

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'EL- HARRACH



ECOLE DOCTORALE INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Option: Biotechnologie de l'environnement

MEMOIRE DE MAGISTERE

Présenté par

SAMAH BENAMER épouse **OUDIH**

En vue de l'obtention du diplôme de Magister

Thème

**Fixation du plomb et du cadmium sur des
billes de chitosane**

Soutenu le 02 / 05 / 2010

Devant le jury composé de :

Président	: Mr. N. MAMERI	Professeur, E.N.P. / Alger
Examineurs	: Mr. E.H. BENYOUCEF	Professeur, E.N.P. / Alger
	: Mr. A.H. MELLAH	Directeur de recherche, C.R.N.A.
Dirigé par	: Mr. A.H. LOUNICI	Professeur, U.M.M.T.O/Tizi Ouzou
Invité	: Mr. M. MAHLOUS	Chargé de recherche, C.R.N.A/Alger

Année Universitaire 2009-2010

يتمثل هذا العمل في تطوير ممتز طبيعي في لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعية السائلة عن طريق الامتزاز. يتكون هذا الممتز الطبيعي أساسا من بوليمر طبيعي (الشيتوزان) من قذائف الروبيان. توصيف الشيتوزان بقياس و مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) تحديد كتلته بنية و درجة نزع الأستيل منه.

تعديل هذا البوليمر الطبيعي تم تحقيقه بواسطة التحقن الإشعاعي لبولي حمض الاكريليك على الشيتوزان. هذا التعديل منحه خصائص جديدة مثيرة للاهتمام، مثل زيادة القدرة على الحمضية. معدل التحقن المحصل عليه يفوق 80% و يزيد بزيادة ال عية المطبقة. هذه الدراسة التوصيف الفيزيوكيميائي (المجهرية ، التحليل الطيفي FTIR ، المجهري) (الشيتوزان ا غير المحقن)

ولقد تم أيضا تطبيق هاذين النوعين من أيونات الرصاص والكاديوم، وإيجاد الظروف لعملية (pH) كية لديه أكثر قابلية لإمتزاز الأيونات المعدنية الشيتوزان الغير محقن وأيضا لديه أفضل على امتصاص الرصاص والكاديوم مقارنة مع الفحم

Résumé

Le présent travail, consiste en l'élaboration d'un biosorbant sous forme de billes permettant l'élimination de métaux lourds dans les effluents industriels par adsorption. La matrice de ce biosorbant est constituée essentiellement d'un polymère naturel (chitosane) extrait à partir de carapaces de crevettes. La caractérisation du chitosane par FTIR et par viscosimétrie a permis la détermination de son poids moléculaire et de son degré de déacétylation.

La modification du bio polymère a été réalisée par radiogreffage du poly (acide acrylique) sur les billes de chitosane à la dose 4 kGy et au débit de dose 20.64 Gy/min. Cette modification lui a conféré de nouvelles propriétés intéressantes telles que l'augmentation de sa capacité d'adsorption et de sa résistance aux milieux acides. Le Taux de greffage est supérieur à 80% et augmente avec l'augmentation de la dose d'irradiation. La caractérisation physico chimique des deux types de billes (chitosane greffé et non greffé) a été également réalisé (diamètre des billes, microscopie électronique à balayage, FTIR, gonflements à différent pH).

L'application de ces deux types de biosorbant dans l'adsorption des ions de Pb et de Cd a été réalisée, ainsi que l'optimisation de tous les paramètres d'adsorption (pH, cinétique, isothermes d'adsorption). Les résultats obtenue montrent que le copolymère greffé présente une plus grande habilité à adsorber les deux ions métalliques comparé au chitosane non modifié et présente aussi une meilleur capacité d'adsorption du Pb et du Cd comparé au charbon actif.

Mots clefs : Billes de chitosane, radiogreffage, acide acrylique, adsorption, Cd, Pb.

Abstract

The present work consists on the elaboration of new biosorbent in bead form used in removal of heavy metals from industrial effluents. The matrix of this biosorbent consists mainly of natural polymer (chitosan) extracted from Shrimp shell, the characterization of the obtained chitosan by viscosimetry and FTIR allowed to the determination of its molecular weight and its degree of déacetylation (DD).

The modification of chitosan beads was achieved by graft polymerization of acrylic acid by gamma irradiation technique at the dose of 4kGy and dose rate of 20.64 Gy/min. This modification allows improving the stability of chitosan beads in acidic media and increasing its adsorption capacity. The grafting yield was over 80% and increase by increasing radiation doses. The characterization of the sorbents was achieved by scanning electron microscopy, particle size, FTIR spectroscopy and swelling at different pH.

The removal of Cd and Pb ions from aqueous solutions was investigated using (natural and grafted sorbent) chitosan beads. The sorption behavior of materials was examined through pH, kinetic and equilibrium experiments. The obtained results show that the grafted copolymer presented higher sorption capacity for both metal ions than unmodified chitosan beads and also has a better sorption capacity for Pb and Cd compared to activated charbon.

Key words: chitosan beads, radiation grafting, acrylic acid, sorption, Cd, Pb.

Table des matières

Introduction	2
1 Généralités	4
1.1 Métaux lourds	4
1.1.1 Rejets de métaux lourds dans l'eau	4
1.1.2 Toxicité du plomb et du cadmium	5
1.2 Les Procédés de traitement	7
1.3 Adsorption	7
1.3.1 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	8
1.3.2 Adsorbants	11
1.4 Chitine et Chitosane	14
1.4.1 Chitine	14
1.4.2 Chitosane	15
1.4.3 Caractérisation du chitosane	15
1.4.4 Applications du chitosane	16
1.4.5 Modification du chitosane	17
1.4.6 Travaux antérieurs	20
2 Matériels et méthodes	22
2.1 Extraction de la chitine et production de chitosane	22
2.1.1 Irradiation	22
2.1.2 Déprotéination	22
2.1.3 Déminéralisation	22
2.1.4 Décoloration	23
2.1.5 Déacetylation	23

2.2	Caractérisation du chitosane	23
2.2.1	Détermination du degré de déacétylation	23
2.2.2	Détermination de la masse moléculaire	24
2.3	Préparation des billes de chitosane	25
2.4	Modification radiochimique des billes de chitosane par l'acide acrylique .	25
2.4.1	Réticulation des billes de chitosane	25
2.4.2	Greffage radiochimique des billes de chitosane	26
2.5	Caractérisation des billes de chitosane greffé et non greffé	26
2.5.1	Morphologie et taille	26
2.5.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	27
2.5.3	Microscopie électronique à balayage (SEM)	27
2.5.4	Gonflement à différents pH	27
2.5.5	Coloration au bleu de méthylène	27
2.5.6	Estimation du taux de greffage	28
2.6	Etude de l'adsorption	28
2.6.1	Effet du pH sur l'adsorption du plomb et du cadmium	28
2.6.2	Cinétique d'adsorption des ions de Pb et de Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé	29
2.6.3	Isothermes d'adsorption	29
2.7	Effet du taux de greffage sur la capacité d'adsorption	30
2.8	Techniques utilisées	30
2.8.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
2.8.2	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	31
2.8.3	Microscopie électronique à balayage(SEM)	32
3	Résultats et discussion	33
3.1	Extraction de la chitine et production de chitosane	33
3.2	Caractérisation du chitosane	33
3.2.1	Détermination du degré de déacétylation	35
3.2.2	Détermination de la masse moléculaire	35
3.3	Réticulation des billes de chitosane	36
3.4	Greffage radiochimique de l'acide acrylique sur le chitosane	37

3.4.1	Effet de la dose d'irradiation sur le taux de greffage	39
3.5	Caractérisation des billes de chitosane greffé et non greffé	39
3.5.1	Morphologie et taille	39
3.5.2	Porosité	41
3.5.3	FTIR	42
3.5.4	Coloration au bleu de méthylène	43
3.5.5	Gonflement des billes à différents pH	43
3.6	Etude de l'adsorption	47
3.6.1	Effet du pH	47
3.6.2	Cinétique d'adsorption	49
3.6.3	Isothermes d'adsorption	52
3.6.4	Effet du taux de greffage sur la capacité d'adsorption	58
	Conclusion	60
	Annexes	62
	A Dosimétrie de Frick	62
A.1	Dosimétrie	62
A.2	Dosimétrie de Frick	62
	B Radiolyse de l'eau	64
B.1	Radiolyse	64
B.2	La radiolyse de l'eau	64
	C Courbes d'étalonnage	66
C.1	Plomb	66
C.2	Courbe d'étalonnage du Pb	66
C.3	Cadmium	67
C.4	Courbe d'étalonnage du Cd	67

Table des figures

1-1	Classification des différents types d'isotherme d'adsorption [19].	10
1-2	Structure de la chitine.	14
1-3	Structure du chitosane	15
2-1	Les étapes expérimentales de l'étude de la cinétique d'adsorption.	29
3-1	Spectre FTIR de la chitine.	34
3-2	Spectre FTIR du chitosane.	34
3-3	Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane par extrapolation de viscosité réduite.	36
3-4	Formule développée du chitosane réticulé à l'aide de la glutaraldehyde.	38
3-5	Mécanisme de greffage de l'acide acrylique sur le chitosane.	38
3-6	Variation du taux de greffage en fonction de la dose d'irradiation (concentration en acide acrylique 30%, débit de dose 20.64 Gy/min).	39
3-7	Photographie des billes de chitosane produite.	40
3-8	Histogramme de taille pour des billes de Chit-AAc sèches modélisé par une gaussienne ($d_0 = 0.8$, $\sigma = 0.13$).	40
3-9	Microscopie électronique à balayage de billes de chitosane.	42
3-10	Microscopie électronique à balayage de billes de chitosane réticulées à la glutaraldehyde.	42
3-11	Microscopie électronique à balayage de billes de chitosane greffées à l'acide acrylique.	43
3-12	Spectre infra rouge du (a) acide acrylique, (b) chitosane, (c) chitosane greffé.	44
3-13	Coloration au bleu de méthylène des billes chitosane (marron), chitosane-AAc (bleu).	44

3-14	Schéma de fixation du bleu de méthylène sur les billes greffées.	45
3-15	Cinétique de gonflement à différents pH pour les billes de chitosane non greffé.	46
3-16	Cinétique de gonflement à différents pH pour les billes de chitosane réticulé et greffé.	46
3-17	Effet du pH sur l'adsorption du Cd (a) avec une concentration initiale de 10 mg/l et du Pb (b) avec une concentration initiale 50 mg/l à température ambiante et à 150 tpm.	48
3-18	Cinétique d'adsorption du Cd (a) et du Pb (b) au pH optimal d'adsorption, à température ambiante, 150 tpm, concentration initiale 10 mg/l et 50 mg/l pour le Cd et le Pb respectivement.	50
3-19	Modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cd (a) et du Pb (b).	51
3-20	Isotherme d'adsorption du Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé à température ambiante et 120 tpm.	53
3-21	Isotherme d'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé à température ambiante et 120 tpm.	53
3-22	Linéarisation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé.	54
3-23	Linéarisation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.	55
3-24	Linéarisation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé.	56
3-25	Linéarisation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.	57
3-26	Variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre du Cd et du Pb en fonction du taux de greffage (Concentration initiale 200mg/l, température ambiante, 150tpm, pendant 24h)	59

Liste des tableaux

1.1	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [8].	5
1.2	Caractéristiques chimiques du Pb et du Cd	6
1.3	Applications du chitosane (adapté de Rinaudo, 2006 [3]).	17
3.1	Principales bandes d'absorption en IR du chitosane obtenu.	35
3.2	Perte de masse et taux de gel des billes de chitosane réticulé avec différentes concentrations de glutaraldehyde.	37
3.3	Diamètre moyen et indice de polydispersité des billes de chitosane greffé et non greffé.	41
3.4	Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane et de chitosane greffé à l'acide acrylique	49
3.5	Paramètres de l'équation de Langmuir pour la modélisation de l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.	55
3.6	Paramètres de l'équation de Freundlich pour la modélisation de l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.	56
3.7	Comparaison des capacités d'adsorption (mg/g) du Pb et du Cd dans la littérature	58

Abréviations :

BM : bleu de méthylène

CAG : charbon actif en grains

CAP : charbon actif en poudre

Chit : chitosane

Chit-aac : chitosane greffé à l'acide acrylique.

Cd : cadmium

DD : degré de déacétylation

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.

Gy : Gray.

Pb : plomb

PM : poids moléculaire.

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique.

SEM : Microscopie Electronique à balayage.

Tpm: tours par minute.

Introduction

L'augmentation extraordinaire de l'utilisation de métaux lourds au cours des dernières décennies a inévitablement entraîné une augmentation du flux de substances métalliques en milieu aquatique et leur accumulation dans les organismes vivants. Au sein du secteur industriel, un effort important visant à contrôler et réduire de façon importante les volumes et les quantités de polluants rejetés par l'intermédiaire d'effluents est entrepris depuis plusieurs années.

Parmi de nombreux procédés applicables à la rétention ou à la récupération des métaux lourds, l'adsorption est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux [1]. En dépit de leur efficacité, les charbons actifs commerciaux, matériaux généralement utilisés dans l'adsorption, sont relativement coûteux.

L'adsorption sur des polymères naturels ou biopolymères, dite biosorption, est apparue comme une approche intéressante pour l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées. L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leurs coûts très faibles et de la possibilité de préparation à partir de sources renouvelables [2]. Parmi les divers biopolymères étudiés, le chitosane s'avère être un matériau très prometteur.

Le chitosane est un excellent biosorbant présent en abondance, non toxique, hydrophile, biocompatible, biodégradable, présente des propriétés anti bactériennes et une habilité d'adsorption des métaux lourds [3, 4]. La modification du chitosane poudre en billes est essentielle pour l'augmentation de ces performances d'adsorption [5].

Malgré la haute performance des billes de chitosane, il n'y a eu aucune suggestion de leurs utilisation à l'échelle industrielle dans le processus d'adsorption. Les raisons de cette absence sont les faibles propriétés mécaniques, faible résistance à la chaleur, dissolution en milieu acide, un taux de gonflement très élevé qui limite son utilisation en colonne et une capacité d'adsorption limitée pour certains ions métalliques [6].

Afin de surmonter les trois premières limitations, la réticulation est nécessaire pour améliorer la stabilité des billes de chitosane, alors que pour la dernière limitation, la modification de ses propriétés de surfaces par greffage pourrait augmenter sa capacité

d'adsorption.

Ce travail a pour objectif l'élaboration d'un biosorbant sous forme de billes, dont la matrice est constituée essentiellement d'un polymère naturel (chitosane) extrait à partir de carapaces de crevettes et son application dans l'adsorption de métaux lourds. La modification de ce biopolymère par radiogreffage de l'acide acrylique sur les billes de chitosane devrait lui conférer de nouvelles propriétés intéressantes, telles que l'augmentation de sa capacité d'adsorption et sa résistance aux milieux acides.

Cette étude est divisée en trois grandes parties :

La première partie décrit le protocole d'extraction de la chitine et la production de chitosane à partir d'exosquelettes de crevettes ainsi que leur caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR et par viscosimétrie pour la détermination du poids moléculaire et du degré de déacétylation.

Dans la deuxième partie, on s'intéresse à la préparation des billes de chitosane, leur caractérisation (FTIR, microscopie électronique à balayage SEM), l'étude de leurs propriétés physico chimiques (diamètre des billes, taille des pores, gonflement à différents pH) et leur modification radiochimique. Le radiogreffage du poly (acide acrylique) sur les billes de chitosane vise à modifier les propriétés physico- chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure

La dernière partie est consacrée à l'étude de l'efficacité d'adsorption du plomb et du cadmium par les billes de chitosane greffé et non greffé et à la comparaison des capacités d'adsorption des deux matériaux élaborés et de tous les paramètres d'adsorption : pH, cinétique d'adsorption, isothermes d'adsorption.

Chapitre 1

Généralités

Les métaux lourds sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles, telles que l'électronique, le traitement de surfaces, la chimie etc. Avant d'être rejetées dans l'environnement, les eaux usées industrielles doivent être impérativement traitées du fait de l'accumulation des métaux lourds dans les espèces vivantes avec une toxicité permanente et des effets cancérogènes avérés [7].

1.1 Métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les métaux lourds s'accumulent et finissent par atteindre des seuils toxiques.

1.1.1 Rejets de métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour le processus de refroidissement et le transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins dangereux, puisque leur toxicité se développe par

Tab. 1.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [8].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

bioaccumulation dans les organismes.

Le tableau 1.1 [8] présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Parmi les métaux lourds, on distingue principalement trois d'entre eux : le mercure, le plomb et le cadmium car ils présentent une toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. Tandis que tous les autres ont une utilité dans le processus biologique -certains métaux (les oligo-éléments) sont même indispensables à la vie (le fer, le cuivre, le nickel, le chrome, ...), les trois métaux cités sont des éléments uniquement toxiques.

1.1.2 Toxicité du plomb et du cadmium

Le plomb et le cadmium, sont classés parmi les métaux lourds toxiques. Leurs caractéristiques chimiques sont illustrées dans le tableau 1.2.

Plomb. La pollution par le plomb a plusieurs origines parmi lesquelles les industries (fonderies de la métallurgie, les câbles, bâtiments..), les incinérations d'ordures et les peintures réalisées avec des composés de sulfates de plomb et de plomb basique. En plus, le plomb est utilisé comme agent de traitement de certaines maladies des plantes en agriculture.

Tab. 1.2 : Caractéristiques chimiques du Pb et du Cd

	Plomb	Cadmium
Masse atomique	270	112
Masse volumique	11.35 g/cm ³	8.6 g/cm ³
Température de fusion	327°C	320,9°C
Température d'ébullition	1.740°C	765°C
Symbole chimique	Pb	Cd
Minéral d'origine	Galène	Scories du zinc

Lors de l'absorption d'aliments contenant de fortes proportions de plomb ou conservés dans des conditionnements faisant appel à ce métal, une intoxication appelée Saturnisme peut avoir lieu. Les symptômes de l'intoxication aigüe qui est relativement rare, débutent par des nausées, des vomissements et des douleurs épigastriques. L'atteinte du système nerveux se traduit par des paresthésies, des myalgies et une asthénie musculaire intense. Le décès peut survenir en deux jours si non, les signes d'intoxication chronique apparaissent. En effet, les manifestations cliniques de l'intoxication chronique sont l'anémie, fatigue, malaises intestinaux, constipation ou diarrhée avec des nausées [9]. Les enfants sont particulièrement exposés à l'empoisonnement, même pour des concentrations minimes. En effet, le plomb peut retarder le développement moteur, altérer la mémoire et provoquer des problèmes d'audition et des troubles de l'équilibre. Chez les adultes, il peut provoquer une augmentation de la pression artérielle.

Cadmium. A l'état naturel, il est presque toujours associé à d'autres métaux (zinc et plomb). Le cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans le milieu marin peut résulter de l'activité minière. Il est également utilisé comme matériel de contrôle ou de protection dans les centrales nucléaires, car il absorbe facilement les neutrons de faible énergie.

La pollution du milieu marin par le cadmium menace la santé humaine. Elle peut entraîner une intoxication aigüe suite à l'absorption ou l'inhalation de fortes quantités de cadmium pendant un temps court. Dans ce cas, une gastro-entérite aigüe avec nausées et vomissements sont observées. Cependant, une intoxication chronique peut apparaître après une exposition prolongée aux vapeurs et poussières contaminées et par conséquent, des difficultés respiratoires liées à un emphysème pulmonaire peuvent apparaître à divers degrés [9].

1.2 Les Procédés de traitement

Il existe un grand nombre de procédés applicables à la rétention ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés en sept catégories distinctes [10] .

- Précipitation et coprécipitation ;
- Electrodeposition et électrocoagulation ;
- Cémentation ;
- Séparation par membranes ;
- Extraction par solvants ;
- Echange d'ions ;
- Adsorption et biosorption.

Les procédés de traitement les plus classiques sont la précipitation chimique, l'oxydoréduction, l'échange d'ions, l'osmose inverse et dans une moindre mesure l'extraction par solvants. Chaque procédé a son intérêt et ses domaines d'application. L'adsorption est aussi un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents.

