homme :

L'absorption du naphthalène a été très peu étudiée chez l'homme. Compte tenu des effets toxiques observés lors de l'exposition, il a été admis qu'il pourrait être absorbé à travers le tractus gastro-intestinal, le tractus respiratoire et la peau.

Aucune donnée sur la distribution corporelle du naphthalène n'est disponible. Cependant, une toxicité a été observée chez le nouveau-né humain, suite à un passage trans placentaire. L'ingestion est suivie de troubles digestifs (nausées, vomissements, douleurs abdominales et diarrhées). Pour des doses importantes sont susceptibles de survenir, en plus, des troubles de conscience pouvant conduire au coma convulsif. Le naphthalène est cancérigène pour l'homme, Un article rapporte quatre cas de cancers du larynx chez des ouvriers travaillant dans la purification du naphthalène. Aucune conclusion ne peut en être tirée, ces personnes étant des fumeurs exposés à d'autres polluants [18].

I.2.6. Effet sur l'environnement :

Les données écotoxicologiques expérimentales indiquent que le naphthalène pose des risques élevés pour les organismes aquatiques. Les effets environnementaux du naphthalène ainsi que l'exposition des biotes ont été considérés dans la composante écologique de l'évaluation de la liste des substances d'intérêt prioritaire réalisée pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Canada, 1994) ainsi que pour les sites contaminés par la créosote (Canada, 1993). En tant que résultat de ces évaluations, les HAP et les sites contaminés par la créosote ont été ajoutés à l'annexe 1 (Liste des substances toxiques) de la LCPE (La Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 1999). Ces évaluations ont

considéré les impacts écologiques de la totalité des HAP plutôt que celui des composants individuels, comme le naphthalène. Dans ce contexte, les rejets significatifs dans l'environnement étaient reliés à des sources d'émission de la totalité des HAPs, plutôt que des sources des composés commerciaux individuels. Puisqu'il est attendu que l'exposition environnementale et les impacts seront associés à la totalité des HAPs, il n'est pas considéré, pour le moment, que le naphthalène (en tant que composé commercial individuel) a rapport d'évaluation du naphthalène (91-20-3) Juillet 2008 10 la probabilité de causer des dangers écologiques. Si des preuves identifiées dans l'avenir indiquent que le naphthalène, individuellement, peut avoir des impacts écologiques, une révision de cette conclusion pourrait être justifiée [19].

I.3. L'adsorption

I.3.1. Généralité sur l'adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Ce dernier acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [20].

I.3.2. Types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

I.3.2.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) et résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals et correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions

adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbant. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

I.3.2.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [21].

Le tableau I.3 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau. I.3. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Vander Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Energie de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mol
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

I.3.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

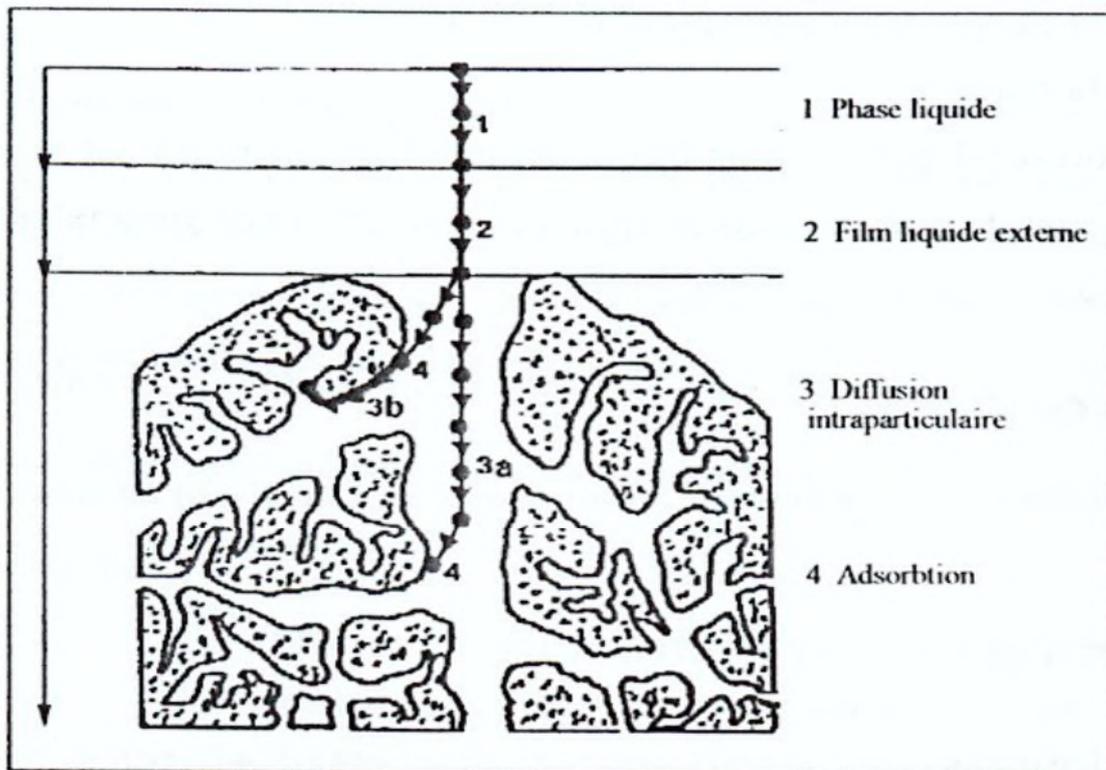


Figure I.5. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [22].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [22].

I.3.4. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant, à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non, etc.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution [20].

La quantité de soluté adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec :

q : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹)

C₀: concentration initiale en adsorbat(mg l⁻¹)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.l⁻¹)

V : volume de la solution contenant l'adsorbat (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

I.3.4.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Différentes classifications des isothermes d'adsorption ont vu le jour. L'IUPAC a établi une classification des isothermes d'adsorption avec une nomenclature qui utilise les désignations «type I» à «type VI» fondée sur l'allure générale des isothermes.

