



Ecole Nationale Polytechnique  
Département du génie de l'environnement

## Projet de Fin d'Etudes En Vue De l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

### Intitulé

**Epuration et traitement des eaux industrielles polluées : Du  
biopolymère pour adsorber les colorants textiles.**

Réalisé par :

**OUDJER Ahlem**

**KESRI Hichem**

Soutenu devant le jury composé de :

**N.MAMERI**

**H.GRIB**

**F .N.ALLOUCHE**

**H.LOUNICI**

Professeur à l'ENP

Professeur à l'ENP

Maitre de recherche à CDER

Professeur à l'ENP

Président

Examineur

Promotrice

Promoteur

**Promotion 2013**

## *Remerciements*

Le présent travail a été réalisé dans le laboratoire de bioénergie et de l'environnement au CDER-Bouzareah avec la collaboration du laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique-El Harrach.

Avant tout nous tenons d'abord à remercier DIEU tout puissant de nous avoir aidé dans notre vie et dans toutes les choses que nous entreprenons.

Nous remercions la direction du CDER qui nous a laissé travailler au sein de leur laboratoire ainsi que les doctorants du laboratoire des biotechnologies de l'ENP.

Nous remercions plus particulièrement Mme F.N. ALLOUCHE et Mr H. LOUNICI pour leurs aides précieuses et leurs conseils qui nous ont permis d'avancer durant notre projet de fin d'étude.

Nous tenons aussi à remercier Mr N.MAMERI professeur à l'ENP de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury, ainsi qu'à Mme N.ABDI qui nous a fait l'honneur d'être membre de mon jury. Un grand merci à vous.

Et surtout, un grand merci à nos parents, source d'inspiration et sans eux, nous ne serons jamais à un tel niveau. Merci pour votre soutien.

## *Dédicaces*

A nos chers parents que nous aimons qui nous ont soutenu tout au long de notre scolarité depuis notre première jusqu'à notre dernière année d'étude,

A nos frères et sœurs adorées,

A tous nos amis que nous adorons et qui ont été là avec nous,

A tous ce qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

## Sommaire

### Chapitre I : Etude Bibliographique

<b>I .Généralité sur le chitosane :</b> .....	3
I.1.Aperçu historique :.....	3
I.2.Structure chimique de la chitine et du chitosane : .....	3
I.3.Obtention du chitosane : .....	4
I.2.1. Désacétylation alcaline : .....	4
I.2.2. Désacétylation enzymatique : .....	6
I.3.Propriétés physicochimiques du chitosane : .....	6
I.5.Les applications de la chitine et du chitosane : .....	11
I.5.1.Les applications dans le domaine de l'environnement : .....	11
I.5.2.Domaine Biomédical : .....	12
I.5.3.Domaine Cosmétique : .....	12
I.5.4.Domaine Agroalimentaire : .....	12
<b>II. Généralités sur les colorants :</b> .....	14
II.1.Définition : .....	14
II.2.Nomenclature des colorants: .....	14
II.3.Classification et structure chimique des colorants : .....	15
II.3.1.Classification chimique : .....	15
II.3.2.Classification tinctoriale : .....	17
II.4.Méthode d'élimination des effluents : .....	19
II.4.1.Méthodes physiques : .....	19
II.5.Méthodes chimiques : .....	20
IV.5.1.Ozonation simple (O <sub>3</sub> ) : .....	20
II.5.2.Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) : .....	20
II.5.3.Méthodes biologiques : .....	20
II.6.Les colorants et leurs impacts environnementaux : .....	21
II.6.1.La sous-oxygénation : .....	21
II.6.2.L'eutrophisation: .....	21
II.6.3.Odeur turbidité et couleur : .....	22
II.7.Toxicité des colorants: .....	22
II.8. La réglementation et l'environnement: .....	23