1.3 Adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules (à l'état liquide ou gazeux) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. C'est une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide – solide est l'un des deux traitements (avec la biodégradation) les plus répandus dans la dépollution des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe), de la concentration du polluant en solution, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment du temps de contact) et de l'affinité de la surface de l'adsorbant pour le polluant.

Cette affinité (ou énergie de liaison) dépend elle-même de nombreux facteurs dont le pH et la température. En général, l'adsorption est une technique utilisée pour éliminer

des matières non dégradables et réfractaires aux traitements classiques.

1.3.1 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant consiste en la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbent, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants.

Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est définie comme étant la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligrammes ou milli mole de polluant adsorbé par gramme de matériau sec.

Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle cinétique du premier ordre, le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra-particulaire [11].

Selon la littérature, les modèles les plus couramment utilisés pour l'adsorption des métaux lourds sur des matrices polymériques sont le pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est donné par la formule suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303}t \quad (1.1)$$

Et le modèle cinétique pseudo second ordre est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.2)$$

K_1 et K_2 sont les constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre respectivement.

q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t respectivement.

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen et al. [12] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t :

$$q(t) = K_d \cdot t^{1/2} \quad (1.3)$$

K_d est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée,

ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

Etant donné que la grande majorité des travaux consultés au niveau de la littérature ont montré que l'adsorption des métaux lourds par des biosorbants est décrite par le modèle cinétique pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2, les paramètres cinétiques des deux modèles seront évalués au niveau de notre étude et seront retenus comme paramètres de comparaison des adsorbants.

Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation, à température constante, de la quantité Q_{eq} d'entités adsorbées à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e . Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation entre Q_{eq} et C_e [13] depuis les modèles les plus simples élaborés par Freundlich et Langmuir, jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte de conditions spécifiques, telles que des variations de force ionique ou des effets électrostatiques [14], ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat [15]. Les études disponibles sur l'adsorption de métaux sur des systèmes similaires au nôtre montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir sont suffisants pour interpréter les données expérimentales [16–18].

Brunauer et al. [19] ont classé les isothermes pour l'adsorption physique en 5 types (figure 1-1). Le type I est typique à l'isotherme de Langmuir pour des adsorbants micro-

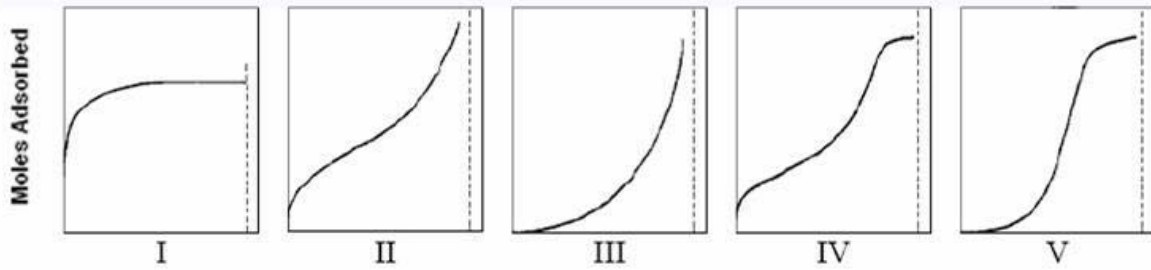


Fig. 1-1 : Classification des différents types d'isotherme d'adsorption [19].

poreux. Les isothermes de type II et III sont observées pour les adsorbants avec une large gamme de taille des pores. Le type IV suggère la formation de couches à la surface, et le type V est observé quand les effets des attractions intramoléculaires sont larges [20].

Modèle de Freundlich. Le modèle de Freundlich consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi empirique [21] :

$$Q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

où, Q_{eq} : est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre en (*mg de métal/g d'adsorbant*),

C_e : leur concentration dans la solution au contact de l'adsorbant (*mg/l*),

n : le paramètre de Freundlich, indique si l'adsorption est favorable ou non et K_F , la constante de Freundlich, représente la capacité d'adsorption.

Les constantes de l'isotherme de Freundlich peuvent être déterminées en traçant Q_{eq} en fonction de C_e et en utilisant la formule suivante :

$$\log(Q_{eq}) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.5)$$

Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

Modèle de Langmuir. Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant,

- Chacun des sites peut adsorber une seule molécule,
- Chaque site a la même affinité pour les solutés,
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est définie par :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.6)$$

où

Q_{eq} : est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (mg/g),

C_e : leur concentration dans la solution (mg/l),

Q_{max} : la capacité d'adsorption maximum de l'adsorbant (mg/g),

K_L : la constante de Langmuir (l/g). La constante de Langmuir est ainsi identifiée à la constante d'équilibre de la réaction de fixation d'une molécule libre sur un site de l'adsorbant.

Les constantes de l'isotherme de Langmuir peuvent être déterminées en traçant C_e/Q_{eq} en fonction de C_e et en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{1}{Q_{max}} (C_e) \quad (1.7)$$

Ce modèle permet de prévoir la saturation d'un adsorbant lorsque tous les sites susceptibles d'interagir avec les entités adsorbées sont occupés. Ce phénomène se traduit sur l'isotherme d'adsorption par un palier, c'est-à-dire une valeur constante de Q_{eq} , dénommée capacité d'adsorption maximum Q_{max} . Le modèle de Langmuir apparaît donc comme particulièrement adapté à l'étude d'adsorbants possédant un nombre limité de sites actifs lorsque les ions ou molécules adsorbés se montrent peu capables de se condenser en couches multiples.

1.3.2 Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique importante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g et sont nécessairement microporeux ou mésoporeux. Les adsorbants industriels les plus courants sont :

Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc). Ils existent principalement sous deux formes, en grains (CAG) et en poudre le (CAP). Actuellement le CAP est privilégié, en raison de son faible coût par rapport au (CAG), de sa plus grande cinétique d'adsorption tout en étant aussi efficace.

Zéolites

Les zéolites sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultants des enchainements de tétraèdre de SiO_4 et AlO_4 . Différentes structures de zéolites existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires et selon le rapport Si/Al.

Gels de silices

Les gels de silices ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. Les utilisations principales des gels de silices sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc.

Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silices, les alumines activées sont très hydrophyles et sont couramment utilisées pour le séchage.

Plusieurs autres matériaux adsorbants sont également utilisés dans l'industrie pour la rétention des métaux lourds, citons par exemple : les argiles, les boues rouges etc.

Biosorbants

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique (animale ou végétale) capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable.

Les matériaux utilisés peuvent être des sous produits agricoles. Les études les plus récentes portent par exemple sur l'utilisation de coques de café [22], de fibres de palme obtenues après extraction de l'huile [23,24], pour fixer des polluants organiques. Ces différents matériaux se révèlent moins efficaces que le charbon actif pour fixer les polluants organiques [25], mais l'absence de traitements thermiques et chimiques diminue de façon importante leur coût de préparation. En outre, ces différents matériaux se révèlent efficaces pour adsorber les cations métalliques polluants [2] pour lesquels le charbon actif non modifié ne montre pas d'affinité particulière.

Parmi les biosorbants ont été cités aussi la biomasse vivante ou morte ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques à l'aide de groupements fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes par exemple *Micrococcus luteus*, *Rhizopus arrhizus*, *Sacharomyces cerevisiae* [27]. La rétention des métaux peut se faire aussi par bioaccumulation. Divers types de biomasse ont été étudiés (bactéries, levures, moisissures)

Les algues par exemple *Gelidium* [28], ou *argassum Muticum* [29] constituent une autre famille de biosorbants largement étudiés. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer des polluants inorganiques, en particulier des cations de métaux lourds [30], par exemple les ions cobalt [31], plomb ou nickel [32]. L'étude détaillée des composants des cellules d'algues et des interactions ayant lieu lors des réactions d'adsorption des cations métalliques, a permis de mettre en évidence les constituants actifs et les mécanismes mis en jeu. Ainsi, les principaux acteurs de l'adsorption au sein des algues se révèlent être les constituants des parois cellulaires : fibres de cellulose non chargées et polysaccharides tels que l'alginate.

D'autres polysaccharides issus de ressources naturelles sont étudiés. De nombreuses études portent ainsi sur la chitine et le chitosane, le constituant principal de l'exosquelette de crustacés. Comme dans le cas de l'alginate, les propriétés d'adsorption du chitosane proviennent des fonctions chimiques portées par les monomères. Il s'agit dans ce cas de fonctions alcool et amine. Les chaînes de chitosane ont été utilisées avec succès pour fixer différents anions métalliques [5] et métaux lourds [2].

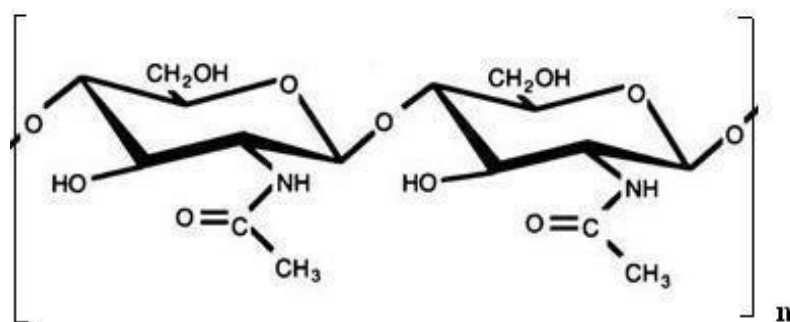


Fig. 1-2 : Structure de la chitine.

1.4 Chitine et Chitosane

1.4.1 Chitine

La découverte de la chitine et du chitosane date de la fin du 19^{ème} siècle, mais ce n'est qu'à partir des années 1970 que ces polymères ont suscité un intérêt réel. Le terme chitine, d'origine grecque signifiant « *tunique* », par analogie avec la coquille des arthropodes et le vêtement. La chitine (figure 1-2), une poly (N-acétyl-D-glucosamine, 8(1-4)2-acétamido-2-désoxy-D-glucose), est l'un des constituants de la cuticule protectrice des insectes, des araignées [3]. Associée au carbonate de calcium, elle devient rigide et forme alors l'exosquelette des crustacés et de tous les animaux à coquille. Chez les champignons, la chitine est un constituant essentiel de la paroi latérale qui entoure et protège les cellules fongiques de l'environnement. Ainsi, les résidus de certains champignons issus de l'industrie permettent la production de chitine [33, 34].

La chitine est, après la cellulose, le second polysaccharide le plus abondant dans la nature [3]. Selon *Jeuniaux et al. (1993)* [35], la production totale de chitine par les crustacés dans les écosystèmes marins à l'échelle de la planète serait de 2 milliards 300 millions de tonnes par an. La valorisation des déchets issus de l'exploitation marine des crustacés est réalisée par l'extraction à l'échelle industrielle de la chitine par différents traitements effectués sur les coques de crevettes et de crabes. En effet, on retrouve entre 15 et 35 % de chitine dans la carapace de diverses espèces de crevettes et de crabes [36–39]. La contribution des autres organismes animaux producteurs de chitine apparaît négligeable par rapport à celle des crustacés.

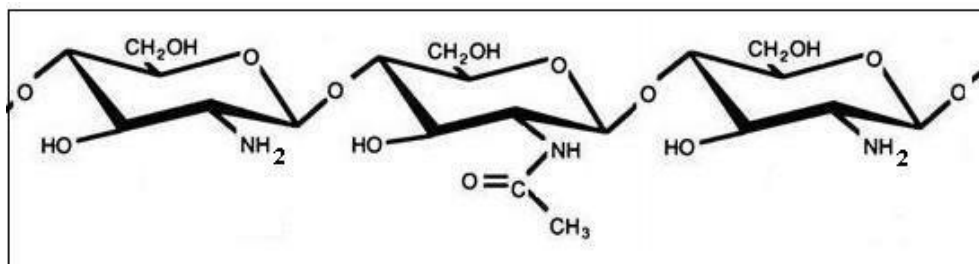


Fig. 1-3 : Structure du chitosane

1.4.2 Chitosane

Le chitosane a été découvert en 1859 par C. Rouget en traitant la chitine avec du KOH concentré à température élevée. Mais ce n'est qu'en 1894 que Hoppe-Seyler a donné à la « chitine modifiée » le nom chitosane. Le chitosane, dérivé déacétylé de la chitine, est un polysaccharide non ramifié du type poly-, B (1-4)-D-glucosamines partiellement acétylé (Figure 1-3). Tandis que la chitine est produite largement par un grand nombre d'organismes vivants, la production de chitosane n'a été observée que chez quelques micro-organismes. On en trouve dans la paroi d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes.

Le chitosane et la chitine sont de même structure chimique globale et se distinguent par le nombre d'unités désacétylées. Les propriétés physico-chimiques du chitosane varient selon le degré de déacétylation (DD) et selon le poids moléculaire. Ainsi, lorsque le DD est supérieur à 50%, le chitosane est appelé ainsi lorsqu'il devient soluble en milieu aqueux acidifié. Cette solubilité est dépendante de la protonation de la fonction amine (-NH₂) sur la position C-2 de l'unité répétitive de glucosamine par la présence d'acide dilué [40]. Cette fonction lui confère de fortes propriétés biologiques, mais le chitosane ne peut être utilisé que dans certaines conditions dépendantes du pH et de sa miscibilité.

1.4.3 Caractérisation du chitosane

Le chitosane peut être caractérisé de façon simple par deux techniques rapides et répandues ; l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy) qui permet de calculer son degré de déacétylation et par viscosimétrie pour connaître son poids moléculaire. Il existe d'autres techniques plus avancées et plus onéreuses pour caractériser le chitosane dont la RMN du proton (¹H) liquide, de l'azote (¹⁵N) et du carbone (¹³C). L'analyse des spectres obtenus par RMN permet de déterminer avec précision le degré d'acétylation (DA) du chitosane [41]. Le degré d'acétylation se

détermine, dans le cas de la RMN ^1H , par le ratio de l'aire des pics correspondant aux protons des unités N-acétylées (CH_3) et l'aire du proton en position 2 (H-2) du cycle glucosidique [42–44].

1.4.4 Applications du chitosane

Omniprésent dans l'industrie sous une forme ou une autre, on retrouve le chitosane en agriculture (pour protéger les plantes), dans l'industrie cosmétique (stabilisant, régénérant cellulaire, antibactérien) ou encore l'industrie du papier (propriétés mécaniques) [3]. Le tableau 1.3 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation.

Les potentiels environnementaux du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux, dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures [45]. Le chitosane permettrait de traiter les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, permettant ainsi de diminuer globalement les coûts opérationnels de l'industrie. De plus, son utilisation pourrait permettre d'enlever diverses graisses, de réduire les matières en suspension ou encore de diminuer les charges bactériennes [3].

Le chitosane est connu pour posséder de bonnes propriétés chélatantes ; les groupes amines $-\text{NH}_2$ retrouvés sur les chaînes saccharidiques montrent de fortes interactions avec les ions métalliques. Un grand nombre de publications porte sur le potentiel lié aux interactions entre le chitosane et les métaux. La nature de l'ion métallique est importante car les mécanismes d'interactions varient.

Les propriétés d'adsorption du chitosane proviennent des fonctions chimiques portées par les monomères. Il s'agit dans ce cas de fonctions alcool et amine. Les chaînes de chitosane ont été utilisées avec succès pour fixer différents anions métalliques [5], métaux lourds [2] ou molécules organiques [46, 47]. Par ailleurs, la présence de fonctions amines permet de greffer simplement des fonctions supplémentaires, ce qui permet d'augmenter le champ d'application de ce biomatériau. Par exemple, Jayakumar et al. (2007) [48] ont greffé des chaînes portant un grand nombre de fonctions sulfates, augmentant de façon importante le nombre de sites chargés négativement susceptibles d'interagir avec des cations. D'autres types de modification font intervenir le greffage de fonctions organiques

Tab. 1.3 : Applications du chitosane (adapté de Rinaudo, 2006 [3]).

Domaine d'exploitation	Applications
Traitement des eaux	-Polymère écologique -Pouvoirs adsorbants (métaux lourds, colorants) -Diminution de la turbidité -Diminution des odeurs -Bactéricides
Potentiel biomédical	-Sutures chirurgicales -Implants dentaires -Peaux artificielles -Reconstitutions osseuses
Agriculture	-Mécanisme défensif -Stimulation de la croissance des plantes -Enrobage de semences (protection) -Libération de fertilisants et nutriments
Alimentation	-Non digestible (diète aux fibres) -Hypocholestérolémiant -Agent de conservation -Stabilisateur -Antimicrobien -Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	-Crèmes -Traitement de l'acnée -Produits hydratants -Formulation de dentifrices -Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	-Immunostimulants -Anti tumoraux -Anticoagulants -Bactériostatique -Libérations contrôlées (matrices)

(carboxylate, phosphonate...). Ceci permet alors de jouer sur l'affinité du matériau en faveur de certaines espèces ou sur les conditions d'utilisation (pH par exemple).

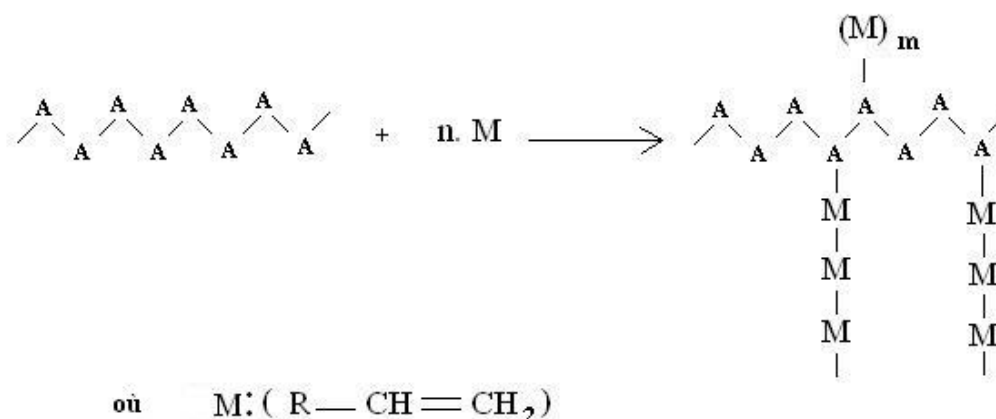
1.4.5 Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau très versatile qui peut être modifié de manière relativement facile par voie physique, pour sa préparation sous différentes formes (billes, fibres, flocons etc.) ou par voie chimique, par greffage de groupements fonctionnels destinés à conférer au matériaux de nouvelles propriétés. Ces modifications ont pour objectif d'augmenter les performances de fixation (augmenter le nombre de sites fonctionnels), d'améliorer la sélectivité (en apportant des groupements spécifiques qui conduisent éven-

tuellement à changer le mécanisme de fixation), d'accélérer les cinétiques de transfert (en minimisant la résistance aux mécanismes de transfert), de stabiliser le matériau (en limitant la dégradation ou la solubilisation du polymère), ou encore d'étendre le champ d'application du biosorbant (en modifiant en particulier la plage de pH utile) [46].

Le greffage

Le greffage consiste en la création de sites actifs le long d'une chaîne polymérique, capables de fixer, en position latérale et de façon covalente, des molécules réactives comportant au moins une liaison insaturée.

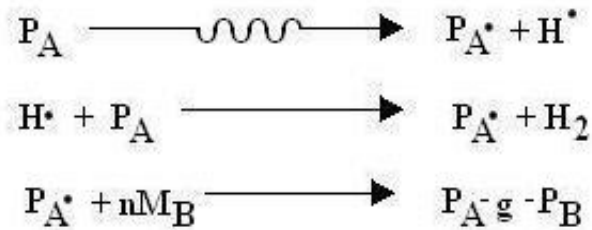


Un proton libéré en provenance de B se recombine sur D une fois la double liaison ouverte et greffée sur B

Si le greffon comporte des fonctions chimiques à propriétés spécifiques, il confère ces propriétés au support, donnant un produit doté de nouvelles caractéristiques [49].

Plusieurs techniques sont utilisées pour initier la réaction de greffage : un initiateur chimique, le plasma froid à basse pression, les rayonnements ionisants, et les radiations ultraviolettes.