Les isothermes d'adsorption de soluté à solubilité limitée ont été classées par Giles et ses Collaborateurs, en quatre principales classes présentées à la figure I.6. Cette classification est basée sur les hypothèses suivantes [23] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue avec l'augmentation de la quantité adsorbée.
- L'orientation des molécules à la surface joue un rôle. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

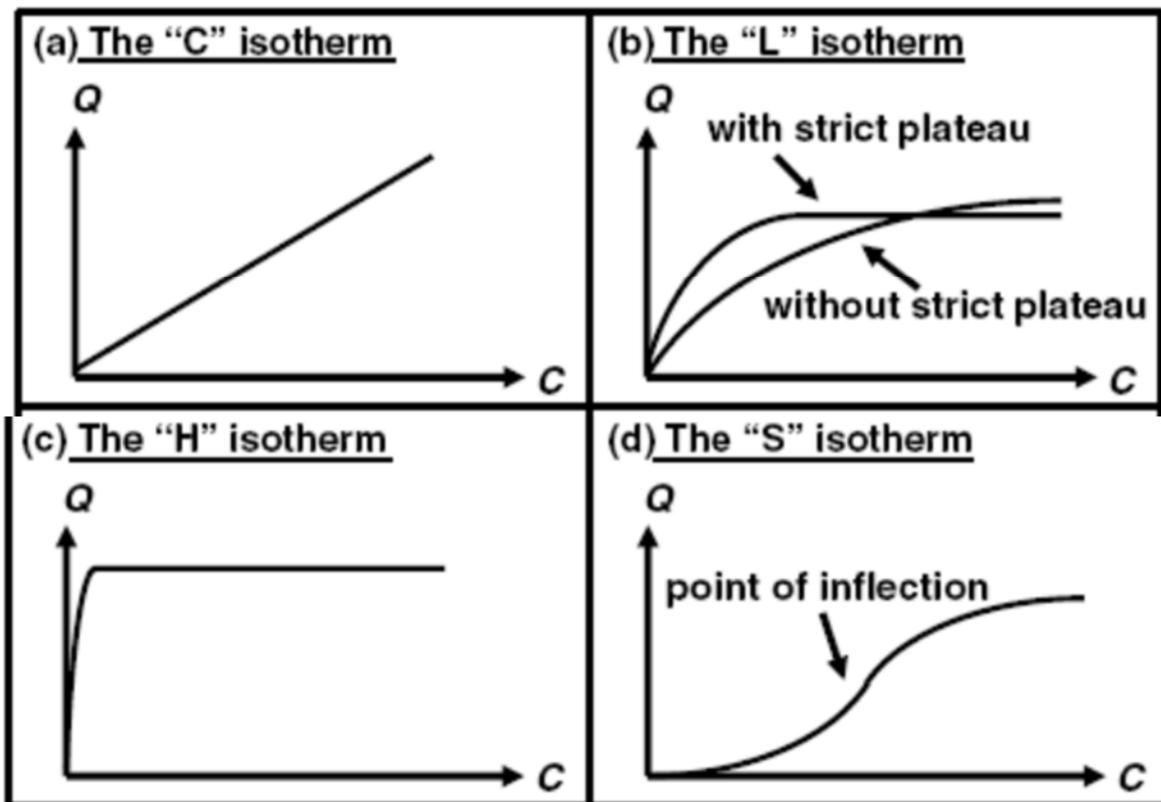


Figure I.6. Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs [23].

Classe S : (Sigmoïde) Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette classe correspond à une orientation verticale de la molécule d'adsorbat par rapport à la surface de l'adsorbant, la classe S témoigne d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption.

Classe L : (Langmuir) sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, donc il y a une forte affinité adsorbat/adsorbant, le soluté peut s'adsorber verticalement ou horizontalement à la surface de l'adsorbant. Cette classe est

spécifique d'un processus de chimisorption dont l'isotherme peut être modélisée par le modèle de Langmuir.

Classe H : (Haute affinité) C'est le cas extrême d'isotherme type L, La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle indique une très grande affinité entre l'adsorbat et adsorbant. Elle résulte d'une chimisorption, et dans certains cas d'échange d'ions.

Classe C : (partition constante) Elle est sous forme d'une ligne droite, l'adsorption est proportionnelle à la concentration, il s'agit d'un processus de physisorption [23].

I.3.4.2. Modélisation de l'adsorption :

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus adaptés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

a. Modèle de Langmuir :

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [20].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- les sites d'adsorption sont énergiquement équivalents ;
- chaque site peut contenir une seule molécule ;
- l'adsorption se produit en monocouche.

La relation de l'isotherme de Langmuir est formulée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/ K_L Q_m + C_e/Q_m$$

Où :

C_e : concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg.l^{-1}).

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})

Q_m : capacité maximum d'adsorption (mg.g^{-1})

K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (l.mg^{-1}).

Hall et al 1966, ont défini un paramètre R_L défini par :

$$R_L = 1/1+K_L C_0$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution (mg.l^{-1})

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l.mg^{-1})

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_L > 1$ Adsorption défavorable

$0 < R_L < 1$ Adsorption favorable

$R_L = 0$ Adsorption irréversible

$R_L = 1$ Adsorption linéaire

b. Modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich suppose qu'il existe des interactions entre les molécules adsorbées et une hétérogénéité de surface (les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents). L'équation empirique de Freundlich est la suivante [23] :

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

La forme linéaire de cette équation est [20] :

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

Avec :

Q_e : capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant en solution ;

K_F : Constante qui caractérise le pouvoir adsorbant du support ;

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de la droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type c

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

I.3.5. Cinétique d'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée Q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit [24] :

I.3.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :

Le modèle cinétique du premier ordre se traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$dQ/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq-1})$$

L'intégration de l'équation (Eq-1) donne [20] :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - (K_1/2.303)t$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

Q_t : quantité adsorbée (g/g unité de masse du solvant) à l'instant t .

I.3.5.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique du deuxième ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$dQ/dt=K_2(Q_e-Q_t)^2 \tag{Eq-2}$$

L'intégration de l'équation (Eq-2) donne :

$$t/Q_t=1/(K_2Q_e^2) +t/Q_e$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse apparente du second degré ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$),

Q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation ($mg \cdot g^{-1}$)

Q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$)

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation Q_e [20].

III.C.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, selon l'équation suivante :

$$Q_t=K_i t^{1/2} +C \tag{Eq-3}$$

Avec :

K_i : Constante de diffusion intra particule ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$).

La constante K_i est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Lorsqu'on trace $Q_t = f(t^{1/2})$, on trouve une droite de pente K_i et d'ordonnée à l'origine C qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite [20].

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude. Dans un premier temps, nous présentons les réactifs chimiques, puis nous décrirons la procédure permettant d'extraire le naphthalène. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthode d'analyse utilisée dans cette étude.

II.1. Réactifs chimiques :

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont nécessité les réactifs cités dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Réactifs chimiques utilisés.