<b>III. Généralités sur l'adsorption :</b>	25
III.1.Définition :	25
III.2.Mécanismes d'adsorption :	25
III.2.1.Adsorption chimique :	25
III.2.2.Adsorption physique :	25
III.3. Isotherme d'adsorption :	26
III.3.1.Classification des isothermes d'adsorption :	26
III.3.2.Modélisation de l'isotherme d'adsorption :	27
III.4.Cinétique d'adsorption :	28
III.4.1.Modélisation de la cinétique d'adsorption :	28
III.5.Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :	29
III.5.1.Température :	29
III.5.2.pH :	30
III.5.3.Surface spécifique :	30
III.5.4.Masse de l'adsorbant :	30
III.5.5.Nature des groupements fonctionnels :	30
III.5.6. Solubilité de l'adsorbat :	30
III.5.7.Polarité :	30

## **Chapitre II: Matériel et méthodes**

<b>I. Matériel :</b>	31
I.1 Matériaux adsorbants :	31
I.2. Colorant:	31
<b>II. Méthodes :</b>	32
II.1 Etude des propriétés d'adsorption des colorants sur chitosane :	32
II.1.1 Etude des paramètres d'adsorption :	32
<b>III. Caractérisation du chitosane :</b>	34
III.1. Analyse par Infrarouge FT-IR :	34
III.2. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB) :	35

## **Chapitre II: Résultats et discussions**

<b>I. Adsorption des colorants sur chitosane :</b> .....	38
I.1. Détermination de la longueur d'onde : .....	38
I.1. Etude des paramètres d'adsorption : .....	40
I.1.1. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Méthyl orange : .....	40
I.2.1. Isothermes d'adsorption : .....	42
<b>II. Etude des Cinétiques d'adsorption :</b> .....	45
<b>III. Caractérisation du biosorbant :</b> .....	50
III.1. Analyses par spectroscopie infrarouge : .....	51
III.2. Analyses par Microscopie électronique à balayage MEB et SEM-EDAX : .....	52
<b>Conclusion</b> .....	55
<b>Références bibliographiques</b> .....	56
<b>Annexes</b>	

## Liste des figures :

Figure 1 : Représentation Schématique de la chitine (a) et du chitosane (b). .....	3
Figure 2 : Méthode de production de la chitine et du chitosane d'après Onsoyen et Skaugrud (1990).5	5
Figure 3 : Méthode de production du chitosane à partir de la chitine par voie enzymatique (Tsigos, 2000). .....	6
Figure 4 : La molécule d'azobenzène ((E)-diphényldiazène) .....	15
Figure 5 : Molécule d'anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, anthradione).....	16
Figure 6 : la molécule de phtalocyanine (C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> ). .....	16
Figure 7: molécule d'indigo (2 xylidine-1,2dihydro3Hindole-3one). .....	17
Figure 8 : Structure du trichlorotriazine. ....	18
Figure 9 :Classification de Brunauer des isothermes, d'après Ruthven, (1984). .....	27
Figure 10 : Spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier.....	34
Figure 11: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	35
Figure 12 : Microscope électronique à balayage QUANTA 600W de marque FEI. ....	36
Figure 13 : Schéma d'une colonne de microscope électronique à balayage.....	37
Figure 14 : Spectre d'absorption du colorant Méthyl orange (C <sub>0</sub> : 10 mg/L, pH : 5). .....	39
Figure 15 : Courbe d'étalonnage concentration maximale de linéarité du colorant Méthyl orange.....	39
Figure 16 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) par le chitosane: (a) variation du pH durant l'adsorption du colorant; (b) rendement de biosorption; (c) capacité d'adsorption (C <sub>0</sub> : 10 mg MO L <sup>-1</sup> ; V: 100 mL; dose du biosorbant (DB) : 200 mgL <sup>-1</sup> , température T: 20°C). .....	41
Figure 17 : Isotherme d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) pH initial: (a) pH 3, T: 20 °C (la modélisation des données expérimentales avec l'équation de Langmuir et les paramètres sont reportés dans le Tableau 6). .....	42
Figure 18 : Isotherme d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) pH initial: (a) pH 3, T: 20 °C (la modélisation des données expérimentales avec l'équation de Freundlich et les paramètres sont reportés dans le Tableau 6). .....	43
Figure 19 :Effet de la concentration initiale (C <sub>0</sub> , mg MO L <sup>-1</sup> ) sur la capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange par le chitosane: (V: 250 mL; dose du biosorbant (DB): 2g L <sup>-1</sup> ; pH initial: 3; température T: 20 °C : (modélisé par l'équation pseudo-deuxième ordre).....	46
Figure 20 : Evolution de la décoloration du colorant Méthyl orange par le chitosane. Décoloration après 24 h de temps de contact (A) au bout de 1 h de contact (B). .....	47
Figure 21 :Effet de la température (C <sub>0</sub> , 25 mg MO L <sup>-1</sup> ) sur la capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange par le chitosane: (V: 300 mL; dose du biosorbant (DB): 2g L <sup>-1</sup> ; pH initial: 3; température T: 25-35 °C; : (modélisé par l'équation pseudo-deuxième ordre). .....	49
Figure 22 : Analyse FTIR de grains de chitosane brute avant et après adsorption du colorant Méthyl orange.....	51
Figure 23 : Photographie MEB du chitosane (barre d'échelle: 200 µm (A), 500 µm (B)).....	52
Figure 24 : Analyse SEM-EDAX du chitosane avant et après adsorption Méthyl orange (MO). .....	53