Greffage par irradiation. C'est l'une des méthodes les plus importantes pour greffer une large gamme de monomères sur une variété de polymères naturels et synthétiques. En effet avec cette méthode, des centres radicalaires peuvent être créés sur les chaînes

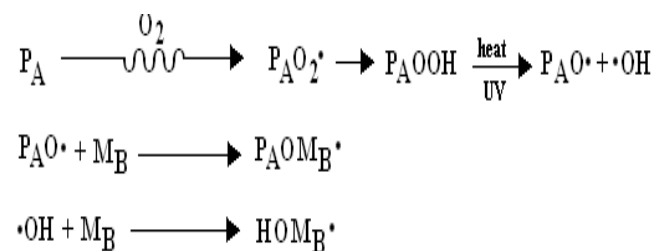


macromoléculaires lorsqu'elles sont irradiées par les rayonnements ionisants, comme les rayons γ et les rayons X ou par la lumière ultraviolet (UV). Le rôle de ce type d'amorçage est d'exciter et d'ioniser. Les molécules et les ions excités, induisent des radicaux libres capables d'amorcer une réaction de greffage. L'amorçage par irradiation se base sur trois techniques différentes [50].

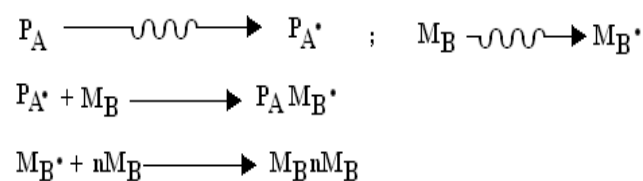
a) Pré-irradiation. Cette méthode consiste à irradier le polymère PA, en absence d'oxygène pour créer des macro-radicaux avant d'être mis en contact avec le monomère MB qui peut être à l'état gazeux ou liquide.

Les réactions mises en jeu sont résumées ci-dessous :

b) Méthode des peroxydes. Dans ce cas le polymère est irradié en présence d'air pour produire des peroxydes et des hydroperoxydes. Ces peroxydes se décomposent sous l'effet de la chaleur, donnant naissance à des radocaux, qui vont initier la réaction de greffage (et de polymérisation) du monomère. Les réactions peuvent être résumées comme suit :



c) Irradiation simultanée ou mutuelle. Au cours de cette procédure, le greffage s'effectue directement par irradiation simultanée du polymère et du monomère.



La technique employée au cours de ce travail est l'irradiation simultanée.

1.4.6 Travaux antérieurs

Saucedo et al. (1992) [51] ont étudié d'adsorption des ions uranyles par le chitosane modifié. Les résultats obtenus ont prouvé que la capacité d'adsorption de l'uranium est très élevée comparée au chitosane pur même à faible concentration initiale. La modification du chitosane mène à une augmentation de la capacité d'adsorption en uranium jusqu'à 3 ou 4 fois par rapport au chitosane non modifié. La performance de l'adsorption (taux d'adsorption et capacité de fixation) dépendent fortement du pH, principalement en raison de la chimie du métal. Dans un milieu acide, la solubilité élevée de l'uranium et la concurrence entre H_3O^+ et UO_2^+ diminuent la performance d'adsorption.

Guibal et al. (1998) [52] ont étudié sur l'élimination de platine des effluents dilués en utilisant les dérivés du chitosane. Cette étude a indiqué que le chitosane réticulé par le glutaraldéhyde est efficace dans l'adsorption des ions d'hexachloroplatinate des effluents dilués. Le pH optimal d'adsorption de platine était autour de 2. La capacité maximale d'adsorption a dépassé 280 mg/g. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant l'équation de Langmuir et la capacité d'adsorption n'a pas été influencée par la dimension des particules ni par le taux de réticulation. Le comportement d'adsorption pour le platine était sensiblement différent à celui observé avec d'autres métaux.

Guibal et al. (1998) [53] ont également étudié l'équilibre et la cinétique d'adsorption des anions métalliques par des billes de chitosane. Ils ont signalé que la performance d'adsorption du chitosane à l'équilibre est contrôlée par des procédés de diffusion. Dans le cas des billes, la dimension des particules n'influence pas l'équilibre, tandis que pour les flocons, l'augmentation du rayon de l'adsorbant diminue de manière significative la capacité d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption sont principalement contrôlées par la diffusion dans les billes, alors que pour les flocons, les mécanismes contrôlant sont les diffusions externes et intra particulaire.

John D. Merrifield et al. (2004) [18] ont étudié l'adsorption du mercure par les billes de chitosane greffé à la cystéine. Le but du greffage était d'augmenter l'affinité du mercure aux billes de chitosane. La capacité maximale d'adsorption était de 8 mmoles Hg/g de chitosane à pH 7. Les résultats obtenus ont été modélisés par l'isotherme de Freundlich.

Nguyen Quoc Hien et al. (2004) [54] ont étudié l'adsorption du Cu par la chitine partiellement déacétylée greffée à l'acide acrylique. Le greffage était réalisé par irradiation

gamma à la dose de 4.8 kGy. Les résultats montrent une capacité d'adsorption maximale de 19.4 mg/g.

Ge Huacai et al. (2006) [55] ont étudié le greffage de l'acide acrylique sur le chitosane par microondes en utilisant les ions cériques comme initiateur et le *N, N'*-methyl bisacrylamide comme agent de réticulation. Les effets de quelques variables de greffage, tels que l'efficacité et le taux de greffage sur l'absorbance d'eau ont été étudiés. Les résultats ont montrés que le polymère greffé est un super absorbant qui peut absorber l'eau jusqu'à 704 fois son poids sec.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Extraction de la chitine et production de chitosane

Les exosquelettes (carapaces) de crevettes (*Aristens antennatus*) fraîches ont été utilisés dans cette étude pour extraire la chitine selon les étapes suivantes :

2.1.1 Irradiation

Afin de réduire le temps et le coût de l'extraction [64], les échantillons de carapaces de crevettes séchées, et réduites en pièces de 3 à 5 cm, ont subi un prétraitement au rayonnement gamma avec une source cobalt 60 à la dose de 25 kGy et au débit de 19.10 Gy/min. Ce débit de dose a été déterminé à l'aide du système dosimétrique de Fricke, basé sur la radio oxydation des ions ferreux en ions ferriques (voir annexe A).

2.1.2 Déprotéination

Les carapaces une fois prétraitées (lavage, séchage et irradiation) ont été traitée à l'aide de la soude (NaOH) 1N pendant une heure à une température comprise entre 80-85°C dans la proportion 1 : 10 p/v (poids de carapace sec/volume NaOH).

2.1.3 Déminéralisation

Les carapaces déprotéinées, après des lavages à l'eau jusqu'au pH neutre, ont été traitées à l'acide chlorhydrique (HCl) 1N pendant 3 heures à température ambiante et sous agitation. Le rapport solide-liquide est de 1 : 10 p/v (poids de carapace sec/volume de solution HCl).

2.1.4 Décoloration

Après plusieurs lavages à l'eau de robinet jusqu'au pH neutre, une décoloration à hypochlorite de sodium (eau de javel) 1% pendant 5 minutes a été réalisée. Les échantillons sont ensuite lavés, séchés et broyés, on obtient ainsi une poudre blanche qui est la chitine.

2.1.5 Déacétylation

Cette étape qui permet la transformation de la chitine en chitosane a été réalisée en milieu alcalin dans de la soude à 60% pendant 120 min à 100°C, dans la proportion 1 : 30 p/v (chitine sèche/volume NaOH).

2.2 Caractérisation du chitosane

La caractérisation du chitosane a été réalisée par la détermination de son degré de déacétylation (DD) par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), et de sa masse molaire par viscosimétrie.

2.2.1 Détermination du degré de déacétylation

Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles dont la préparation consiste à faire un mélange homogène de 1 mg de chitosane avec 100 mg de bromure de potassium (KBr), puis à presser le mélange obtenu à l'aide d'une presse hydraulique. Les pastilles ainsi obtenues sont analysées à l'aide d'un spectromètre de type NICOLET 380 avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 64 balayages dans la gamme des nombres d'onde comprise entre 4000 à 400 cm⁻¹. Les spectres sont traités par le logiciel OMNIC

Le degré de deacétylation est déterminé à partir du spectre obtenu à l'aide de l'équation suivante [56] :

$$\frac{A_{1315}}{A_{1420}} = 1.5862 - 0.01045DD \quad (2.1)$$

avec, A_{1315} : bande d'absorbance caractéristique des groupements NH₂

A_{1420} est choisie comme bande de référence CH₂

DD : degré de déacétylation

2.2.2 Détermination de la masse moléculaire

La masse moléculaire a été déterminée à l'aide de la méthode viscosimétrique dont le principe consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un capillaire, sous l'effet de la gravité. Le temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité du liquide.

Dans le présent travail, il a été utilisé un viscosimètre Schott instruments à tube capillaire de type Ubbelohde de 0.58mm de diamètre. La température du bain marie a été maintenue à $25 \pm 0, 5^\circ C$. Le solvant utilisé : acide acétique à 0.2M - acétate de sodium 0.1M. Chaque mesure a été répétée 3 fois.

La viscosité relative est définie comme suit [57] :

$$\eta_{spc} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.2)$$

où, η : viscosité relative.

t : le temps d'écoulement de la solution à travers le tube capillaire.

t_0 : le temps d'écoulement du solvant pur.

La viscosité relative nous permet de déterminer la viscosité réduite η_r qui est définie comme suit :

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0 [C]} \quad (2.3)$$

où, η_r : viscosité réduite.

$[C]$: la concentration de la solution.

La relation (2.3) est linéaire. L'extrapolation de la droite à l'axe des ordonnées permet de déterminer la viscosité relative à la concentration zéro. Cette dernière est donc virtuelle et appelée viscosité intrinsèque, notée $[\eta]$.

La relation entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le poids moléculaire est définie par l'équation Mark-Houwink-Sakurada [57] :

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (2.4)$$

K et a : sont des paramètres qui dépendent de l'interaction solvant/polymère, de la température et du degré de déacétylation et sont calculés par les formules ci-dessous [57] :

$$K = 1.64 \cdot 10^{-30} \cdot DD^{14} \quad (2.5)$$

$$a = 1.02 \cdot 10^{-2} \cdot DD + 1.82 \quad (2.6)$$

2.3 Préparation des billes de chitosane

La solubilité du chitosane en milieu acide (notamment dans de l'acide acétique) permet de le décliner sous différentes formes, pour cela, une solution de chitosane concentrée à 33% (w/v) dans de l'acide acétique 5% (v/v) est extrudée dans une solution alcaline (NaOH) 0.5 M à travers une aiguille de seringue de 0.5 mm de diamètre interne à débit relativement lent et sous agitation de sorte à obtenir des billes de gel. La dimension des billes dépend du débit de passage à travers l'aiguille et de la concentration du chitosane dans la solution. Les billes de chitosane sont filtrées, rincées à l'eau distillée et enfin séchées à température ambiante.

2.4 Modification radiochimique des billes de chitosane par l'acide acrylique

2.4.1 Réticulation des billes de chitosane

Les billes de chitosane sont très fragiles et se solubilisent rapidement dans les acides organiques, d'où la nécessité de les réticuler pour augmenter leurs stabilité et leurs résistance en milieu acide.

La réticulation est réalisée sur des billes humides en utilisant la glutaraldehyde comme agent de réticulation aux concentrations de 0.5 ; 0.7 et 1.2 % pour des proportions de 1.5 ml de glutaraldehyde pour 1g de billes humides. Après agitation à 150 tpm pendant 48 heures les billes sont lavées à l'eau distillée chaude pour éliminer la glutaraldehyde qui n'a pas réagi. Les billes ainsi réticulées conservées à 4°C jusqu'à leur utilisation ultérieure. Les billes non réticulées et réticulées sont marquées B (0), B (0.5), B (0.7), et B (1.2) respectivement. Les valeurs entre parenthèses représentent la concentration de glutaraldehyde utilisée dans la réticulation.

La stabilité des différents échantillons en milieu acide a été mesurée. Les billes séchées sont misent dans une solution d'acide acétique à 5% pendant 24 heures à température ambiante et sous agitation à 150 tpm, pour éliminer la partie soluble, puis séchées sous vide à 80°C jusqu'au poids constant P_f . Les billes sont dites solubles si la perte de masse est supérieure à 5% et insoluble si elle est inférieure à 5% [58].

La fraction de gel a été également déterminée pour les différents échantillons, elle est donnée par l'équation suivante [59] :

$$G (\%) = \frac{P_f}{P_0} \times 100 \quad (2.7)$$

G :Taux de gel.

P_f :Poids constant des billes après premier séchage.

P_0 :Poids constant des billes après deuxième séchage.

2.4.2 Greffage radiochimique des billes de chitosane

L'objectif de cette modification est une augmentation de la capacité d'adsorption des billes par greffage de groupements fonctionnels spécifiques (carboxyliques) de l'acide acrylique sur le biopolymère en utilisant le rayonnement gamma comme amorceur de la réaction de greffage.

Les billes de chitosane réticulées sont gonflées dans une solution d'acide acrylique à 30% pendant 24 heures. L'ensemble est ensuite dégazé avec l'azote pendant 30min puis irradié à l'aide du Cobalt 60 aux différentes doses 2, 3, 4, et 5 kGy et au débit de dose de 20.64 Gy/min. Après irradiation, plusieurs lavages à 120°C ont été effectués pour éliminer le monomère d'acide acrylique qui n'a pas été greffé et la fraction d'homopolymère formée. Les billes sont ensuite séchées à température ambiante.

Source de rayonnement : Au cours de ce travail, une source de rayonnement gamma de Cobalt 60 est utilisée. La source est composée de trois crayons cylindriques de ^{60}Co de type (COP4) CIS (France). Les crayons disposés verticalement dans un porte-source en acier inoxydable forment une hauteur active de 1152 mm. L'activité de la source à la période du traitement est de .

2.5 Caractérisation des billes de chitosane greffé et non greffé

2.5.1 Morphologie et taille

Le diamètre des billes est déterminé à l'aide d'un logiciel "*image J*" [76]. *Image J* est un logiciel de traitement et d'analyse d'images. *Image J* a été initialement développé pour des applications médicales telles que l'analyse de gel d'électrophorèse ou la détection et

analyse de tumeurs. Son usage s'est depuis étendu à d'autres domaines, comme la science des matériaux (mesure de diverses grandeurs, telles que les distances et les surfaces des grains).

2.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les billes de chitosane greffé et non greffé sont réduites en poudre par broyage. Des pastilles de cette poudre dans du KBr ont été préparées de la manière décrite précédemment (section 2.2.1.)

2.5.3 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les propriétés d'adsorption des matériaux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de pores. Pour cela, les billes de chitosane ont été observées par microscopie électronique à balayage après avoir été recouvertes d'une fine couche d'or (métallisation). Le SEM utilisé est de type Philips XL 30 muni d'une sonde EDX ESEM FEG.

2.5.4 Gonflement à différents pH

Les billes de chitosane (chit) et de chitosane greffé à l'acide acrylique (chit-AAc) sont mises dans des solutions d'eau distillée à différents pH (3, 7, 9). Le taux de gonflement est mesuré à température ambiante et à différents intervalles de temps jusqu'au poids constant. Le taux de gonflement est calculé à partir de l'expression suivante [60] :

$$S(\%) = \frac{P - P_0}{P_0} \times 100 \quad (2.8)$$

S : Taux de gonflement,

P : Poids des billes gonflées à l'équilibre,

P_0 : Poids initial des billes.

2.5.5 Coloration au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il se fixe sur les groupements carboxyliques et forme une liaison covalente. Il est utilisé pour confirmer la présence du poly (acide acrylique) sur le chitosane. Pour cela des billes de chitosane greffé et non greffé

sont misent en contact d'une solution de bleu de méthylène, pendant quelques minutes. Ensuite, les billes sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée sous agitation.

2.5.6 Estimation du taux de greffage

Le taux de greffage est donné par la formule suivante [61] :

$$G(\%) = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \times 100 \quad (2.9)$$

P_1 : masse initiale des billes réticulées.

P_2 : masse des billes après greffage.

2.6 Etude de l'adsorption

Dans le but d'évaluer les performances d'adsorption des métaux lourds par les billes de chitosane, les étapes suivantes ont été suivies.

2.6.1 Effet du pH sur l'adsorption du plomb et du cadmium

Pour observer l'effet du pH sur l'adsorption des métaux par les billes de chitosane, et déterminer le pH optimal d'adsorption, des solutions mères de plomb et de cadmium ont été préparées à une concentration constante 1g/l à partir d'acétate de plomb et de sulfate de cadmium. Le pH initial des solutions est ajusté à différentes valeurs dans une gamme de 3 à 9 (7 valeurs). Les pH les plus élevés ne sont pas utilisés pour éviter la précipitation du métal. Les billes de chitosane séchées (1g/l) sont mises en contact avec un volume de solution métallique. L'équilibre d'adsorption est atteint après 24 heures d'agitation à température ambiante et à une vitesse d'agitation de 150 tpm. Les échantillons sont ensuite filtrés et le filtrat récupéré est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique type SAA SOLAAR, flamme Fs95.

La capacité d'adsorption du chitosane est estimée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{m} \quad (2.10)$$

q : capacité d'adsorption en mg/g.

C_0 : concentration initiale du métal.

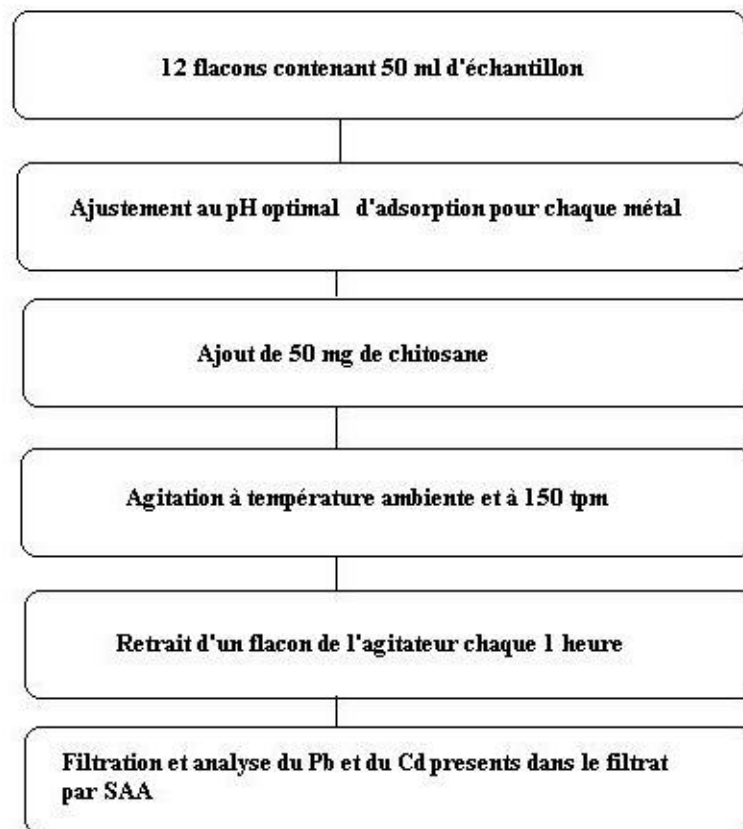


Fig. 2-1 : Les étapes expérimentales de l'étude de la cinétique d'adsorption.

2.6.2 Cinétique d'adsorption des ions de Pb et de Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'avère nécessaire d'étudier les cinétiques des réactions. C'est, en effet, un paramètre indispensable dès lors que l'on veut utiliser le système à plus grande échelle, notamment dans un cadre industriel.

L'étude des cinétiques d'adsorption des métaux par les billes est menée en déterminant la quantité de métal non adsorbé par les billes pour des temps de contact variables. Le protocole détaillé est illustré sur la figure 2-1.

2.6.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre des billes de chitosane et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors

de l'adsorption. Pour cela, les billes sont mises en contact de solutions à différentes concentrations de Pb et de Cd pendant 24 h sous agitation à 150 tpm et à température ambiante. Les concentrations de métal étudiées sont 10, 15, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 700, 800 mg/l.