Réactifs	Formule	Fournisseur
Acide acétique, pureté 99%	$C_2H_4O_2$	Biochem Chemopharma
Acide nitrique, pureté 52.5%	HNO_3	PROLABO
Epichlorohydrine, pureté 99%	C_3H_5ClO	Alfa Aesar
Ethanol, pureté 99.5%	C_2H_6O	PROLABO
Hydroxyde de sodium, pureté 99%	$NaOH$	Merck
Méthanol, pureté 99%	CH_4O	Biochem Chemopharma

II.1.1. Adsorbant :

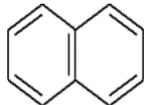
Au cours de ce travail, nous avons utilisé le chitosane comme adsorbant, qui est un polysaccharide non toxique, biocompatible et biodégradable. Il est fourni par Aldrich.

II.1.2. Adsorbat :

Le choix du naphthalène comme molécule adsorbat est motivé, d'une part par son caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par sa stabilité en solution aqueuse ainsi que la facilité de son dosage dans l'eau par spectroscopie UV-visible.

Le tableau II.2 rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques du naphthalène.

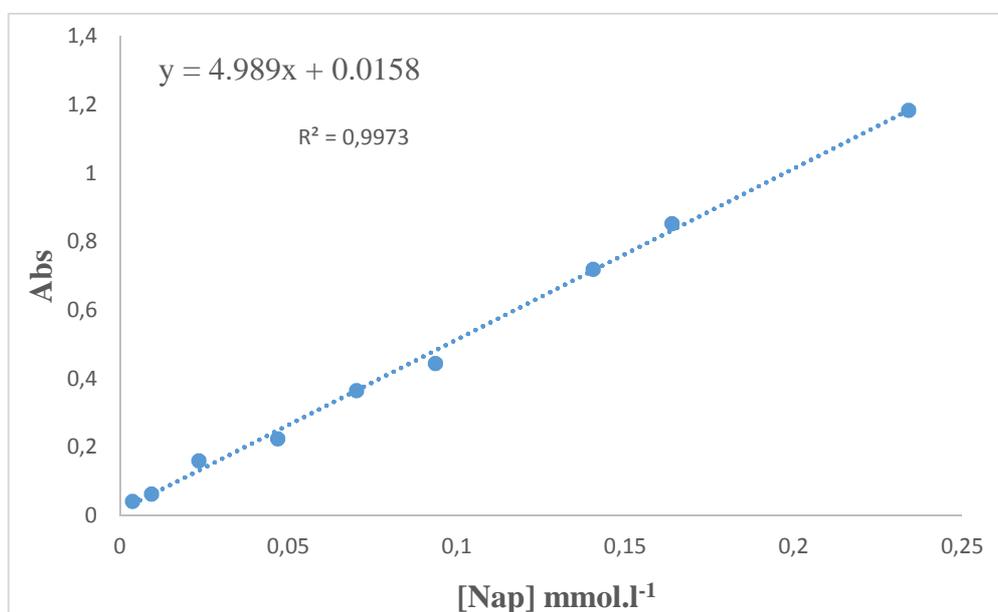
Tableau II.2. Caractéristiques et structure chimique du naphthalène.

Nom commercial	Structure moléculaire	Formule Chimique	Solubilité dans l'eau (mg/l)	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Naphtalène		C ₁₀ H ₈	30-34 à (20-25 °C)	99	128.16	Merck

II.2. Préparation des solutions :

II.2.1. Solution de Naphtalène : Une solution mère de concentration 0.234 mmol/l a été préparée en dissolvant 0.05 g de naphthalène dans 1000 ml d'eau pur et un volume donné de méthanol. Le mélange est agité et chauffé pendant 12 h à température ambiante.

Une série d'étalons de concentrations fixées dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert est ensuite préparée afin d'établir la courbe d'étalonnage (figure II.1)


Figure II.1. Courbe d'étalonnage du naphthalène à 275 nm.

II.2.2. Solution de Chitosane : Une masse de 5 g de chitosane est introduite dans 250 ml d'eau distillée. La réaction de dissolution du chitosane est réalisée par l'ajout d'un volume de 2.9 ml d'acide acétique (99%). Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation (600 tr/min).

II.3. Préparation des billes de chitosane :

Le gel obtenu après dissolution du chitosane est introduit dans une seringue et ajouté goutte à goutte dans 500 ml de NaOH ($\approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$) en utilisant un pousse-seringue.

Les billes sont laissées dans le bain de soude pendant deux jours. Elles sont ensuite séparées de la solution, puis lavées avec de l'eau distillée.

II.4. Préparation des billes de chitosane modifiées :

La solution de chitosane préparée comme indiqué dans le paragraphe II.2.2, est mélangée à un volume bien déterminé d'épichlorohydrine (réticulant), le mélange est par la suite chauffé à 50°C.

Le protocole expérimental de la préparation des billes est similaire à celui décrit auparavant. Les billes obtenues sont lavées jusqu'à élimination totale de l'épichlorohydrine.

II.5. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch, pour se faire une quantité déterminée d'adsorbant (chitosane) est mise en contact, sous agitation à 350 tr/min avec un agitateur magnétique multipostes avec une solution de naphthalène de volume et de concentration connus.

Des prélèvements à des intervalles de temps bien définis sont effectués. Les échantillons récupérés sont alors, analysés par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde 275 nm correspond au maximum d'absorbance du naphthalène.

Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage (figure II.1).

L'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale a été étudié. Afin d'optimiser chaque paramètre, on fait varier ce dernier en maintenant constants tous les autres.

II.6. Méthode d'Analyse :

La méthode d'analyse adoptée au cours de ce travail est la spectrophotométrie UV-visible.

II.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse la solution à étudier dans une cuve. Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité I et de la longueur d'onde bien définie. L'intensité transmise I de la radiation émergente, qui est l'intensité du faisceau à la sortie, décroît par rapport à l'intensité du faisceau lumineux I_0 d'entrée ce qui nous explique l'effet de l'absorption régie par la loi de Beer-Lambert [6]. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T (exprimée en %) :

$$T = I/I_0$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.l.C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

Dans cette étude, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type thermoscientifique EVOLUTION 220 pilote par un ordinateur. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. La détermination des concentrations résiduelles est déduite à l'aide de la courbe d'étalonnage.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre sont exposés les résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que leurs discussions. Dans un premier temps, nous présentons les résultats relatifs à l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques (pH, temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale) sur l'adsorption du naphthalène sur les billes de chitosane. La modélisation de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption sera ensuite effectuée.