## Liste des tableaux :

Tableau 1 : Principales propriétés du chitosane (Crini et al. 2009).....	10
Tableau 2 : Applications de la chitine et du chitosane (Crini et al. 2009).....	13
Tableau 3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	14
Tableau 4: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels textiles...	24
Tableau 5: Caractéristiques générales des colorants.....	32
Tableau 6 : Isothermes d'adsorption.....	43
Tableau 7 : Comparaison d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) pour différents biosorbants.....	44
Tableau 8 :Influence de la concentration du colorant Méthyl orange ( $C_0$ : $\text{mgMOL}^{-1}$ ) sur la cinétique d'adsorption du colorant MO sur chitosane. Modélisé par le l'équation pseudo- deuxième ordre. ....	47
Tableau 9 : Adsorption des colorants par le chitosane selon la littérature. ....	50



De nombreuses filières industrielles (textile, industrie plastique, filière papetière, tannerie...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants synthétiques solubles ou pigmentaires pour colorer leurs produits. Leur présence dans l'eau même à l'état de traces, est indésirable même si cette couleur n'est généralement pas toxique. En raison d'une législation de plus en plus sévère, il est nécessaire d'éliminer les colorants présents dans les eaux usées industrielles avant leur rejet dans l'environnement.

Aujourd'hui en Algérie, environ 60% des eaux usées sont épurées. Ce taux sera de l'ordre de 90% en 2014 à l'achèvement des programmes en cours. La direction des ressources en eau et de l'économie de l'eau s'est fixée comme objectif « zéro rejet d'eaux usées en mer et dans les oueds ».

A cet effet, plusieurs procédés ont été développés pour le traitement des eaux usées contaminées par les colorants tels que, la dégradation photo-catalytique, dégradation électrochimique membranes échangeuses de cations, traitement biologique....etc. Les procédés d'adsorption font partie des traitements complémentaires prometteurs pour le traitement des eaux usées colorées permettant d'abattre une part importante de la pollution. De nombreuses recherches ont été menées pour trouver des adsorbants à bas coûts alternatifs aux adsorbants conventionnels (charbon actif (CA), résines commerciales) dont les performances peuvent varier d'un matériau à un autre. Par exemple, les charbons actifs (CA) sont très efficaces vis-à-vis des colorants acides et basiques mais ils sont inefficaces pour les colorants de type disperse ou métallifère; les argiles n'adsorbent efficacement que les colorants basiques ; la tourbe est particulièrement performante pour décolorer des solutions contenant des colorants cationiques mais elle agit faiblement sur les colorants acides. Il n'existe donc pas de matériau capable de complexer tous type de colorants. A ce titre, comparé aux adsorbants conventionnels, les matériaux à base de chitosane présentent un certain nombre d'avantages. C'est un produit écologiquement intéressant qui possède une structure chimique particulière et une polycationicité parmi les polymères naturels. Aussi, le chitosane est un biopolymère qui figure parmi les polysaccharides les plus abondants dans la nature, extrait commercialement de la carapace de crustacées. Ce biopolymère biodégradable, biocompatible suscite un intérêt croissant en raison de son large domaine d'applications. Une de ces applications importantes est basée sur sa capacité à fixer fortement par adsorption une large gamme de polluants dont les molécules de colorants.