Les résultats obtenus sont modélisés par les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

2.7 Effet du taux de greffage sur la capacité d'adsorption

Les billes modifiées avec différents taux de greffages (correspondant aux différentes doses d'irradiations) sont utilisées pour étudier l'effet du taux de greffage sur l'adsorption du Pb et du Cd. Pour cela, les billes de chitosane (séchées) à différents taux de greffage à la concentration 1g/l sont mises en contact avec un volume de solution métallique à la concentration de 200mg/l pour les deux ions métalliques (Pb et Cd). L'équilibre d'adsorption est atteint après 24 heures d'agitation à 150 tpm et à température ambiante. Les échantillons sont ensuite filtrés et le filtrat récupéré est analysé par SAA.

2.8 Techniques utilisées

2.8.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

2.8.2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie AAS permet le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées, etc.

Dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses - dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photo-électrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence f bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence f . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

Cette absorption répond à la loi de Beer Lambert, qui est exprimée sous la forme :

$$A = \frac{\log I_0}{I} = k \cdot l \cdot C \quad (2.11)$$

où, I_0 : est l'intensité lumineuse incidente ;

I : est l'intensité de la lumière transmise ;

k : est le coefficient d'absorption molaire pour la longueur d'onde choisie ; l est la longueur du chemin optique exprimée en centimètre ; C est la concentration massique du corps absorbant.

En mode flamme, la limite de détection est de l'ordre du ppm. La sensibilité des dosages en mode flamme est limitée par des réactions secondaires (évaporation) et par le temps très court de passage dans la flamme. Pour accroître la sensibilité du dosage, il est nécessaire de réduire ou d'éliminer ces deux facteurs par atomisation. Celle-ci est réalisée dans un four graphite d'un volume réduit sous atmosphère inerte. La limite de détection est alors de l'ordre du ppb.

2.8.3 Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Basé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champs [62].

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Extraction de la chitine et production de chitosane

Après le procédé d'extraction, on obtient une poudre blanche qui est la chitine. Le prétraitement aux rayonnements gamma des carapaces de crevettes avant extraction a permis de diminuer significativement le temps de déproteination, et la quantité de réactifs de digestion relativement aux techniques conventionnelle. De plus, la consommation énergétique est moins élevée par rapport aux autres techniques chimiques citées dans la littérature [64].

La valorisation des exosquelettes de crevette a permis d'obtenir de la chitine avec un rendement d'extraction de l'ordre 24%, cette valeur est relativement élevée comparée au taux de chitine présent dans les carapaces de crevette et qui varie entre 14 et 35% selon l'espèce et la saison [65].

Le spectre infrarouge de la chitine représenté par la figure 3-1 est typique aux polysaccharides [3]; vue la forte cristallinité de l'échantillon. Les pics correspondants aux bandes d'élongation C=O entre 1600 et 1500 cm^{-1} est caractéristique de la fraction amide, la bande des amides I est fragmentée à 1661 et 1626 cm^{-1} , par contre celle des amides II est unique à 1552 cm^{-1} .

3.2 Caractérisation du chitosane

La chitine et le chitosane ont une structure chimique similaire. La chitine est constituée de chaînes linéaires de groupement acétyles glucosamines $\text{CH}_3\text{-CO}$, par contre le

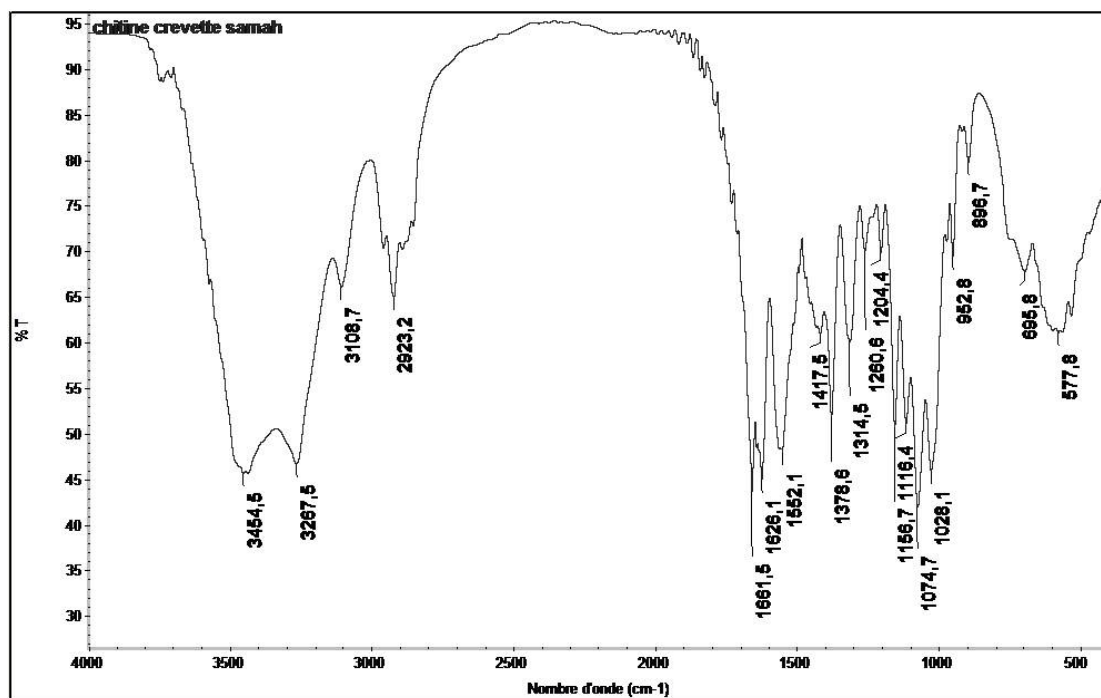


Fig. 3-1 : Spectre FTIR de la chitine.

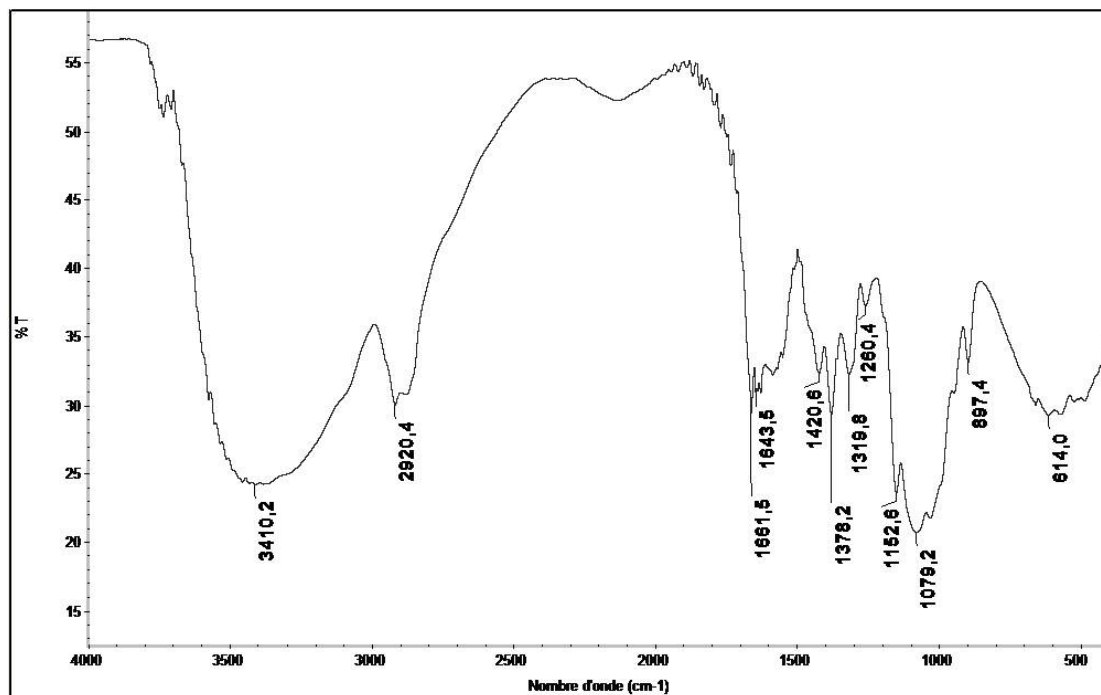


Fig. 3-2 : Spectre FTIR du chitosane.

chitosane est obtenu par élimination de groupements acétyles qui sont remplacés par des groupements amines.

Le spectre infrarouge du chitosane est représenté sur la figure 3-2.

Dans le tableau 3.1 sont données les bandes d'adsorption caractéristiques du chitosane ainsi que les vibrations correspondantes.

Tab. 3.1 : Principales bandes d'absorption en IR du chitosane obtenu.

Types de vibration	Fréquences (cm^{-1})
Liaison O-H (Vibration d'élongation).	3410
CH_2 asymétrique.	2920
Amide I.	1661
Liaison amine N-H (Vibration de déformation)	1591
Liaison CH_2 (Vibration de déformation) due au réarrangement des liaisons N - H.	1420
Amide III.	1378
Liaison O-H (Vibration de déformation).	1260
Liaison C-O-C asymétrique (Vibration d'élongation).	1152
Liaison C-O (Vibration d'élongation, squelettique fermée).	1079

3.2.1 Détermination du degré de déacétylation

Le degré de déacétylation est calculé à partir du rapport des absorbances des deux pics, 1315 cm^{-1} correspondant aux groupements NH_2 et le pic de référence à 1420 cm^{-1} .

Le degré de déacétylation calculé est de 72%.

3.2.2 Détermination de la masse moléculaire

La masse moléculaire du chitosane est déterminée par viscosimétrie à l'aide de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [57].

Sur la figure 3-3 est représentée la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du chitosane, l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des ordonnées, donne la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui est de 0.239 (l/g) .

La droite obtenue a pour équation : $y = 0.0441x + 0.2397$, avec un coefficient de corrélation $r = 0.98$.

Les paramètres k et a sont calculées à partir du degré de déacétylation du chitosane :

$$a = 2.55$$

$$k = 1.65 \times 10^{-4}$$

La masse moléculaire calculée du chitosane est de $258kDa$.

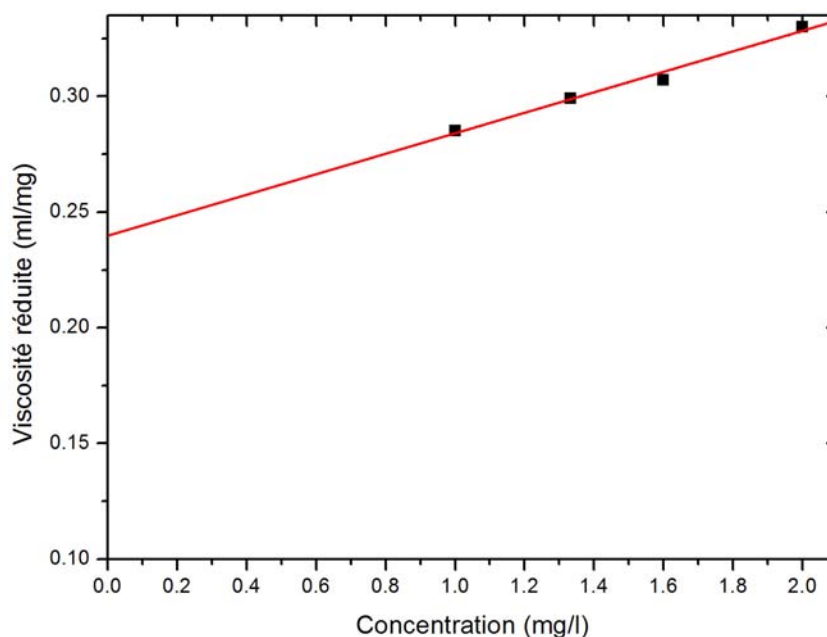


Fig. 3-3 : Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane par extrapolation de viscosité réduite.

3.3 Réticulation des billes de chitosane

La réticulation partielle du chitosane par la glutaraldehyde est généralement effectuée pour l'habilitier à être utilisé dans l'adsorption des métaux dans des milieux acides. La capacité d'adsorption dépend de l'importance de réticulation (concentration de la glutaraldehyde). La solubilité des billes non réticulées et réticulé avec différentes concentrations de glutaraldehyde à été étudié dans une solution d'acide acétique à 5%. Les billes B(0) et B(0.5) sont considérées solubles alors B(0.7) et B(1.2) sont insolubles en milieu acide.

Tab. 3.2 : Perte de masse et taux de gel des billes de chitosane réticulé avec différentes concentrations de glutaraldehyde.

Billes	Perte de masse (%)	Taux de gel (%)
B (0)	100	—
B (0.5)	24	76
B (0.7)	3.6	96.4
B (1.2)	1.5	98.5

Les différents taux de gel sont reportés dans le tableau 3.2. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de glutaraldehyde augmente le taux de gel, ce qui est due à une augmentation de la densité de réticulation du polymère.

Le taux de gel représente la partie insoluble des billes de chitosane. Cette insolubilité confère au polymère sa réticulation. La réticulation se traduit par la formation de nouvelles liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires avec la formation de réseaux tridimensionnels. Une telle structure devient insoluble. La rupture des liaisons est impossible quelque soit le pH de la solution et donc, la dissolution du polymère devient difficile.

Pour le reste du travail, la concentration de glutaraldehyde de 0.7 % est suffisante pour éviter la dissolution des billes en milieu acide et permet d'avoir un taux de gel important.

La formule développée du chitosane réticulé par la glutaraldehyde proposé par W.S. Wan Ngah et al. [70], est représenté sur la figure 3-4.

Il est important de noter que l'adsorbant obtenu après réticulation présente une meilleure stabilité et insolubilité en milieu acide.

3.4 Greffage radiochimique de l'acide acrylique sur le chitosane

Les rayons gamma provoquent, par effet direct, l'ionisation des macromolécules du polymère et des molécules de monomères. De plus les produits de la radiolyse de l'eau (voir annexe B), notamment les radicaux OH interagissent d'une façon très efficace sur le polymère et le monomère. Ces interactions conduisent à la formation de radicaux libres qui amorcent la réaction de polymérisation de l'acide acrylique.

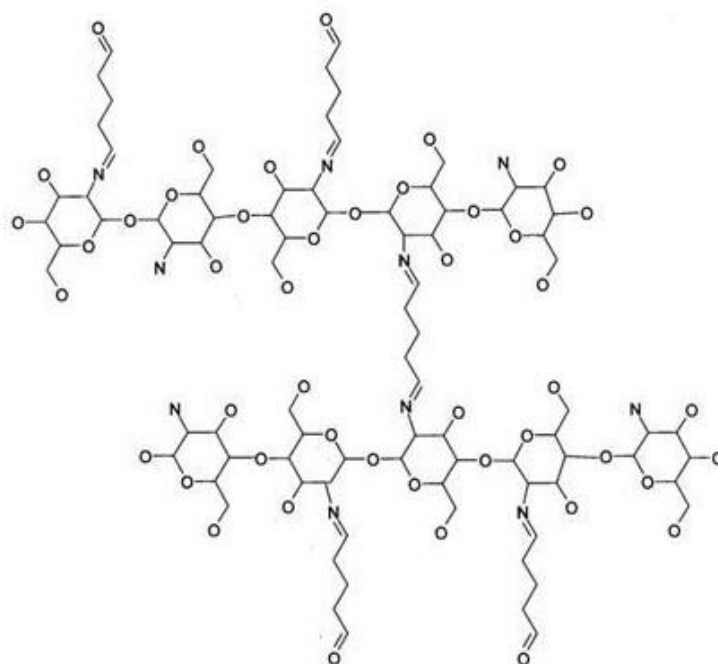


Fig. 3-4 : Formule développée du chitosane réticulé à l'aide de la glutaraldehyde.

La présence de radicaux libres sur les chaînes polymériques va permettre la formation de réseaux constitués des deux polymères, le chitosane réticulé et le poly (acide acrylique). Une tentative d'explication du mécanisme de greffage du poly (acide acrylique) sur le chitosane réticulé est représenté sur la figure 3-5 .

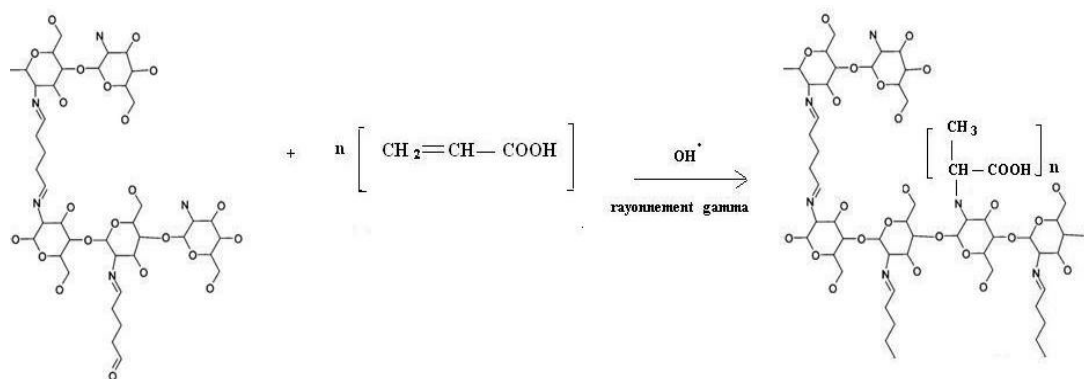


Fig. 3-5 : Mécanisme de greffage de l'acide acrylique sur le chitosane.

3.4.1 Effet de la dose d'irradiation sur le taux de greffage

La modification chimique du chitosane par le greffage de fonctions carboxyliques a été obtenue avec un excellent rendement. La figure 3-6 représente la relation entre la dose d'irradiation et le taux de greffage à la concentration d'acide acrylique de 30% et au même débit de dose qui est de 20.64 Gy/min. On constate que le taux de greffage du poly acide acrylique sur les billes de chitosane réticulées est d'autant plus élevé que la dose d'irradiation est élevée.

La dose d'irradiation de 4 kGy est maintenue pour le greffage car, elle permet l'obtention d'un taux de greffage appréciable qui est de 80%, en un court temps d'irradiation.

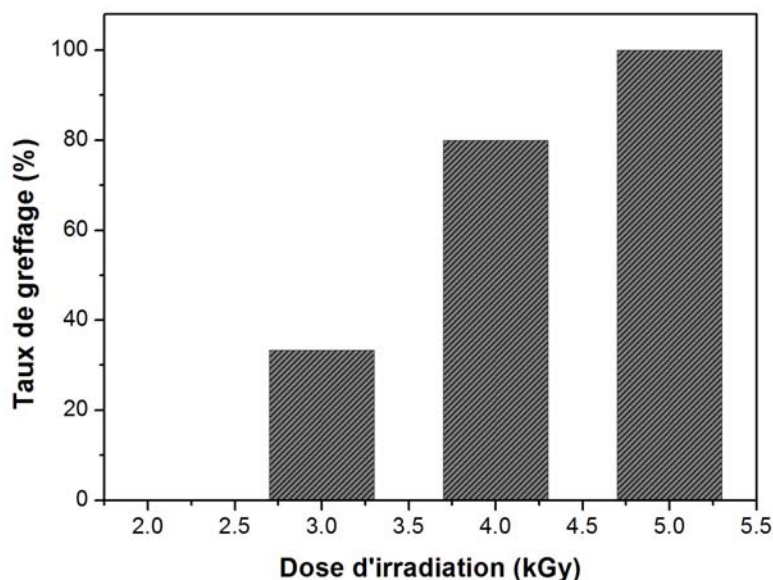


Fig. 3-6 : Variation du taux de greffage en fonction de la dose d'irradiation (concentration en acide acrylique 30%, débit de dose 20.64 Gy/min).

3.5 Caractérisation des billes de chitosane greffé et non greffé

3.5.1 Morphologie et taille

Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques et elles restent ainsi après séchage et greffage par l'acide acrylique (figure 3-7).