III.1. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption :

III.1.1. Effet du temps de contact :

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre est atteint est un paramètre important pour évaluer les qualités d'un adsorbant. L'étude consiste à la mise en contact, d'un volume de 100 ml d'une solution du polluant de concentration donnée avec une quantité d'adsorbant bien déterminée. L'ensemble est mis sous une agitation magnétique à 350 tr/min et à température ambiante. La variation de la concentration du polluant dans la phase liquide en fonction du temps est effectuée.

La courbe d'évolution du taux d'extraction du naphthalène en fonction du temps est présentée dans la figure III.1. Les résultats de cette figure indiquent que la cinétique de la fixation du naphthalène sur les billes de chitosane humide est relativement lente, un taux d'élimination optimale de 81,33% est pour un temps de contact de quatre heures. Au-delà, on remarque une diminution du taux d'adsorption, ceci peut être attribué au phénomène de désorption (relargage des molécules adsorbées).

Des expériences préliminaires ont été effectuées avec le chitosane pur, les billes de chitosane humide non modifiées (sans réticulant) et les billes de chitosane sèche, montrent que leur utilisation comme adsorbant n'est pas efficace pour l'élimination du naphthalène.

L'efficacité maximale d'adsorption atteint 38,44%, 42,28%, 40,78% pour le chitosane pur, les billes de chitosane non modifiées et les billes sèche respectivement.

L'utilisation des billes de chitosane humide pour la suite de notre étude est plus adaptée.

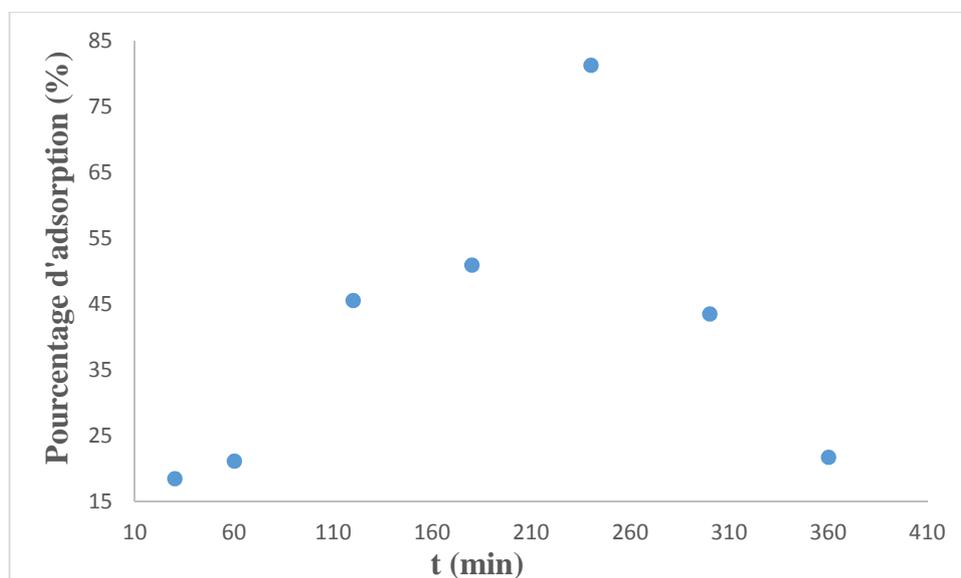


Figure III.1. Evolution du pourcentage d'adsorption du naphtalène en fonction du temps de contact.

([Nap] = 0.234mmol.l⁻¹, V=100ml, m=7g, pH=3.33)

III.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant :

Le but de cette étude est de déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum de naphtalène. Les essais d'adsorption ont été menés avec des solutions aqueuses contenant du naphtalène à une concentration de 0.234 mmol.l⁻¹ en faisant varier la masse des billes de 1 à 5 g. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.2.

Nous constatons que le pourcentage d'élimination du naphtalène croît avec l'augmentation de la teneur de l'adsorbant jusqu'à atteindre son maximum (68,18%) à 3.5g. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la teneur de l'adsorbant affecte légèrement l'adsorption de naphtalène, ceci s'explique par le fait que le système a atteint son état d'équilibre. L'utilisation des quantités plus grandes n'affecte que légèrement le rendement de l'opération.

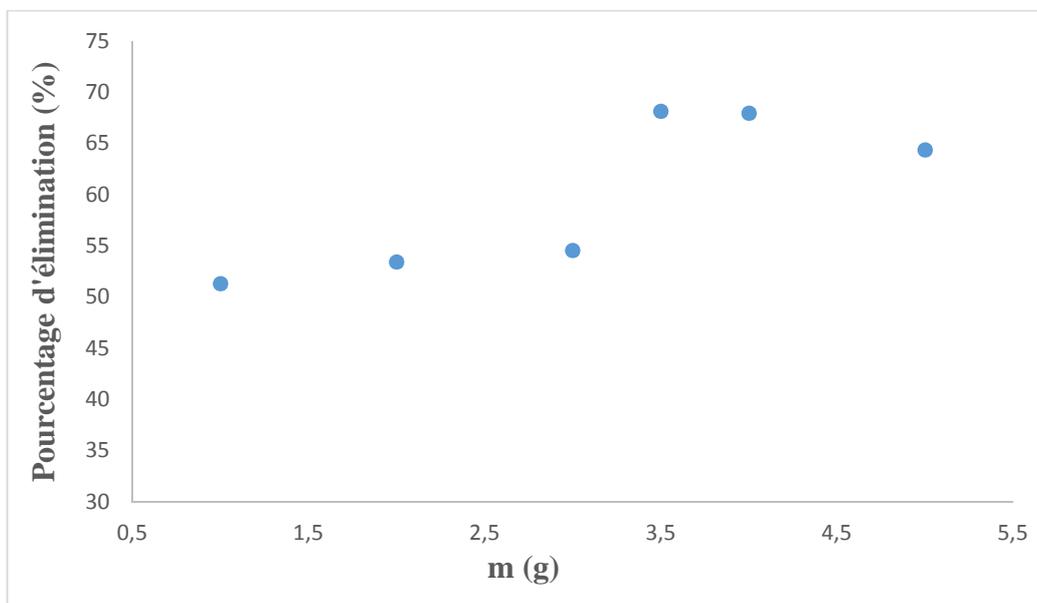


Figure III.2. Influence de la masse d'adsorbant sur la rétention du naphthalène.
([Nap] = 0.234mmol.l⁻¹, V=50ml, pH= 8.05, t= 4h)

III.1.3. Effet du pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'extraction du naphthalène, nous avons mené une série d'expériences en utilisant une solution de naphthalène à une concentration constante (0.234mmol.l⁻¹) pour un domaine de pH variant entre 2 et 10. L'ajout d'HNO₃ et/ou NaOH permet d'ajuster le pH de la solution. Sur la figure III.2, nous remarquons une augmentation du taux de rétention de naphthalène avec l'augmentation du pH du milieu et atteint un maximum de 93% à pH=8.05.