L'objectif principal de ce projet est d'identifier les principaux paramètres contrôlant la fixation des colorants par le chitosane. L'étude des propriétés adsorbantes du chitosane passe par la détermination de paramètres opératoires tels que l'effet du pH, la réalisation des isothermes d'adsorption (effet du pH, concentration du colorant). La démarche portera sur l'étude des phénomènes d'adsorption sur chitosane à travers deux types d'expérimentations : cinétiques de fixation, isothermes d'adsorption.

Enfin une étude de caractérisation du chitosane par Infra-rouge à transformée de Fourier (IFTR) et le microscope électronique à balayage (MEB) avant et après adsorption ont été réalisés.

La démarche portera sur trois approches privilégiées :

- 1- Etude et analyse bibliographique sur le sujet;
- 2- Etudes des propriétés adsorbantes du chitosane par la méthode batch;
- 3- Caractérisation physicochimique du chitosane.

## I. Généralité sur le chitosane :

### I.1. Aperçu historique :

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, nommée chitosane par Hoppe-Seyler (Suyatama ; 2006).

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

### I.2. Structure chimique de la chitine et du chitosane :

La chitine et le chitosane sont des copolymères de même structure chimique globale qui ne se distinguent que par la proportion relative des unités acétylées qui les constitue, c'est à dire leur degré d'acétylation ou degré de désacétylation (DD) (*Figure.1.*).

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, obtenu par désacétylation de la chitine. Il résulte de l'enchaînement d'unités monomères de répétition N-acétyl-  $\beta$ - D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique (1 $\rightarrow$ 4). (*Figure. 1. (b).*)