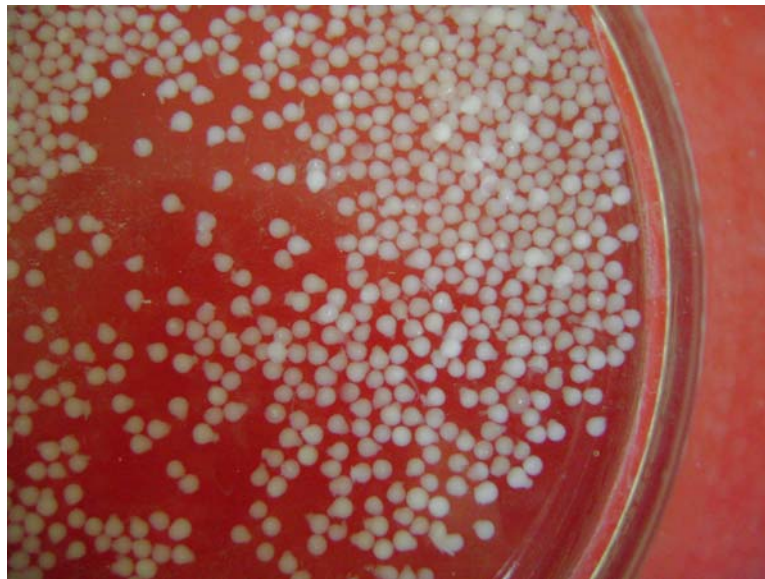


Fig. 3-7 : Photographie des billes de chitosane produite.

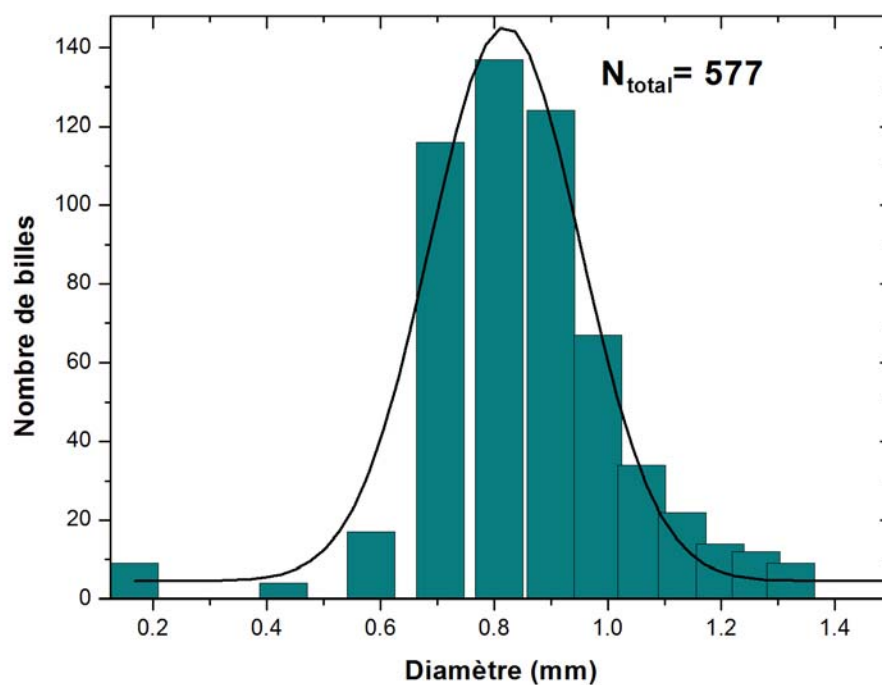


Fig. 3-8 : Histogramme de taille pour des billes de Chit-AAc sèches modélisé par une gaussienne ($d_0 = 0.8$, $\sigma = 0.13$).

Tab. 3.3 : Diamètre moyen et indice de polydispersité des billes de chitosane greffé et non greffé.

	Billes de chitosane	Billes de chitosane greffé
Nombre de billes	429	577
$d_0(mm)$	0.91	0.81
σ	0.13	0.009

Les paramètres de la distribution en taille des deux types d'adsorbants sont obtenus à partir du traitement de photographies numériques des billes par un logiciel de reconnaissance de forme (ImageJ). Pour avoir des mesures précises, l'analyse est effectuée sur plus de 500 billes par synthèse. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 3-8, un résultat obtenu pour des billes de chitosane greffé.

La distribution en taille est modélisée par une fonction gaussienne. L'ajustement de cette équation à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés permet d'accéder au diamètre moyen (d_0) et à l'écart type (σ) pour différentes synthèses.

Pour une même synthèse, les billes sont relativement homogènes en taille, la valeur de σ étant inférieure à 0,2. La taille des billes de chitosane séchées de forme arrondie a été estimée à partir des périmètres observés sur les photographies numériques. En modélisant les résultats ainsi obtenus par une distribution gaussienne, on calcule le diamètre moyen des billes (d_0) et l'indice de polydispersité (σ). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.3.

3.5.2 Porosité

Les propriétés d'adsorption des matériaux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de pores. La détermination de la porosité est donc nécessaire pour caractériser nos billes.

Les billes ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les billes de chitosane non modifié (figure 3-9) présentent une surface lisse et légèrement poreuse, cette porosité est plus importantes pour les billes réticulées (figure 3-10) et greffées (figure 3-11). Ces résultats sont confirmés par le calcul de porosité des différents échantillons par le prosimètre à mercure. Ces observations sont en accords avec celles rapportées dans la littérature [69].

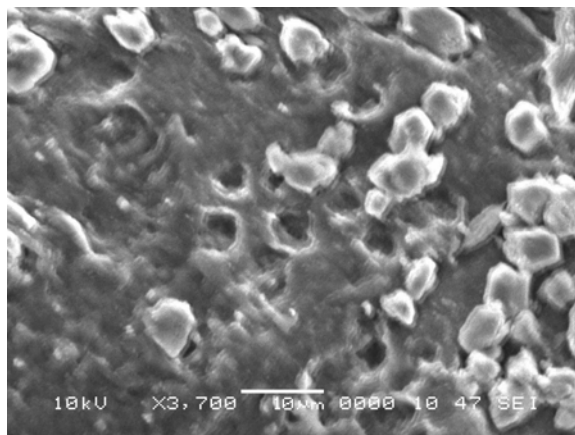


Fig. 3-9 : Microscopie électronique à balayage de billes de chitosane.

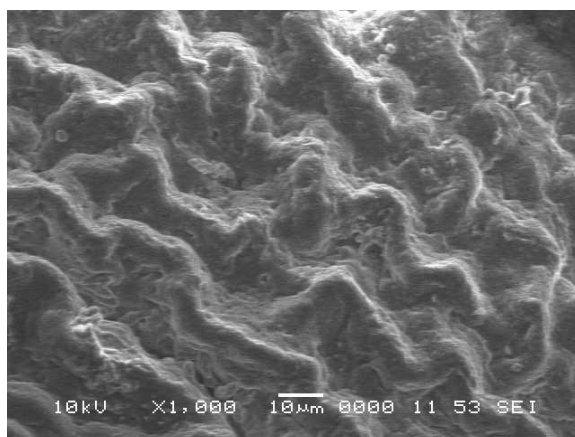


Fig. 3-10 : Microscopie électronique à balayage de billes de chitosane réticulées à la glutaraldehyde.

3.5.3 FTIR

Les spectres FTIR du poly (acide acrylique), chitosane natif et chitosane greffé sont représentés sur la figure 3-12 : Dans le cas du poly (acide acrylique) (a), le spectre présente un pic d'intensité relativement importante à 1725 cm^{-1} correspondant aux groupements -COOH .

Le spectre (b) montre les bandes d'absorption typiques aux chitosane situées à 1658 et 1553 cm^{-1} , correspondants aux amides primaire et secondaire respectivement. Les bandes d'absorption à presque 1153 cm^{-1} due aux vibrations asymétrique des ponts C-O-C, à 1077 et 1033 cm^{-1} les vibrations squelettiques impliquant les étirements C-O sont caractéristiques de la structure saccharidique du chitosane [6].

Dans le spectre du chitosane greffé, en plus des pics caractéristiques du chitosane, il y a apparition de nouvelles bandes d'absorption, un pic à 1724 caractéristique de l'acide polyacrylique et des bandes à 1564 et 1410 cm^{-1} correspondant aux vibrations

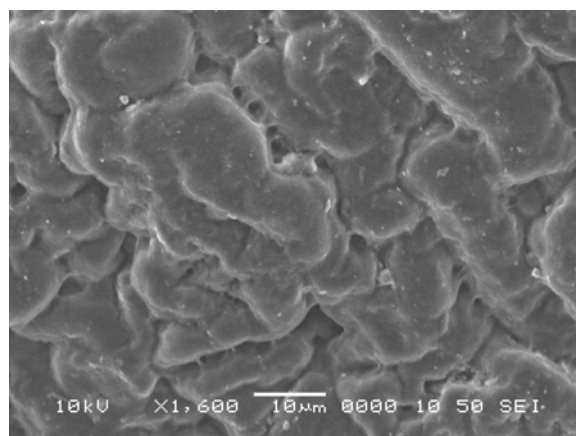


Fig. 3-11 : Microscopie électronique à balayage de billes de chitosane greffées à l'acide acrylique.

asymétriques des anions $-\text{COO}^-$. Ceci indique que l'acide acrylique est présent sur le chitosane [55].

3.5.4 Coloration au bleu de méthylène

Sur la figure 3-13 sont représentées les billes de chitosane réticulées et les billes greffées, colorées au bleu de méthylène et photographiées après agrandissement à la loupe binoculaire ($\times 40$).

Comparées aux billes de chitosane réticulées qui sont colorées en marron, les billes greffées à l'acide acrylique présentent la coloration bleu spécifique aux groupements $-\text{COOH}$ de l'acide acrylique [67].

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique (figure 3-14). En contact avec l'eau, il y a dissociation de protons à partir du groupement carboxylique des billes greffés. Grâce aux interactions ioniques, un complexe se forme entre le bleu de méthylène et les groupements $-\text{COO}^-$ de l'acide acrylique.

3.5.5 Gonflement des billes à différents pH

Les figures 3-15 et 3-16 représentent les cinétiques de gonflement des billes de chitosane modifiées et non modifiées à différents pH.

Pour le chitosane non modifié (figure 3-15), elles montrent un gonflement important et très rapide au pH acide, il atteint sa valeur maximale au bout de quelques minutes. La

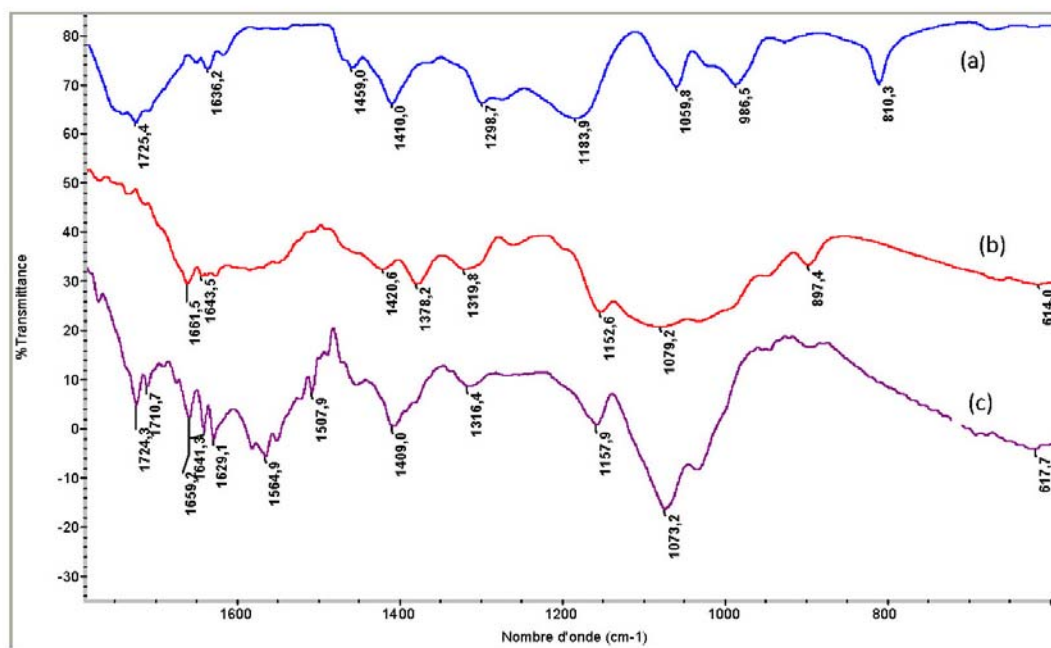


Fig. 3-12 : Spectre infra rouge du (a) acide acrylique, (b) chitosane, (c) chitosane greffé.



Fig. 3-13 : Coloration au bleu de méthylène des billes chitosane (marron), chitosane-AAc (bleu).

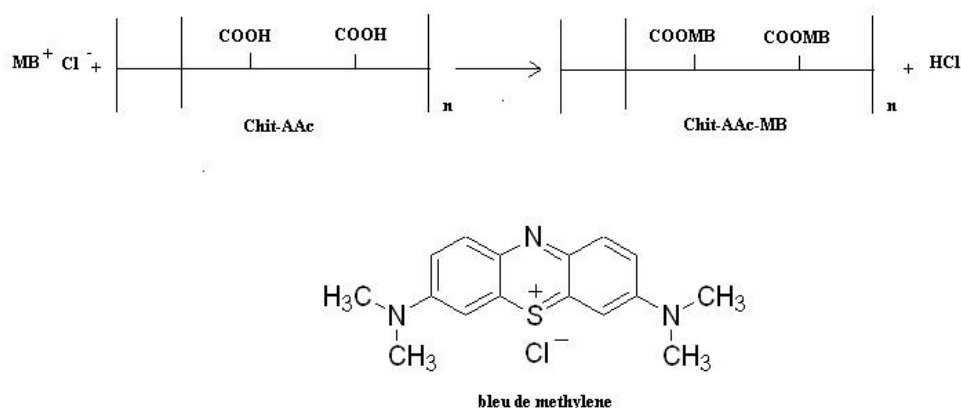


Fig. 3-14 : Schéma de fixation du bleu de méthylène sur les billes greffées.

réponse rapide des billes est peut être attribuée à la protonation rapide des groupements amines du chitosane.

Le taux de gonflement augmente quand le pH de la solution diminue. A pH = 4, 95% des groupements amines existants sont chargés positivement NH_3^+ [68]. Cette charge positive le long des chaînes de chitosane exerce une force de répulsion, par conséquent, les chaînes de chitosane sont étendues. Vu la structure relâchée, le chitosane peut absorber une plus grande quantité d'eau. En plus, les charges sur les chaînes de chitosane résulte d'une augmentation de la concentration des ions et donc, de la pression osmotique à l'intérieur de la structure ce qui facilite la diffusion d'eau.

La figure 3-16 présente la variation du taux de gonflement en fonction du pH pour le copolymère Chit-AAc, elle montre un gonflement très rapide durant les 5 premières minutes à pH 9 différemment des deux autres pH, mais fini par ce stabiliser à presque la même valeur (dépassé 220%) pour les 3 pH (3, 7, 9). Ce taux reste dans tout les cas moins important que celui du chitosane non modifié probablement due à la nouvelle structure du copolymère après réticulation.

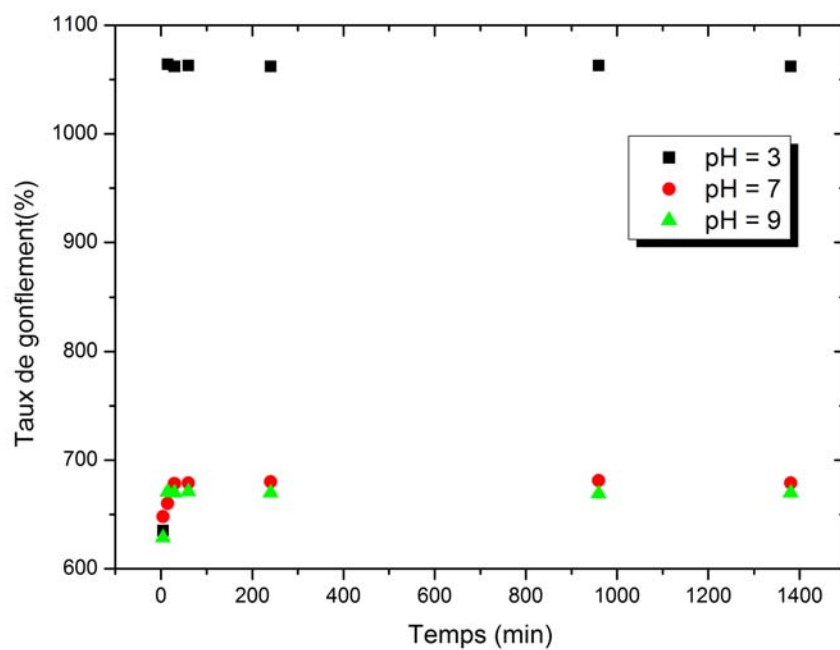


Fig. 3-15 : Cinétique de gonflement à différents pH pour les billes de chitosane non greffé.

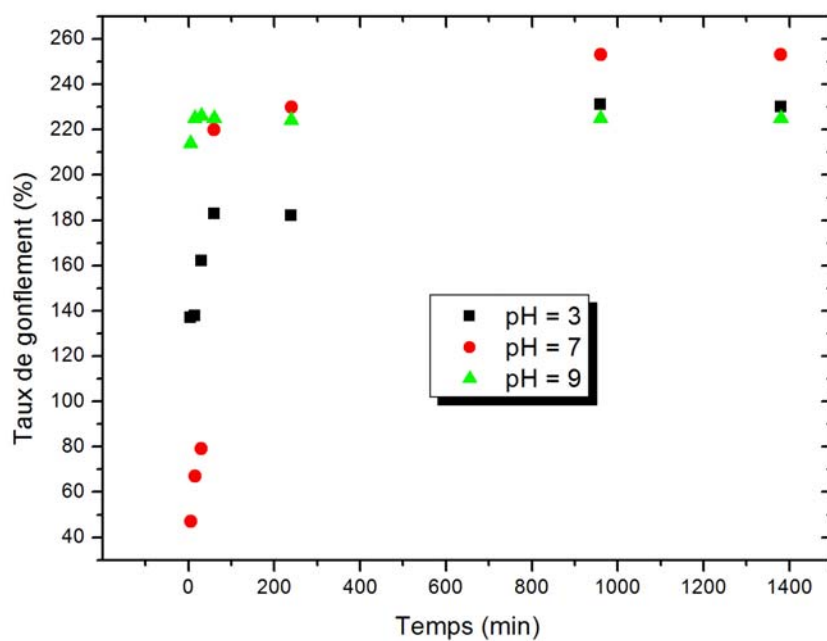


Fig. 3-16 : Cinétique de gonflement à différents pH pour les billes de chitosane réticulé et greffé.

3.6 Etude de l'adsorption

3.6.1 Effet du pH

La variation de l'adsorption du Pb et du Cd par les billes de chitosane en fonction du pH, à température ambiante et une vitesse d'agitation de 150 tpm est représenté sur la figure 3-17. Les concentrations initiales utilisées sont de 10mg/l et 50mg/l pour le Cd et le Pb respectivement.

La capacité d'adsorption du Cd par les billes de chitosane non modifié (3-17) atteint sa valeur maximale de 7.45 mg/g avec un taux de fixation de 74% à pH 7. Cette valeur varie peu dans la gamme de pH étudiée (4 et 9). Alors que dans le cas des billes de chitosane greffé cette capacité atteint 9.97mg/g avec un taux d'adsorption de 99.7% à pH 9. Cette valeur est presque la même pour la gamme de pH située entre 4 et 9, La plus faible capacité d'adsorption est observée à pH 3, elle est de l'ordre de 2.3 mg/g (23%). Donc le pH optimal d'adsorption du Cd est situé entre 4 et 9 dans les deux cas, chitosane greffé et non greffé. Pour cela, le pH choisi dans le reste de l'étude pour l'adsorption du Cd est le pH de la solution (pH=6).