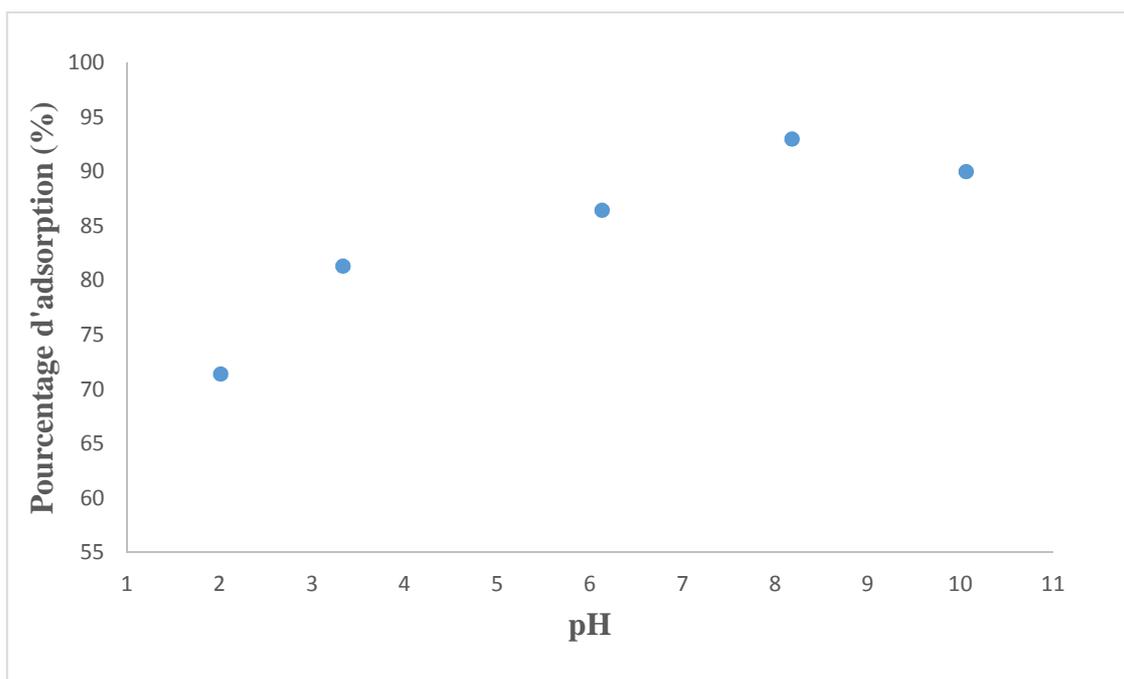


Figure III.3. Effet du pH sur l'élimination du naphthalène par les billes de chitosane. ([Nap]= 0.234mmol.l⁻¹, V=50ml, m= 3.5g, t= 4h)

III.1.4. Effet de la concentration initiale en naphthalène :

Afin d'étudier l'effet du paramètre concentration, nous avons préparé des solutions avec des concentrations allant de 0.025 à 0.234 mmol.l⁻¹ en naphthalènes. Nous rapportons les résultats typiques de cette étude sur la figure III.4.

Ces résultats montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration sur le taux d'élimination du naphthalène qui atteint 83.89 % pour une concentration de 0.175mmol.l⁻¹. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules de naphthalène en solution à la surface de l'adsorbant ce qui favorise leur rétention.

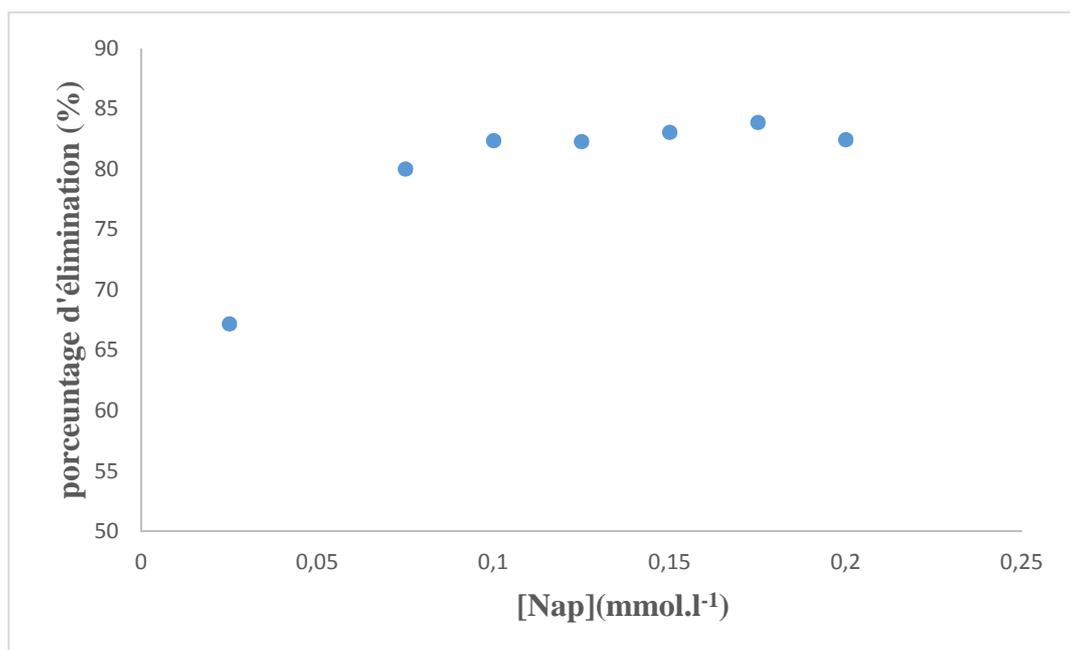


Figure III.4. Variation du taux d'extraction du naphthalène en fonction de sa concentration initiale. (V=25ml, m=1.75g, t= 4h, pH= 8.05)

III.2. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption du naphthalène par les billes de chitosane a été construite à un pH correspondant au maximum d'adsorption du naphthalène (pH=8.05) à partir d'échantillons préparés en introduisant une masse fixée de billes dans des solutions de concentration variable. La figure III.5 indique l'évolution de la quantité du naphthalène adsorbée en fonction de sa concentration initiale par les billes de chitosane. A partir des résultats obtenus, nous constatons que toute augmentation de la concentration initiale du polluant organique le naphthalène provoque une élévation la capacité d'adsorption.