**Figure 1** : Représentation Schématique de la chitine (a) et du chitosane (b).

### I.3. Obtention du chitosane :

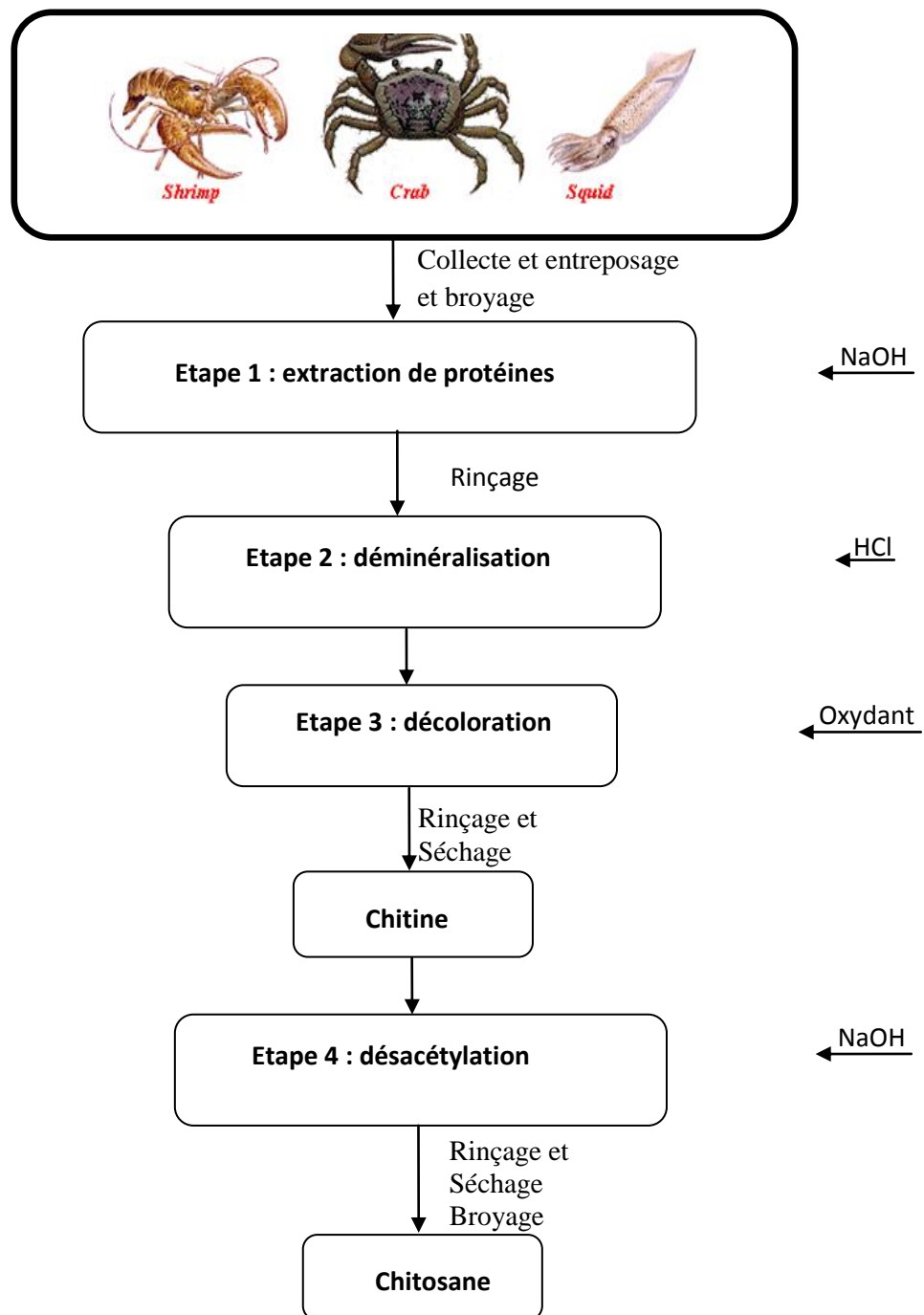
Le chitosane est le produit de désacétylation de la chitine qui se trouve dans les carapaces de crustacées, les exosquelettes des insectes et les parois cellulaires des champignons (Krajewska, 2005). Cette dernière est extraite principalement de la carapace de crustacés tels que les crabes, les crevettes ou les homards (Creuzet, 2006).

L'obtention du chitosane à partir de la chitine se fait par voie chimique « désacétylation alcaline », ou par voie enzymatique.

#### I.2.1. Désacétylation alcaline :

Cette méthode est composée de quatre étapes: *la déminéralisation*, *la déprotéinisation*, *la décoloration* et enfin *la désacétylation* (Meyers, 1995).

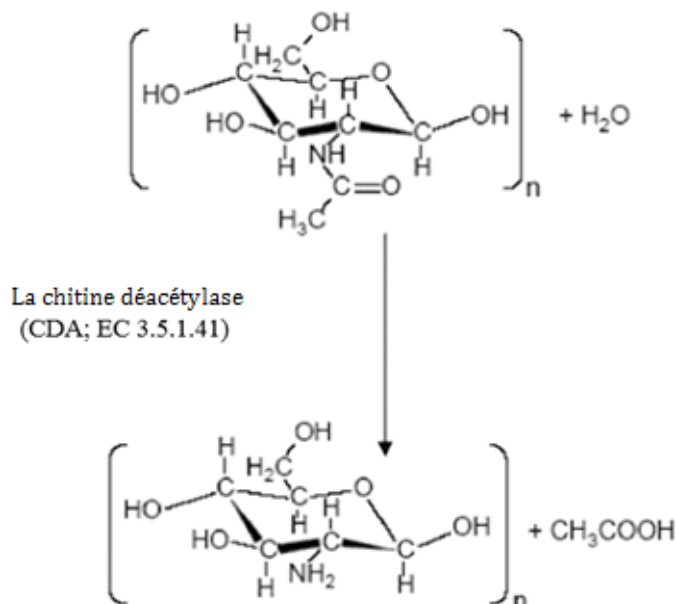
- **La déminéralisation** : qui est un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium, et le chlorure de calcium. Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 0.1 à 1 mol/L pour une durée de 1h à 48h à la température ambiante (Suyatama, 2006).
- **La déprotéinisation** : Les protéines associées avec la chitine sont éliminées avec un traitement basique, en utilisant, en général des solutions basiques, la durée de traitement est de l'ordre 0.5 à 72h à hautes températures allant de 65 à 100°C (Suyatama, 2006).
- **La décoloration** : Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir de ressources crustacées doit être décolorée pour le traitement acide et alcalin, en utilisant des réactifs comme l'éthanol, l'éther, NaOCl et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Meyers, 1989).
- **La désacétylation** : c'est l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines (Brugnerotto et al. 2001).