L'effet du pH sur l'adsorption du Pb est illustré sur la figure 3-17-b. Les courbes ont la même allure que celles du Cd, elles présentent une valeur minimale à pH 3 qui est nulle dans le cas du chitosane greffé et de 27.95mg/g dans le cas du chitosane non modifié. La capacité d'adsorption maximale du Pb dépasse 49.5 mg/g à pH 6-7 ce qui correspond à une fixation de 99.5% pour les deux types d'adsorbants. Par conséquent, le pH optimal d'adsorption du Pb pour le reste de l'étude est 5.

Pour les deux adsorbants étudiés, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. En milieu acide, il y a la protonation des groupements amines du chitosane ce qui rend le chitosane chargé positivement. Une forte répulsion coulombienne s'installe entre le chitosane et le métal chargé? aussi? positivement. L'augmentation du pH affaiblie la force de répulsion puisque les groupements amines de l'adsorbant sont déprotonés et la fixation des métaux augmente.

Le chitosane devient fortement anionique après greffage par l'acide acrylique. En augmentant le pH de la solution, il y a déprotonation de l'adsorbant (Chit-AAc) et une forte force d'attraction se réalise entre la charge positive du métal et la charge négative du chitosane greffé.

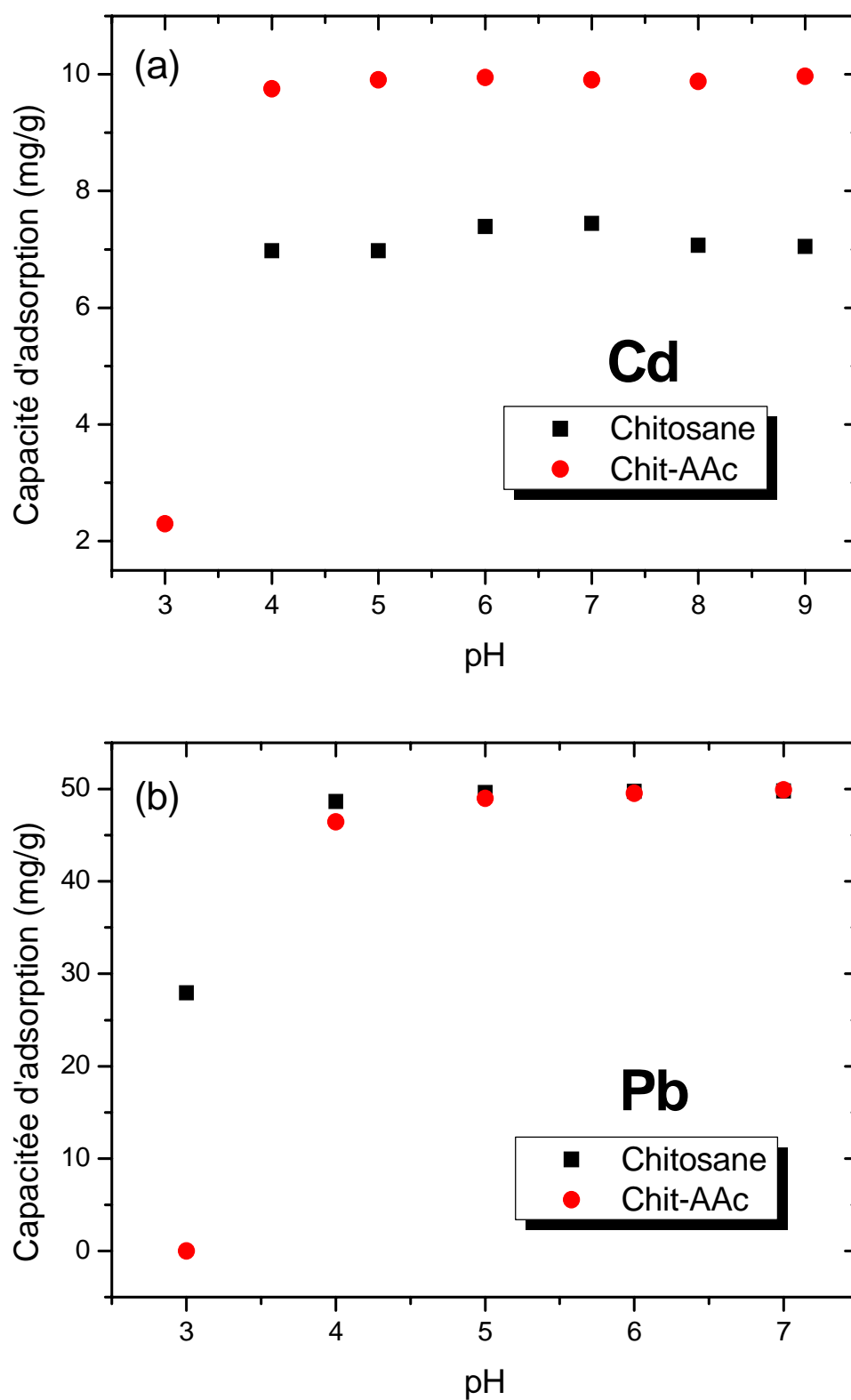


Fig. 3-17 : Effet du pH sur l'adsorption du Cd (a) avec une concentration initiale de 10 mg/l et du Pb (b) avec une concentration initiale 50 mg/l à température ambiante et à 150 tpm.

3.6.2 Cinétique d'adsorption

La rétention du Pb et du Cd par les billes de chitosane en fonction du temps est représentée sur les figures 3-18-a et 3-18-b. On constate de ces courbes que l'adsorption est très rapide initialement pour les deux ions métalliques et les deux types d'adsorbants. Durant la première heure plus de 70% de Cd est adsorbé par les billes de chitosane et de chitosane greffé, alors que 79% sont retenus après 7h par le chitosane non modifié et 96% par le chitosane modifié. Le taux de rétention de Cd est supérieur à 80% pour les billes de chitosane et 99% pour les billes greffées après 24h d'adsorption.

La rétention du Pb est aussi rapide que celle du Cd, le taux d'adsorption dépasse les 80% durant les deux premières heures quelque soit l'adsorbant utilisé. Après 7h d'adsorption, plus que 90% de Pb sont retenus. La rétention maximale après 24h d'adsorption est de 94% pour le chitosane non modifié et 97% pour le chitosane modifié.

Les équations des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été testées avec les résultats de l'adsorption du Cd et du Pb. Les courbes représentant le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne sont pas représentées car, elles montrent un coefficient de corrélation très faible.

Les figures 3-19-a et 3-19-b montrent que l'adsorption des deux éléments (Cd et Pb) par les deux adsorbants (Chit et Chit-AAc) peut être décrite par l'équation du modèle pseudo-second ordre. D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo-ordre 2 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, les coefficients de corrélation des droites $\frac{t}{q_t} = f(t)$ étant supérieurs à 0.99.

Les paramètres cinétiques K_2 et q_e calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans le tableau 3.4.

Tab. 3.4 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane et de chitosane greffé à l'acide acrylique

Elément	Adsorbant	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.h)
Cd	Chit	8.1	0.488
	Chit-AAc	9.83	0.411
Pb	Chit	47.46	0.17
	Chit-AAc	48.94	0.058

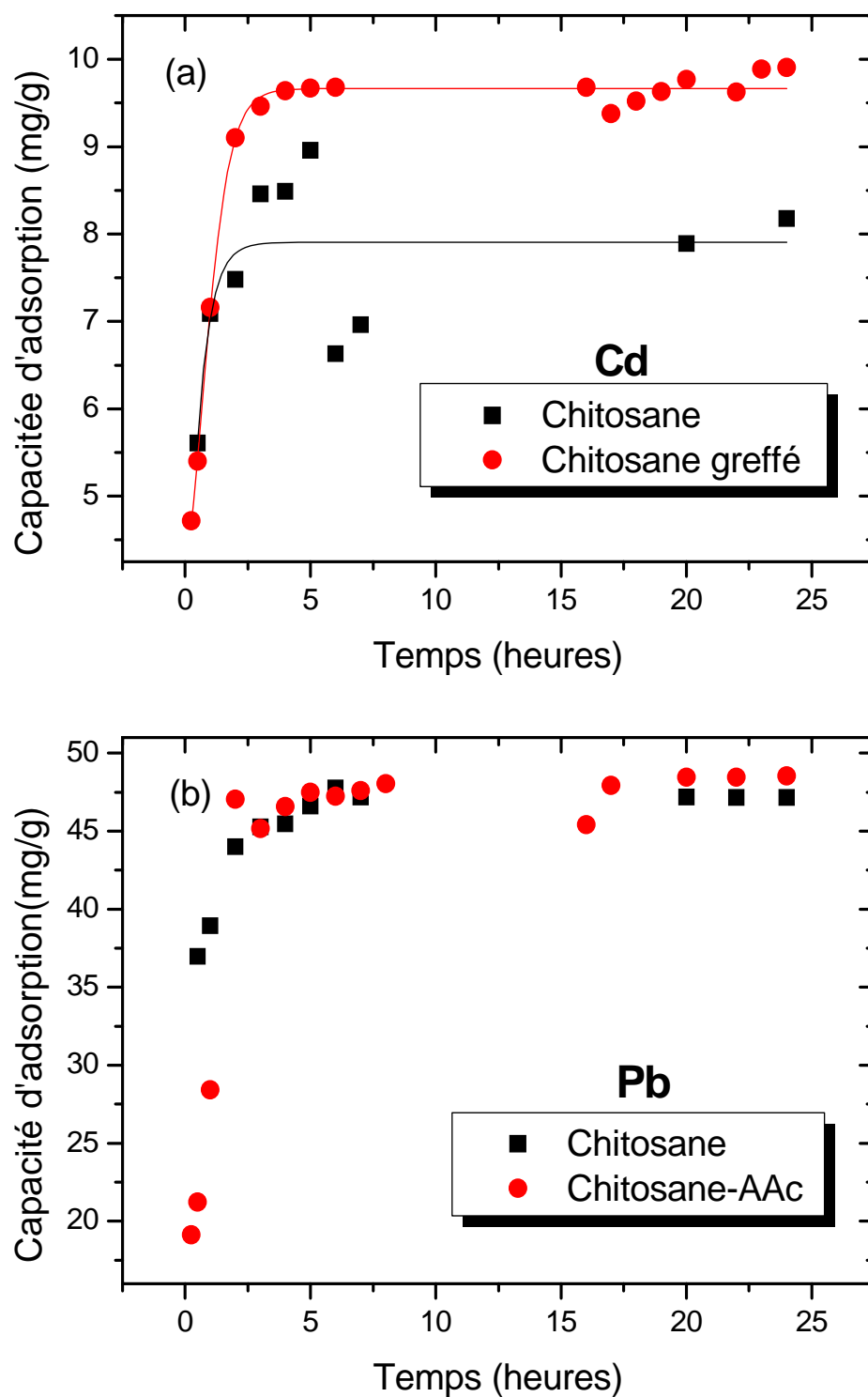


Fig. 3-18 : Cinétique d'adsorption du Cd (a) et du Pb (b) au pH optimal d'adsorption, à température ambiante, 150 tpm, concentration initiale 10 mg/l et 50 mg/l pour le Cd et le Pb respectivement.

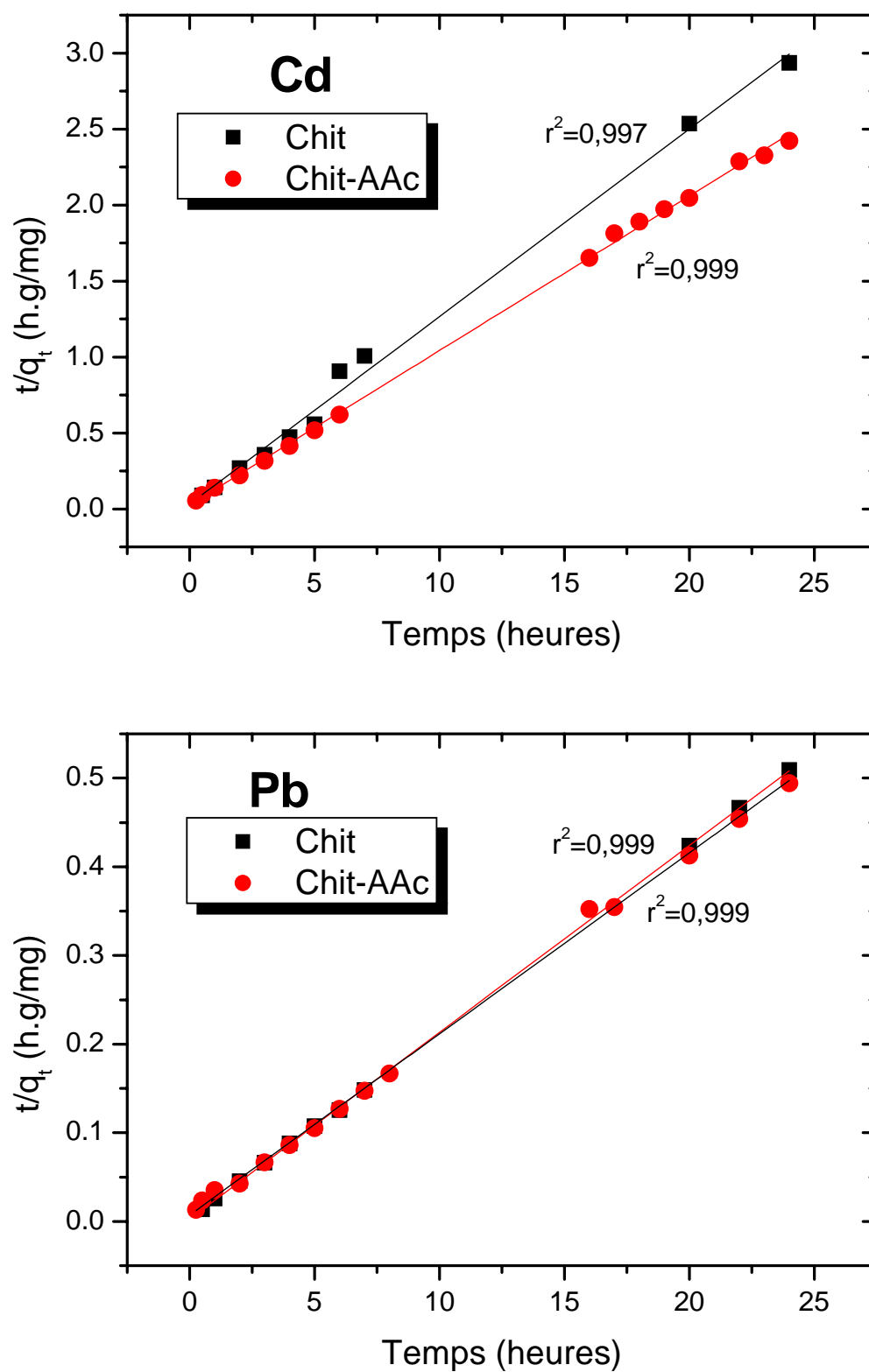


Fig. 3-19 : Modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cd (a) et du Pb (b).

Les quantités d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle pseudo ordre 2, sont très proches des valeurs observées expérimentalement. La vitesse globale d'adsorption des ions métalliques par les billes est donc limitée par l'adsorption de métaux sur les sites actifs. Ceci est couramment observé pour des biosorbants [70]. Ainsi, Wan Ngah et al. [66] ont observé que la cinétique d'adsorption du Cu par des billes de chitosane natif peut être décrite par une loi de type pseudo-ordre 2, de même l'adsorption des ions Fe(II) et Fe(III) par les billes de chitosane et de chitosane réticulé suit le modèle pseudo ordre 2.

Plusieurs travaux rapportent que l'équation de premier ordre ne s'adapte que pour le premier stade du processus d'adsorption, elle est utilisée pour les réactions réversibles avec un équilibre qui s'établit entre les phases liquide et solide. Alors que le modèle de second ordre présume que l'étape limitante peut être la chimisorption [70].

3.6.3 Isothermes d'adsorption

L'adsorption à l'équilibre des ions de Cd et de Pb par les billes de chitosane a été étudiée en construisant des isothermes d'adsorption. Ces dernières représentent la variation de la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (q_e en mg/g) en fonction de la concentration du métal dans la solution (C_e en mg/l).

Une isotherme d'adsorption permet donc de traduire graphiquement l'équilibre s'établissant entre les ions métalliques présents dans la solution et ceux adsorbés sur les billes.

Les isothermes d'adsorption des ions de Pb et de Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé sont représentées sur les figures 3-20 et 3-21.

Les quatre isothermes montrent que la quantité de métal adsorbé par les billes augmente avec la quantité de métal dans la solution.

Bien que les deux métaux étudiés soient adsorbés par les billes de chitosane non modifié, le Cd l'est en quantités plus importantes que le Pb. Les capacités d'adsorption maximale du Cd et du Pb déterminées expérimentalement sont de 170 et 141mg/g respectivement. L'écart peut être dû à une différence de réactivité des ions métalliques avec les sites actifs des billes de chitosane. Ce qui implique que le chitosane non greffé présente une meilleure affinité vis-à-vis du Cd. Ceci est confirmé par J.R.Rangel-Mendez et ses collaborateurs [17] qui ont montré que le chitosane présente une plus grande affinité pour le cadmium que pour le plomb.

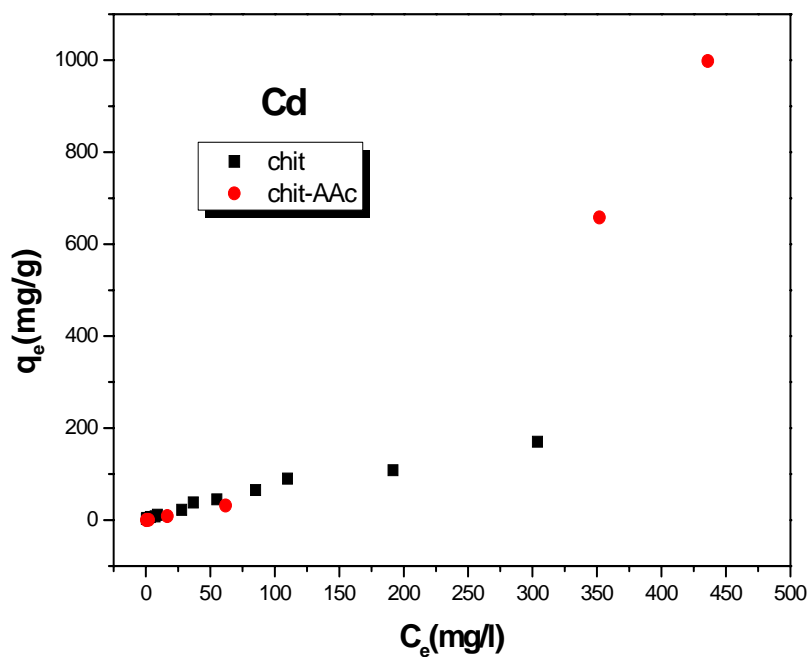


Fig. 3-20 : Isotherme d'adsorption du Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé à température ambiante et 120 tpm.

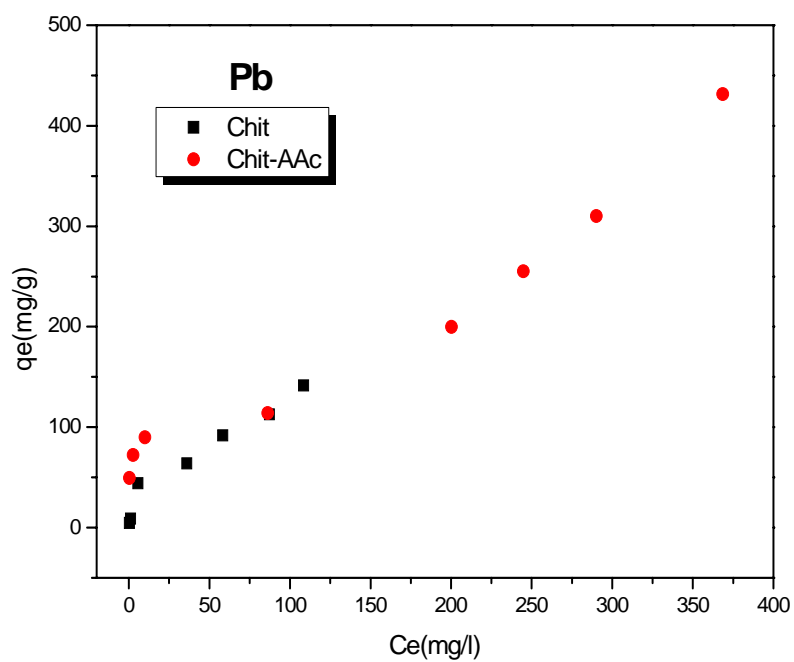


Fig. 3-21 : Isotherme d'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé à température ambiante et 120 tpm.