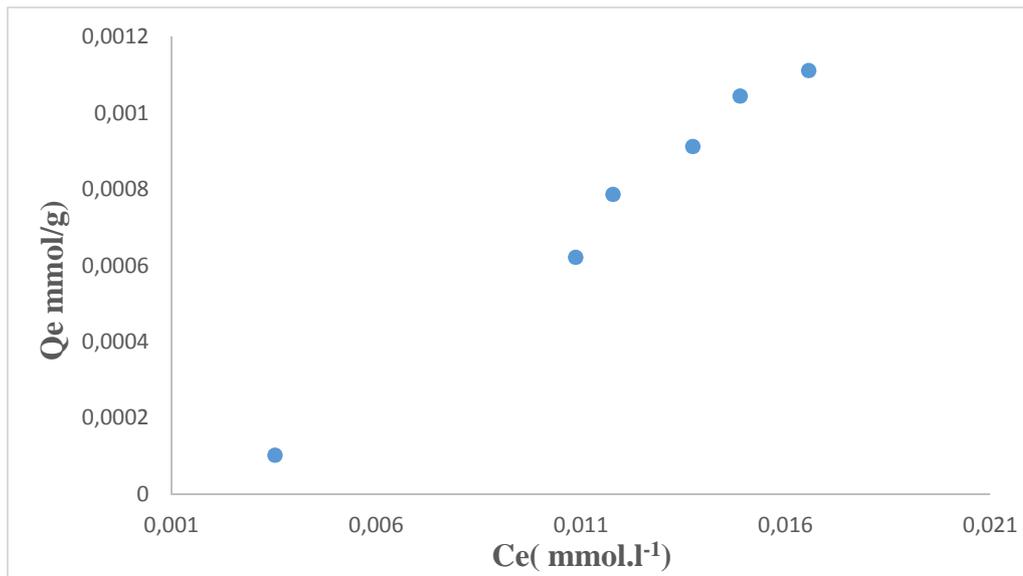


Figure III.5. Isotherme d'adsorption du naphthalène $Q_e = f(C_e)$.

III.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans cette étude deux modèles d'isotherme d'adsorption sont testés pour les données expérimentales de l'élimination de naphthalène par les billes de chitosane à pH 8.05 et à une température ambiante. L'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbant au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant où toutes les molécules ont la même énergie d'activation. Tandis que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface est hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface et où une adsorption multicouche peut avoir lieu.

III.2.1.1. Modèle de Langmuir :

En traçant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine $1/K_L Q_m$ et $1/Q_m$ respectivement (figure III.6). Les valeurs caractéristiques de ce modèle sont rassemblées dans le tableau III.1.

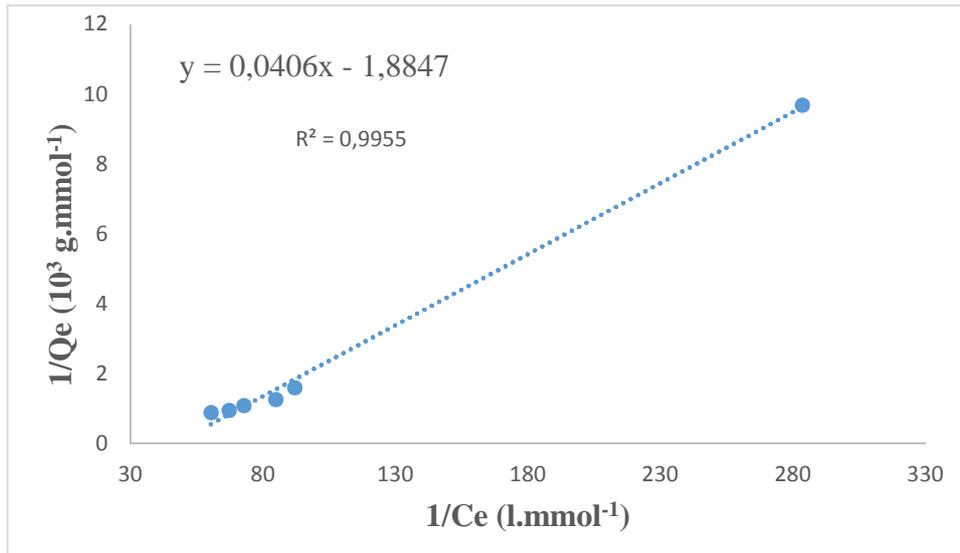


Figure III.6. Isotherme d'adsorption du naphtalène selon le modèle de Langmuir.

III.1.2.2. Modèle de Freundlich :

Les résultats obtenus sont exprimés selon l'expression linéaire du modèle de Freundlich et sont présentés sur la figure III.7.

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de $1/n$ et K_F à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

Les constantes calculées à partir de ce modèle sont résumées dans le tableau III.1.

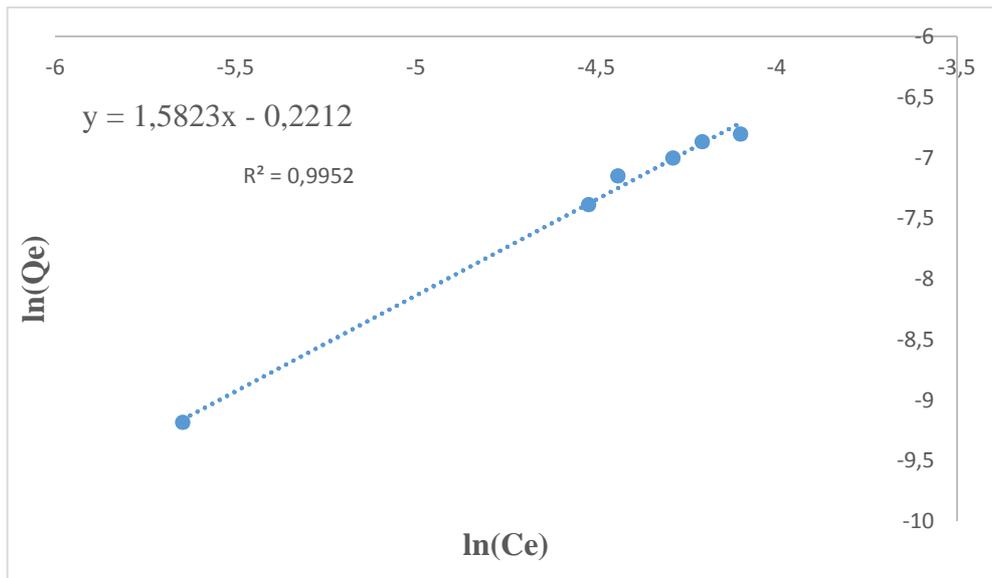


Figure III.7. Isotherme d'adsorption du naphthalène selon le modèle de Freundlich.