Pour ce qui est des billes de chitosane greffé, Les capacités maximales d'adsorption n'ont pas pu être déterminées expérimentalement, en raison des fortes concentrations mises en œuvre. En effet les fortes concentrations impliquent d'importantes dilutions lors de l'analyse par SAA, ce qui engendre des résultats imprécis.

Les équations de Langmuir et de Freundlich, présentées dans le chapitre 1 ont été utilisées pour modéliser les résultats expérimentaux concernant l'adsorption des ions de Cd et de Pb par les deux types d'adsorbants (Chit et Chit-AAc).

Modèle de Langmuir

La linéarisation des isothermes avec le modèle de Langmuir est représentée sur les figures 3-22 et 3-23.

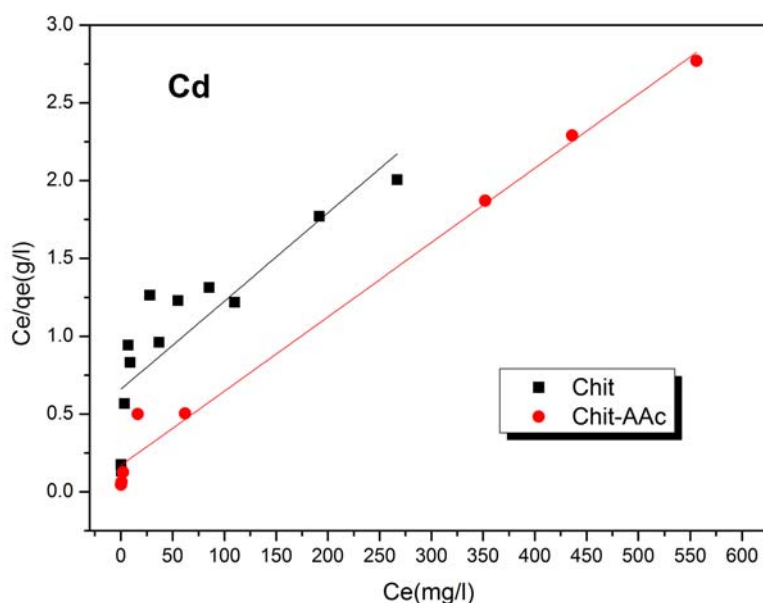


Fig. 3-22 : Linéarisation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé.

Ces courbes montrent que le modèle de Langmuir décrit bien les isothermes d'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane greffé avec des coefficients de corrélation de 0.98 contrairement aux billes de chitosane non greffé qui présentent de faibles coefficients de corrélation pour les deux ions étudiés (0.7 et 0.87 respectivement).

À partir des pentes et ordonnées à l'origine, on détermine les paramètres de l'équation de Langmuir Q_{max} et K_L . Dans le tableau 3.5 sont regroupés les différentes valeurs des

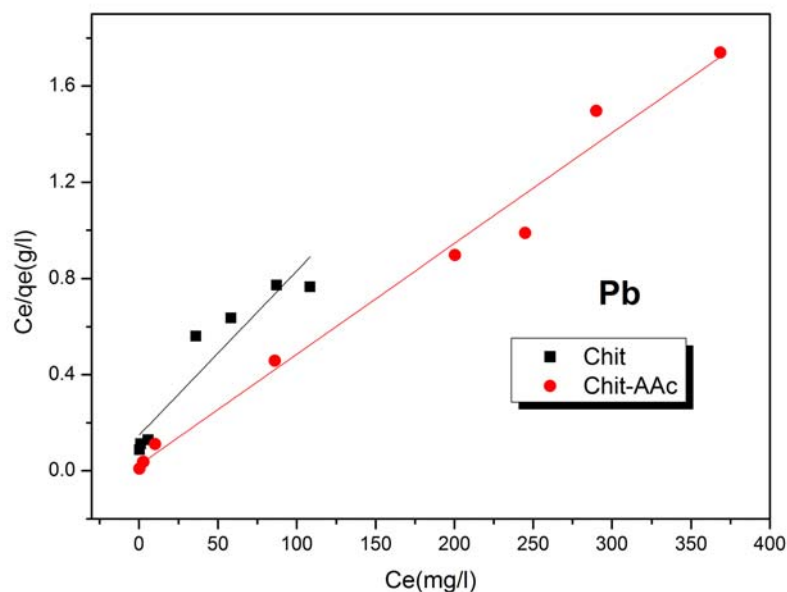


Fig. 3-23 : Linéarisation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.

Tab. 3.5 : Paramètres de l'équation de Langmuir pour la modélisation de l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.

métal	Paramètres	Chit	Chit-AAc
Cd	K_L (1/mg)	0.0084	0.028
	Q_{max} (mg/g)	178.57	224.71
	r^2	0.7	0.98
Pb	K_L (1/mg)	0.046	0.184
	Q_{max} (mg/g)	146.19	217.39
	r^2	0.87	0.98

capacités maximales d'adsorption (Q_{max}) estimées à partir des isothermes d'adsorption des ions métalliques. Lorsque ce maximum d'adsorption n'est pas atteint sur l'isotherme, Q_{max} est calculé à partir de la modélisation de l'isotherme d'adsorption.

Les valeurs calculées pour les capacités d'adsorption maximum (Q_{max}) sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

Modèle de Freundlich

Les figures 3-24, 3-25 montrent les linéarisations des données expérimentales obtenues lors de l'adsorption des ions de Cd et de Pb par les billes de chitosane.

Tab. 3.6 : Paramètres de l'équation de Freundlich pour la modélisation de l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.

métal	Paramètres	Chit	Chit-AAc
Cd	K_F (mg/g)	3.64	0.074
	n	1.6	0.64
	r^2	0.95	0.99
Pb	K_F (mg/g)	9.45	53.57
	n	1.74	3.56
	r^2	0.95	0.84

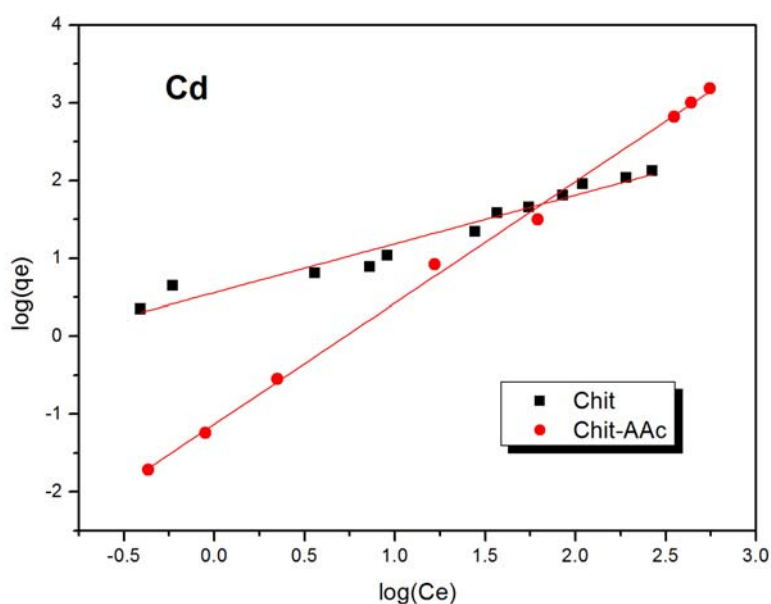


Fig. 3-24 : Linéarisation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du Cd par les billes de chitosane greffé et non greffé.

A partir des pentes et ordonnées à l'origine, on détermine les paramètres K_F et n . Ces résultats ainsi que les coefficients de corrélation pour l'adsorption des ions de Cd et Pb par le chitosane greffé et non greffé, sont reportés dans le tableau 3.6.

Excepté dans le cas de l'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé, les valeurs des coefficients de corrélation montre que le modèle de Freundlich décrit raisonnablement nos données expérimentales.

En comparant les valeurs des capacités maximales d'adsorption par le chitosane natif et le chitosane modifié, 178 et 224 mg/g respectivement pour l'adsorption du Cd et 146 et 217 mg/g respectivement pour l'adsorption du Pb, il apparait clairement que les billes de

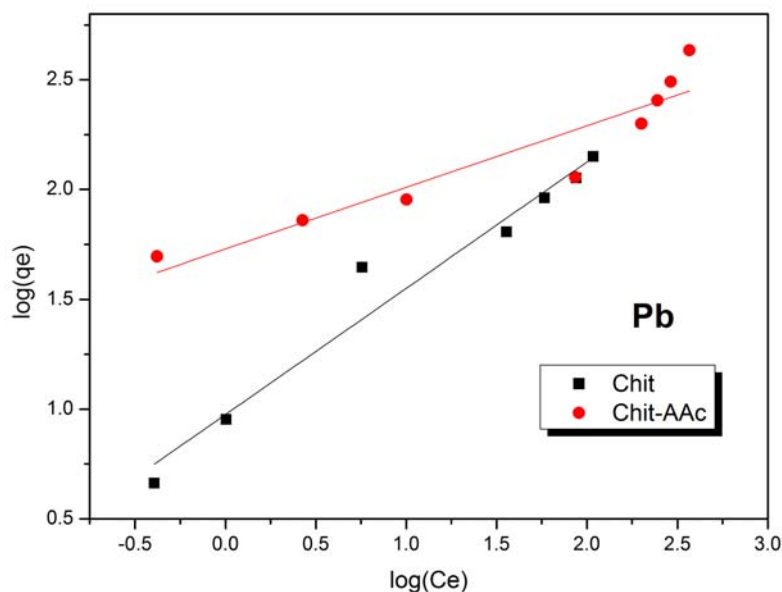


Fig. 3-25 : Linéarisation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du Pb par les billes de chitosane greffé et non greffé.

chitosane greffé ont une capacité d'adsorption d'environ 25 à 48 % de plus que le chitosane non modifié. Ceci confirme l'implication dans l'adsorption des sites carboxylate apportés par le poly acide acrylique.

Par ailleurs, dans le cas du chitosane natif, il existe une différence des capacités d'adsorption entre le Pb et le Cd alors que dans le cas du chitosane modifié cette capacité est presque du même ordre de grandeur. L'introduction de nouveaux groupements fonctionnels (groupements carboxyliques) dans la formule du chitosane aurait entraîné un changement du mécanisme d'interaction entre les billes de chitosane et les ions métalliques.

La comparaison des capacités d'adsorption obtenue au cours de cette étude avec celles reportées dans d'autres travaux, montre que les billes de chitosane non modifié ont une capacité d'adsorption différente de celles rapportée par d'autres auteurs (tableau 3.7). Cette différence significative des capacités d'adsorption ne peut être expliquée uniquement par la différence du degré de déacetylation. D'autres paramètres, tels que la cristatallinité, et les facteurs structuraux qui affectent la surface spécifique et la viabilité des sites de fixation doivent être également considérés. Les études d'adsorption de plomb sur le chitosane ont montré que la capacité d'absorption est fonction de la taille des particules [71].

Tab. 3.7 : Comparaison des capacités d'adsorption (mg/g) du Pb et du Cd dans la littérature

Adsorbant	Cd	Pb	Références
Billes de chitosane réticulé	146.13	—	E.Guibal, 2004 [5]
Chitosane flocons	236.06	41.44	E.Guibal, 2004 [5]
Chitosane poudre	—	7.46	J.R.Rangel, (2009) [17]
Zeolite	84.3	155.4	Leppert, 1990 [72]
Charbon actif	149.93	27	Krishnan KA et al. 2003 [73]

Comparé au traitement conventionnel qui est le charbon actif, l'adsorption du Cd et du Pb par les billes de chitosane greffé va au-delà de la capacité d'adsorption du charbon actif. La capacité maximale d'adsorption du Cd est de 149.93 mg/g de charbon actif [73] et celle du Pb est de l'ordre de 27 mg/g de charbon actif [74], contre 224 et 217 mg/g respectivement pour le chitosane greffé à l'acide acrylique.

Wang Ngah and Isa [75] ont comparé le chitosane aux résines synthétiques et ont trouvé que les capacités d'adsorption du cuivre sont significativement plus importantes pour le chitosane que pour les résines Dowex A-1 et Zéolite 225.

3.6.4 Effet du taux de greffage sur la capacité d'adsorption

Le radiogreffage du chitosane par l'acide acrylique à différentes doses d'irradiation a permis d'obtenir des billes de chitosane avec différents taux de greffage (33%, 80% et 100%).

On constate que le pouvoir de rétention des ions Cd et Pb est d'autant plus important que le taux de greffage élevé. L'augmentation du nombre de groupements carboxyliques greffés sur le chitosane s'accompagne d'une augmentation de leur capacité d'adsorption. Elle se répercute directement sur la capacité d'adsorption totale du cadmium. Dans le cas de l'adsorption du plomb par les billes de chitosane greffé, l'augmentation de l'adsorption est observée aux taux de greffage supérieurs à 33%.

Pour compléter ce travail, une étude précise des isothermes d'adsorption en fonction des différents taux de greffage s'avèrera nécessaire pour une analyse plus fine de ce phénomène.

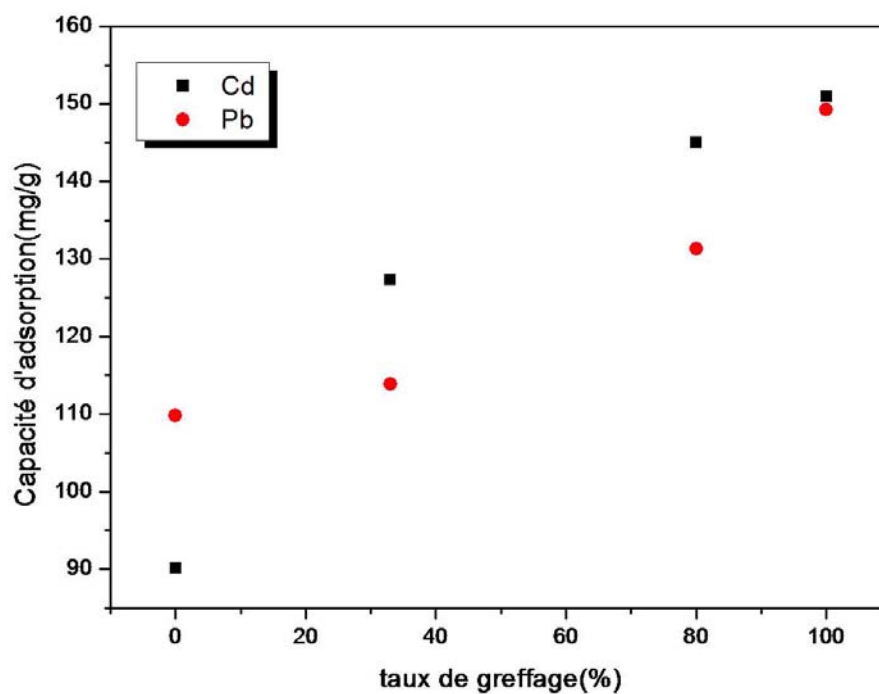


Fig. 3-26 : Variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre du Cd et du Pb en fonction du taux de greffage (Concentration initiale 200mg/l, température ambiante, 150tpm, pendant 24h)

Conclusion

Le présent travail a consisté en la synthèse d'un matériau permettant l'élimination, par adsorption, de deux métaux lourds en l'occurrence le plomb et le cadmium à partir de solution synthétiques.

Il a été procédé à l'extraction de la chitine et à la production de chitosane à partir de carapaces de crevettes.

La caractérisation de ce bio polymère (chitosane) par FTIR et par viscosimétrie a permis la détermination de son poids moléculaire qui est de **257 KDa** et de son degré de déacétylation qui est de **72%**.

Les billes de chitosane étant solubles en milieu acide, il a été procédé à leur réticulation par la glutaraldehyde en vue d'augmenter leur leur stabilité chimique. La glutaraldehyde concentrée à 0.7% a permis de réticuler le chitosane à plus de 96% ce qui lui a conféré une bonne stabilité en milieu acide. Ces billes réticulées ont été modifiées par greffage radiochimique du poly acide acrylique pour introduire de nouveaux groupements fonctionnels (carboxyliques) et augmenter le nombre de sites spécifiques. L'irradiation à la dose de 4 kGy et au débit de dose de 20.64 Gy/min a permis de produire des billes de chitosane avec un taux de greffage de l'ordre de 81%. L'effet de la dose d'irradiation sur le taux de greffage a été également étudié. Le greffage a été confirmé par FTIR et par coloration au bleu de méthylène.

La caractérisation physique des deux types de billes (Chit et Chit-poly AAc), a montré que les billes séchées sont sphériques avec une faible polydispersité en taille, leur diamètre est de l'ordre de 0.81 et 0.9 mm pour les billes de chitosane modifié et non modifié respectivement. L'observation par microscopie électronique à balayage montre une structure microporeuse.

Les capacités d'adsorption, l'effet du pH, la cinétique d'adsorption ainsi que l'équilibre d'adsorption ont été étudiés pour les deux ions métalliques, le Pb et le Cd.

Il ressort que le processus d'adsorption est différent pour les deux adsorbants étudiés du fait que l'adsorption du Pb et du Cd est décrite par l'isotherme de Freundlich dans le

cas des billes de chitosane non greffé alors qu'elle est décrite par l'isotherme de Langmuir dans le cas des billes de chitosane greffé.

Le pH optimal pour la rétention du Cd et du Pb est compris entre 4 et 7. L'équilibre d'adsorption est atteint au boue de 2 heures et l'adsorption suit le modèle pseudo ordre 2 pour les deux ions métalliques et les deux adsorbants synthétisés.

Le copolymère greffé montre une plus grande habilité à adsorber les deux ions métalliques comparés au chitosane natif et présente une meilleure capacité d'adsorption du Pb et du Cd comparé au charbon actif.

Il serait intéressant de compléter ce travail par l'étude de l'effet du taux de greffage sur la capacité d'adsorption du matériau.

Annexe A

Dosimétrie de Frick

A.1 Dosimétrie

La dosimétrie est la mesure des quantités d'énergie des rayonnements absorbées par la matière.

Un système dosimétrique est basé sur la reproductibilité des transformations mesurables que produit le rayonnement sur un matériau, une solution chimique ou toute autre substance sensible au rayonnement.

A.2 Dosimétrie de Frick

Le dosimètre chimique dit "de Frick" est une solution à base de sulfate ferreux (Fe^{2+} , SO_4^{2-}) aérée. Les ions ferreux Fe^{2+} s'oxydent en ions ferriques Fe^{3+} sous l'action des éléments issus de la radiolyse de l'eau. L'ion ferreux Fe^{2+} , en réagissant avec H_2O_2 , HO_2 , OH se transforme en ion ferrique Fe^{3+} . La concentration en ions ferriques est mesurée par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 304 nm. Cette concentration d'ions Fe^{3+} est directement proportionnelle à la dose absorbée dans la solution de Fricke :

$$[\text{Fe}^{3+}] = D \cdot G \cdot \rho$$

où : $[\text{Fe}^{3+}]$ est exprimée en mol/l.

G : Le rendement radiochimique de Fe^{3+} . C'est le nombre de Fe^{3+} produits pour 100 eV d'énergie absorbée (ions/100 eV). ρ : la masse volumique de la solution en kg/l.

La dose absorbée D exprimée en Gy est donnée par l'équation suivante :

$$D = \frac{(\Delta A) \cdot N_A}{D \cdot G \cdot d \cdot \varepsilon}$$

ΔA : Variation des densités optiques à 304nm et à 25°C, $\Delta A = A_i - A_0$

A_i et A_0 sont respectivement les absorbances de la solution irradiée et non irradiée.

N_A : Nombre d'Avogadro.