Tableau III.1. Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du naphthalène sur les billes de chitosane.

Paramètres de Langmuir	Paramètres de Freundlich
$K_L = 0.323$ l/mg	$K_F = 0.801$
$Q_m = 0.068$ mg/g	$n = 0.632$
$R^2 = 0.9955$	$R^2 = 0.9952$

Comme le montrent les résultats présentés précédemment (figures III.6 et III.7) et en se basant sur le coefficient de corrélation (R^2) des droites obtenues par ces modèles, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption, est bien décrit par les deux modèles.

III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du naphthalène sur les billes de chitosane, deux modèles cinétiques ont été choisis, d'une part pour leurs simplicités et d'autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre.

III.3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

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

Les résultats obtenus en appliquant ce modèle cinétique sont représentés sur la figure III.8.

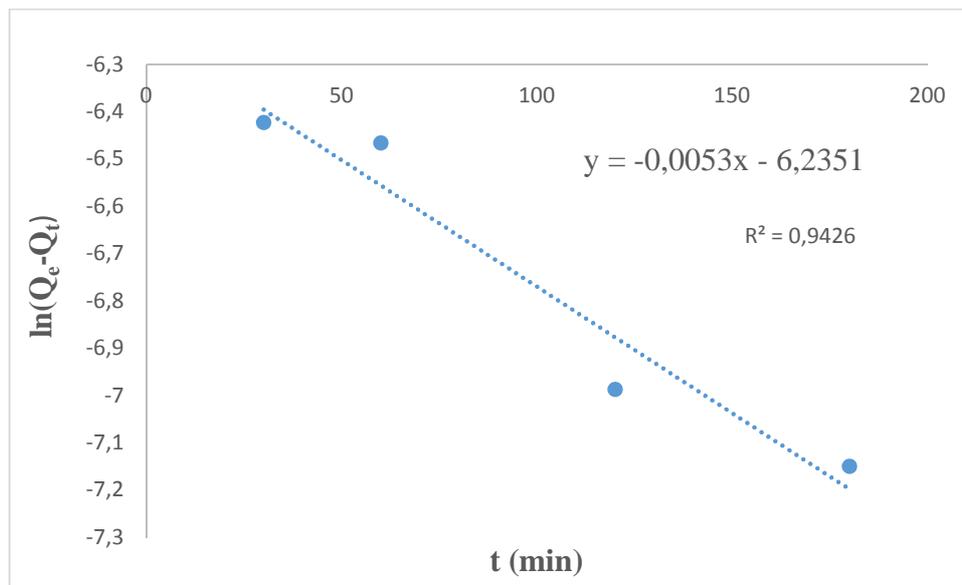


Figure III.8. Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo-premier-ordre.

III.3.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle du pseudo-second ordre. Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t (figure III.9) donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_2Q_m^2$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_m .

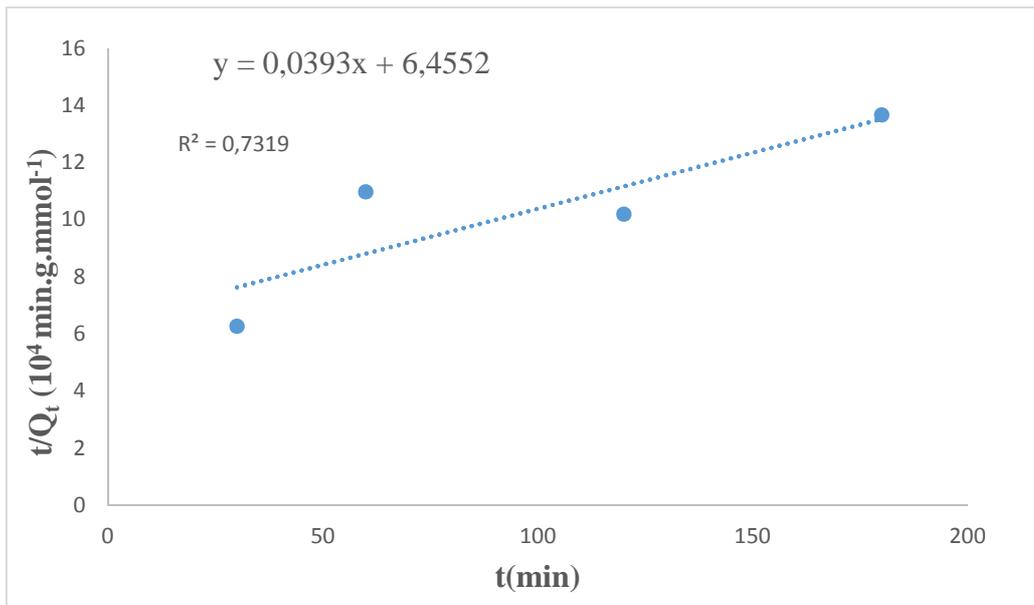


Figure III.9. Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo second-ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques déterminés graphiquement à partir des lois appliquées sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Constantes cinétiques d'adsorption relatives aux deux modèles du pseudo premier et pseudo- second ordre.

Modèle cinétique	Paramètres	R ²
Pseudo-premier ordre	Q _e = 0.251 mg.g ⁻¹ K ₁ = 0.01220 min ⁻¹	0.9426
Pseudo-second ordre	Q _e = 0.326 mg.g ⁻¹ K ₂ = 0.0187 mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	0.7319

A partir de ces résultats on constate que le coefficient de corrélation empirique R² du modèle de pseudo-second ordre est faible, par conséquent ce modèle n'est pas applicable dans ce cas. Par contre pour le modèle du pseudo-premier ordre, on a un coefficient de corrélation élevé (proche de l'unité) ce qui nous amène à conclure que ce modèle décrit bien la totalité de nos résultats et que la cinétique d'adsorption de naphtalène est représentée par le modèle de pseudo-premier ordre.

III.4. Régénération de l'adsorbant :

Dans le traitement des eaux, la régénération des matériaux est une étape très importante à aborder afin de réduire le coût des procédés. Lors de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'exploitation de la régénération des billes de chitosane chargées en naphthalène.

La régénération des billes de chitosane a été réalisée en introduisant les billes de chitosane dans 10 ml d'éthanol. L'ensemble est agité pendant 24 heures, les billes sont ensuite séparées et la solution récupérée est ensuite dosée par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration de naphthalène récupéré.

Un pourcentage de désorption atteint 64%, par conséquent la régénération avec l'éthanol est efficace. Ce résultat est encourageant et nous a permis de confirmer la possibilité de la réutilisation des billes pour autres cycles adsorption/désorption.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Au cours de ce travail nous avons élaboré des billes à base de chitosane modifié chimiquement, en vue de leur utilisation comme adsorbant.

Dans un premier temps, nous avons préparé les billes à partir de chitosane commercial ensuite nous avons étudié l'influence de divers paramètres sur l'opération d'adsorption d'un polluant organique qui est le naphthalène tels que le temps de contact, pH et la concentration initiale en naphthalène.

Les résultats de cette étude sont résumés selon les points suivants :

- L'étude de paramètres influençant l'adsorption du naphthalène a abouti aux conditions opératoires optimales :
 - ✓ Temps de contact = 4h ;
 - ✓ la masse de l'adsorbant (billes de chitosane) est de 3.5g ;
 - ✓ pH= 8.05 ;
 - ✓ la concentration initiale en naphthalène est de 0.175mmol.l⁻¹.
- Les résultats montrent aussi que les billes de chitosane humides sont plus efficaces pour l'élimination du naphthalène par rapport aux billes non modifiées et aux billes sèches.
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption obtenue, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich.
- Le meilleur modèle qui représente les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption est le modèle du pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse K_1 estimée à 0.01220 min⁻¹.
- Les billes de chitosane élaborées s'apprêtent bien à la régénération.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude concernant l'adsorption du naphthalène par :

- Etudier l'influence d'autres paramètres sur le processus d'adsorption (température, vitesse d'agitation) ;
- Caractériser les billes de chitosane ;
- Tester d'autres polluants (organiques et inorganiques) ;

- Préparer des billes composites ;
- Réaliser des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents résiduaux industriels variés à l'échelle laboratoire.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] KEDDOU M., Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de chitosane, mémoire de magister de l'université de Boumerdes, 2008.
- [2] BENOSMAN A., Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite, mémoire de magister de l'université de Tlemcen, 2011.
- [3] BOUAMRANE H., Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, thèse de doctorat de l'université MOHAMMED V – Agdal, Rabat –Maroc, 2014.
- [4] BENALI A., Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, mémoire de master en chimie de l'université de Tlemcen, 2013.
- [5] Crini G., Badot P.M et Morin-Crini N., Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, re126, 2, (2009).
- [6] Roberts (G.A.F) – Chitin chemistry. Mac-Millan Press London, 1992.
- [7] ARAREM F., Synthèse et caractérisation de biopolymères. Application au piégeage de colorants, mémoire de magister de l'université d'Oran, 2010.
- [8] ALJAWISH A., Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères, thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2013.
- [9] FERHAT M., Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, mémoire de magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.

- [10] OBEID L., Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [11] DESALME D., Contamination atmosphérique par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Toxicité et devenir du phénanthrène dans des systèmes sol-plante-microorganismes, thèse de doctorat de l'université Franche-Comté, France, 2011.
- [12] SCHREDER H., Les Hydrocarbures Aromatiques polycycliques présentent-ils un risque de neurotoxicité développementale ? Unité de recherche « Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux » de l'université de Nancy, 2009.
- [13] [https : //www.citepa.org](https://www.citepa.org), Centre Interprofessionnel Technique de la Pollution Atmosphérique.
- [14] Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos – Le naphtalène, haut conseil de la santé publique (HCSP), Janvier 2012.
- [15] Naphtalène, fiche de données technico-économiques sur les substances chimiques en France, I N E R I S, 2006.
- [16] Naphtalène, fiche de données technico-économiques sur les substances chimiques en France, I N E R I S ,2015.
- [17] Bonnard N., Jargot D., Lafon D., Miraval S. et Schneider O., Naphtalène, fiche toxicologique établie par INERIS, France 2007.
- [18] Naphtalène, base de données toxicologiques, INERIS, 2016.
- [19] Naphtalène, Rapport d'évaluation du naphtalène, Juillet 2008.
- [20] BOUZID S., Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.

- [21] DERAFA G., Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire de magister de l'université Ferhat Abbas- Setif ,2014.

- [22] Madani Med A., Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), mémoire de master de l'université Mohamed Khaider – Biskra, 2014.

- [23] KAIDARI A., Etude de l'effet de substitution du métal divalent sur les propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires, mémoire de magister de l'université d'Oran, 2016.

- [24] KHALFAOUI A., Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine, 2012.

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'élimination du naphthalène par adsorption sur un matériau élaboré à partir de Chitosane qui est un polymère naturel, biodégradable et biocompatible. Après la préparation des billes de chitosane, le processus d'adsorption a été réalisé en mode batch à la température ambiante. L'étude des effets de quelques paramètres opératoires (temps de contact, pH, la masse de l'adsorbant (chitosane) et la concentration initiale) qui affectent le processus d'adsorption montrent que les billes de chitosane humides modifiées par l'épichlorohydrine sont plus efficaces par rapport aux billes sèches et non modifiées. Les résultats obtenus ont aussi montré que le matériau ainsi élaboré s'apprête bien à la régénération. L'étude relative à la détermination des isothermes d'adsorption nous a permis de conclure que les modèles de Langmuir et de Freundlich modélisent parfaitement le processus d'adsorption. L'étude cinétique a montré que l'adsorption du naphthalène sur les billes de chitosane humide est bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre.

Mots clés : Naphtalène, Chitosane, Adsorption, Modélisation, Cinétique.

Abstract

The objective of this work is to remove naphthalene by adsorption on a material made from Chitosane which is a natural, biodegradable and biocompatible polymer. After the preparation of the chitosan beads, the adsorption process was carried out in batch mode at ambient temperature. The study of the effects of a few operating parameters (contact time, pH, mass of the adsorbent (chitosan) and the initial concentration) affecting the adsorption process show that epichlorohydrin modified wet chitosan beads are more efficient by adding to the dry and unmodified beads. The results obtained have also shown that the material thus prepared is well prepared for regeneration. The study on the determination of adsorption isotherms has led us to conclude that the Langmuir and Freundlich models perfectly model the adsorption process. The kinetic study showed that the adsorption of naphthalene on the wet chitosan beads is well described by the pseudo-first order model.

Keywords: Naphthalene, Chitosane, Adsorption, Modelization, Kinetic.