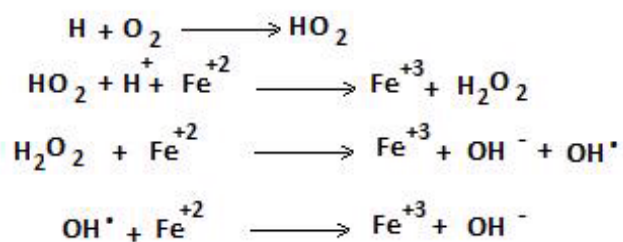
ρ : masse volumique de la solution de Frick ($1.024 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$).

G : Le rendement radiochimique de Fe^{3+} . $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.6$ molécules/100eV.

ε : Coefficient d'extinction molaire à 304nm et à 25°C mesuré par spectrophotométrie (avec une valeur nominale de $219 \text{m}^2/\text{mol}$).

d : Trajet optique de la cuve (0.01m).

Le mécanisme d'oxydation est le suivant :



Annexe B

Radiolyse de l'eau

B.1 Radiolyse

La radiolyse est l'ensemble des transformations chimiques provoquées dans la matière par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant. Elle procède donc à l'origine d'une interaction énergie matière au même titre par exemple que l'électrolyse ou la photolyse.

Les résultats de ces transformations radiolytiques dépendent évidemment de la composition chimique de la matière absorbante, mais leur interprétation présente des caractéristiques communes provenant de la nature même des interactions primaires entre les molécules et le rayonnement incident.

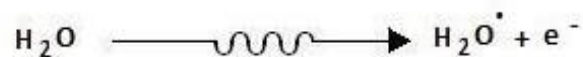
Lors de l'irradiation de solution aqueuse, ou de substances à forte teneur en eau, la radiolyse du soluté ou de la substance résulte non pas de l'action directe du rayonnement (effet direct), mais d'effet dit indirect. Ce dernier consiste en l'action des produits de radiolyse de l'eau sur le soluté ou les substances qui en sont en contact.

La teneur en eau d'une substance joue donc un rôle déterminant dans le mécanisme de sa radiolyse.

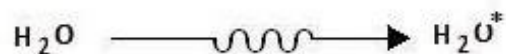
Dans ce qui suit nous donnons le mécanisme et le bilan de la radiolyse de l'eau.

B.2 La radiolyse de l'eau

Lors de l'exposition de l'eau au rayonnement gamma, ce dernier ionise les molécules en produisant des électrons ayant des énergies cinétiques importantes.



Et des molécules excitées :



L'ion H_2O^+ forme des radicaux $\dot{\text{O}}\text{H}$ par la réaction ion molécule :

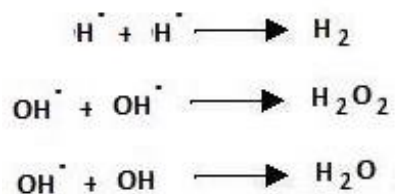


L'électron perd son énergie par des excitations et ionisations, produisant à son tour des électrons secondaires de moins en moins énergétiques. Quand leur énergie devient inférieure à 0.025 eV, ils se thermalisent et se solvatent en s'entourant de molécules d'eau (e^- aqueux).

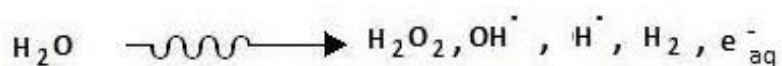
Quand aux molécules excitées elles subissent une rupture de liaison :



La recombinaison, des espèces formées ($\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{H}}$, e^- aq) conduit à la formation d'espèces moléculaires :



Le bilan de la radiolyse de l'eau est donc le suivant :



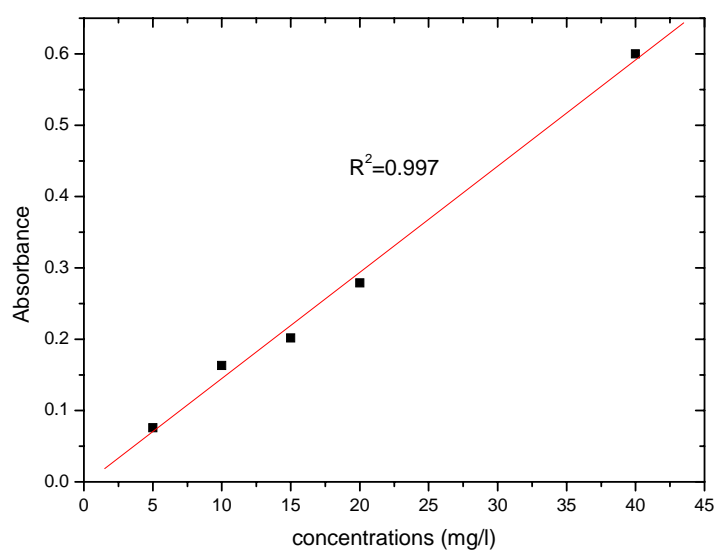
Annexe C

Courbes d'étalonnage

C.1 Plomb

Etalon	Absorbance	Concentrations(mg/l)
1	0.076	5
2	0.163	10
3	0.202	15
4	0.279	20
5	0.6	40

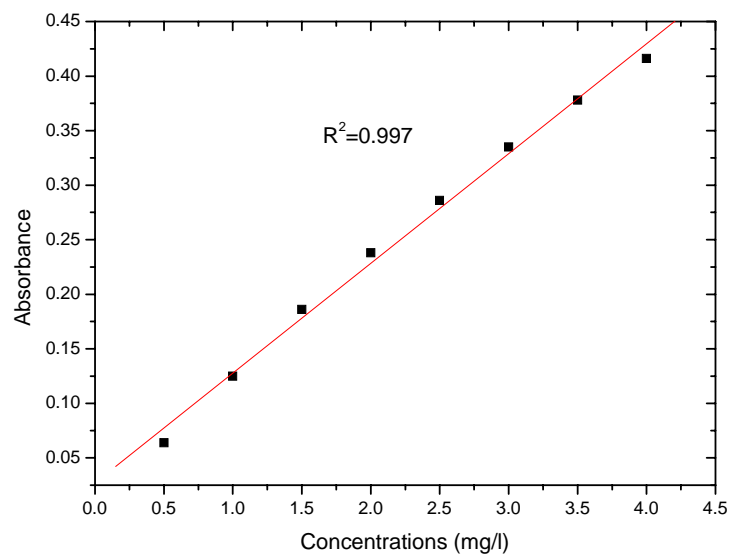
C.2 Courbe d'étalonnage du Pb



C.3 Cadmium

Etalon	Absoebance	Concentrations(mg/l)
1	0.064	0.5
2	0.125	1
3	0.186	1.5
4	0.238	2
5	0.286	2.5
6	0.335	3
7	0.378	3.5
8	0.416	4

C.4 Courbe d'étalonnage du Cd



Bibliographie

- [1] R. J. Evans, W.G. Davids, Jean D. MacRae, A. Amirbahman, (2002). *Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells*. Water Research 36, 3219–3226.
- [2] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka et D. D. Adrian (1999). *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Water Research 33(11), 2469-2479.
- [3] M. Rinaudo, (2006). *Chitin and chitosane : Properties and applications*. Progress in Polymer Science 31, 603-632.
- [4] G. Crini, E. Guibal, N. Morin-Crini, A. Szygula, P.M. Badot, F. Degiorgi, *in Chitine et Chitosane : du biopolymère à l'application*, édité par les Presses Universitaires de Franche-Comté, Chapitre 13, p. 257-298.
- [5] E. Guibal (2004). *Interaction of metal ions with chitosan-based sorbents : a review*. Separation and Purification Technology 38(1), 43-74.
- [6] G. Z. Kyzas, N.K. Lazaridis. (2009). *Reactive and basic dyes removal by sorption onto derivatives*. Journal of Colloid and Interface Science 331, 32-39.
- [7] G. Crini, P-M. Badot. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, Press universitaire Franche Comté.
- [8] C. Biney, A.T.Amuzu, D.Calamari, N.Kaba, L. Mbome, H.Naeve, (1994), *Etude des Métaux lourds*, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain 25, 35.
- [9] Dreisbach, (1983), Handbook Poisoning, Mc Graw-Hill Education.
- [10] J-F. Blais, S. Dufresne et G. Mercier, (1999), *Etat du developpement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels*, Revue des sciences de l'eau, 12(4), 687-711.
- [11] R.Gundogan, B. Acemioglu, and M. Hakki Alma, (2004), *Copper (II) adsorption from aqueous herbaceous peat*, Journal of Colloid and Interface Science 269, 303-309.

- [12] S. J. Allen, G. McKay et K. Y. H. Khader (1989). *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*. Environmental Pollution 56(1), 39-50.
- [13] Volesky, B. (2003), *Biosorption : Application aspects – Process modeling tools Hydrometallurgy* 71(1-2), 179-190.
- [14] M. Temkin et V. Pyzhev (1940). Acta Physicochimica Urss 12(3), 327-356.
- [15] S. Schiewer et B. Volesky (1997). *Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons*. Environmental Science and Technology 31(7), 1863-1871.
- [16] R.Schmul, H.M. Krieg and K.Keizer, (2001), *Adsorption of Cu (II) and Cr (III) ions by chitosan : Kinetic and equilibrium studies*, Water 27(1), 1-7.
- [17] J.R. Rangel-Mendez, R. Monroy-Zepeda, E. Leyva-Ramos, P. E. Diaz- Flores, K. Shirai. (2009). *Chitosane selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase : pH and organic matter effect*. Journal of Hazardous Materials 162, 503-511.
- [18] J.D. Merrifield, W. Davids, J.D. MacRae, A. Amirbahman. (2004). *Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gel beads*. Water Research 38, 3132-3138.
- [19] S.Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. K. Teller, (1940). “*A theory of the van der Waals Adsorption of Gases*”. Journal of American Chemistry Society, 62, 1723–1732.
- [20] D. M.Ruthven, (1984). “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”. John Wiley & Sons, New York.
- [21] Metcalf & Eddy, Inc. (1991), Wastewater Engineering. *Treatment Disposal and Reuse* (3 edition). McGraw-Hill, NY.
- [22] L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves et S. D. F. Rocha (2008). *Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters*, Journal of Hazardous Materials 155(3), 507-512.
- [23] Ofomaja, A.E. (2008), *Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : Effect of fibre dose*. Biochemical Engineering Journal, 40 (1), 8-18.
- [24] B. H. Hameed et M. I. El-Khaiary (2008). *Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption*. Journal of Hazardous Materials 154(1-3), 237-244.
- [25] Z. Aksu (2005). *Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review*. Process Biochemistry 40(3-4), 997-1026.

- [26] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka et D. D. Adrian (1999). *A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals*. Water Research 33(11), 2469-2479.
- [27] H.S.F. Regine, B.Volesky, (2000), *Biosorption : a solution to pollution*, International Microbiology 3, 17-24.
- [28] V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho et R. A. R. Boaventura (2007). "*Methylene Blue Adsorption by Algal Biomass Based Materials : Biosorbents Characterization and Process Behavior*". Journal of Hazardous Materials 147(1-2), 120-132.
- [29] E. Rubin, P. Rodriguez, R. Herrero, J. Cremades, I. Barbara et M. E. S. de Vicente (2005). *Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent Sargassum muticum : an invasive macroalga in Europe*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80(3), 291-298.
- [30] B. Volesky et Z. R. Holan (1995). *Biosorption of heavy metals*. Biotechnology Progress 11(3), 235-250.
- [31] Z. R. Holan et B. Volesky (1994). *Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae*. Biotechnology and Bioengineering 43(11), 1001-1009.
- [32] Z. R. Holan, B. Volesky et I. Prasetyo (1993). *Biosorption of cadmium by biomass of marine algae*. Biotechnology and Bioengineering 41(8), 819-825.
- [33] Yokoi, H., T. Aratake, S. Nishio, J. Hirose, S. Hayashi and Y. Takasaki, (1998). *Chitosan production from Shochu distillery wastewater by fungi*. Journal of Fermentation and Bioengineering 85, 246-9
- [34] N. Nwe, W.F. Stevens, (2002). "*Production of fungal chitosan by solid substrate fermentation followed by enzymatic extraction*". Biotechnology Letters 24, 131-134.
- [35] C. Jeuniaux, M-F. Voss-Foucart and J.-C. Bussers, (1993). *La production de chitine par les crustacés dans les écosystèmes marins*, Aquat. Living Resource 6, 331-341.
- [36] C.J.Brine, P. Sandford, A. Zikakis, P.John. , (1992). *Advances in Chitin and Chitosan*. Elsevier Applied Science 685.
- [37] D.N. Kobelke, 1990. "*Products from Crustacean Wastes. Chitin production. Technology Development*". Journal of Food Technology 5, 114-121.
- [38] R.A.A. Muzzarelli. *The determination of tiny quantities of chitin in tissues*. In R.A.A. Muzzarelli and M.G. Peter, eds., Chitin Handbook, p. 15-25. Atec, Grottamare, 1997. ISBN 88-86889-01-1

- [39] R. H. Rødde, A. Einbu, K. M. Varum, (2008). *A seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp (Pandalus borealis)*. Carbohydrate Polymers 71(3), 388–393
- [40] M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrieres, (1999). *"Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosane"*. Polymer 40, 7029-7032.
- [41] L. Heux, J. Brugnerotto, J.Desbrieres, M.F.Versali, M. Rinaudo, (2000). *"Solid State NMR for Detelmination of Degree of Acetylation ofChitin and Chitosan"*. Biomacromolecules 1, 746-751.
- [42] F.G. Raymond Morin, R.H. Marchessault, 1993. *"Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR"*. Carbohydrate Research 246, 331-336.
- [43] K.M.Varum, M.W.Antohonsen, H. Grasdalen, O.Smidsrod, (1991). *Determination of the degree of N-acetylation and the distribution of N-acetyl groups in partially N-deacetylated chitins (chitosans) by high-field n.m.r. spectroscopy*. Carbohydrate Research 211(1), 17-23.
- [44] H. Saito, R.Tabeta, K. Ogawa, (1987). *"High-resolution solid-state carbon-13 NMR study of chitosan and its salts with acids : conformational characterization of polymorphs and helical structures as viewed from the conformation-dependent carbon-13 chemical shifts"*. Macromolecules 20, 2424-2430.
- [45] R.A.A. Muzzarelli, (1973). *"Natural che1ating po1ymers : alginic acid, chitin and chitosane"*. Pergamon Press, Oxford. 254
- [46] G. Crini et P.-M. Badot (2008). *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature*. Progress in Polymer Science 33(4), 399-447.
- [47] N. K. Lazaridis, G. Z. Kyzas, A. A. Vassiliou et D. N. Bikiaris(2007). *Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes*. Langmuir 23 (14), 7634-43.
- [48] R. Jayakumar, N. Nwe, S. Tokura et H. Tamura (2007). *Sulfated Chitin and Chitosan as Novel Biomaterials"*. International Journal of Biological Macromolecules 40(3), 175-181.
- [49] S. Rouif, (2008), *Modifications physico-chimiques des plastiques par ionisation*. Technique de l'ingénieur, AM3039.
- [50] V.T. Stannett, (1991) *co-polymerisation and grafting (radiation grafting- state- of- the- art)*. Radiation. Physics and Chemistry 35 (1-3). 82-87.

- [51] I. Saucedo, E.Guibal, C.H. and L.P.Clorirec, (1992). *Sorption of uranyl ions by a modified chitosan*. Environmental technology 13, 1101-1115.
- [52] E.Guibal, A.Larkin, Y.Contandriopoulos, and D.Gillet, (1998). *Platinum removal from dilute effluents using chitosan- derived sorbent*. Advances in chitin science 3, 456-461.
- [53] E.Guibal, C.Milot, and J.M. Tobin, (1998). *Metal-anion sorption by chitosan beads : equilibrium and kinetic studies*. Industrial Engineering Chemistry Resaerch. 37, 1454.
- [54] N.q. Hien, D.V. Phu, N. N.Duy, H. T. Huy. (2005). *Radiation grafting of acrylic acid onto partially deacetylated chitin for metal ion adsorbent*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 236, 606-610.
- [55] Ge Huacai, P. Wan, L. Dengke. (2006). *Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency*. Carbohydrate Polymer 66, 372-378.
- [56] D.Tahtat , C.Uzun , M.Mahlous and O.Guven , (2007) : *Effect of gamma irradiation on the deacetylation of chitin to from chitosane*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 265, 425-428.
- [57] E. Aslak, N.N. Stine , E. Arnljot and M.V. Kjell, (2004). *Solution properties of chitin in Alkali*. Bio macromolecules 5, 2048-2054.
- [58] P.O. Osifo, A. Webster, H. Merwe, H. Neomagus, M.A. Gun, D. Grant, (2008), *The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads*. Bioresource Technology 99, 7377-7382.
- [59] S. Benamer, M. Mahlous, A. Boukrif, B. Mansouuri, S Larbi Youef, 'Synthesis and characterisation of hydrogels based on Poly (vinyl pyrrolidone)'. Nuclear Instruments and Methods in Physics research B, 248 ; 284-290 (2006).
- [60] Z. Long , M. Hiroshi (2009). *Hydrogels of dihydroxypropyl chitosane crosslinked with irradiation at paste-like condition*. Carbohydrate Polymer 76 (2), 314-319.
- [61] V. Singh, A.K. Sharma, D.N. Tripathi, R. Sanghi. (2009). *Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan : An efficient adsorbent for anionic azo dyes*. Journal of Hazardous Materials 161, 955-966.
- [62] J. Ruste and H. Paqueton, (2006). *La microscopie électronique à balayage*. Technique de l'ingénieur, Imagerie. P 865.

- [63] M. H. Casimiro, M. L. Botelho, J. P. Leal, M. H. Gil. (2005). *Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan*. Radiation Physics and Chemistry 72, 731-735.
- [64] M. Mahlous , D. Tahtat, S. Benamer, A. Nacer Khodja, (2007), *Gamma irradiation-aided chitin/chitosan extraction from prawn shells*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 265, 414-417
- [65] R. H. Rodde, E.Asalak and K.M. Varum, (2007), *A seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp*, Carbohydrate polymers 71(3), 388-393.
- [66] W.S. Wan Ngah, A. Kamari, Y.J. Koay, (2005), *Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads*, Bioresource Technology 96, 443-450
- [67] J.M. Yanga, H. Z.Wanga, C. C. Yangb, (2008), *Modification and characterization of semi-crystalline poly(vinyl alcohol) with interpenetrating poly(acrylic acid) by UV radiation method for alkaline solid polymer electrolytes membrane*, Journal of Membrane Science 322, 74-80
- [68] T.M. Don, C.-Y. Chuang and W.-Y. Chiu, (2002), *Studies on the Degradation Behavior of Chitosan-g-Poly (acrylic acid) Copolymers*, Tamkang Journal of Science and Engineering 5(4), 235-240
- [69] K.D.Trimukhe, A.J.Varma, (2008). *A morphological study of heavy metal complexes of chitosane and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD*. Carbohydrate Polymers 71, 698-702.
- [70] W.S. Wan Ngah, A. Kamari, Y.J. Koay, (2004), *Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads*, International Journal of Biological Macromolecules 34, 155-161
- [71] J. C. Ng, W. H. Cheung, and G. McKay (2003). "*Equilibrium Studies for the sorption of Lead from Effluents using Chitosan*". Chemosphere 52, 1021-1030.
- [72] D. Leppert, (1990). *Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite : alternatives for treating contaminated soil and water*. Mining Engineering. 42(6), 604-608.
- [73] K.A. Krishnan , T.S. Anirudhan (2003). *Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steamactivated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith : kinetics and equilibrium studies*. Water SA 29(2), 147-56.

-
- [74] H.K. An , B.Y. Park , D. Kim , 2001, *Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution*. *Water Research*.35, 3551- 3556.
- [75] W.S. Wan Ngah, I.M. Isa, (1998). *Adsorption of humic acid onto chitin and chitosan*. *Journal of Applied Polymer Science*. Sci. 67, 1067.
- [76] Yong Hu, Ying Chen , Qi Chen, Leyang Zhang, Xiqun Jiang, Changzheng Yang, (2005). *Synthesis and stimuli-responsive properties of chitosan/poly(acrylic acid) hollow nanospheres*. *Polymer* 46, 12703–12710.