**Figure 2** : Méthode de production de la chitine et du chitosane d'après Onsoyen et Skaugrud (1990).

### I.2.2. Désacétylation enzymatique :

La chitine peut être convertie en chitosane par désacétylation enzymatique par l'enzyme de la chitine dés-acétylas (CDA ; EC 3.5.1.41) qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine (Liang et al. 1997)



**Figure 3 :** Méthode de production du chitosane à partir de la chitine par voie enzymatique (Tsigos, 2000).

### I.3. Propriétés physicochimiques du chitosane :

Le chitosane est un biopolymère linéaire polycationique. Les chaînes macromoléculaires du chitosane présente une masse moléculaire élevé jusqu'à 1-3 MDa dans le cas de produits extraits dans des conditions d'extraction et de désacétylation contrôlées. Mais d'une manière générale, la masse moléculaire (MM) du chitosane est plus faible. Elle est de l'ordre de 100 à 1500 KDa, ces masses moléculaires (MM) dépendent de l'application souhaitée. Par exemple, pour le traitement de l'eau, il n'est pas nécessaire d'utiliser du chitosane avec des masses moléculaires (MM) élevées pour avoir des résultats intéressants. Sa charge positive partielle, due à la protonation des groupements amines en solution, lui confère ainsi d'intéressantes propriétés en termes d'adsorption de composés organiques.

➤ **Le Degré de Désacétylation (DD) ou le Degré d'Acétylation(DA) :**

En dépit de leur désignation chimique spécifique, la chitine et le chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation (Jalal et al. 2005).

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé.

Le degré de dés-acétylation (DD) est l'un des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane (Chatelet et al ; 2001).

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer le degré de désacétylation (DD). Parmi ces méthodes on peut citer l'analyse élémentaire, par titrage potentiométrique ou conductimétrique, par diffraction de Rayon X, par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier IRTF et UV ou par résonance magnétique (RMN) liquide ou solide. Parmi, toutes ces méthodes citées, la spectroscopie infra-rouge IRTF reste la méthode la plus simple et la plus couramment utilisée pour une caractérisation efficace du degré de désacétylation (DD).

➤ **La solubilité :**

La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le di-méthyl-acétamide/chlorure de lithium ou l'acide tri-chloro-acétique /di-chloro-éthane (Rinaudo, 1993).

Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique,...).

En raison de sa solubilisation en solution acide, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge. Ses propriétés dépendent du pH du milieu. Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3. A un pH supérieur (>6,5), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite. Autour de pH 6, le nombre de fonctions amine libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère.

### ➤ La Viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est dés-acétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante (Wang et al. 1994). La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) (chen et al. 1998), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) (Berth et al. 1998) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée est « la viscosimétrie ». Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark Houwink.

$$[\eta] = K \times M^a \quad (3)$$

- $[\eta]$  : la viscosité intrinsèque.
- M : le poids moléculaire moyen du polymère.
- K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

### ➤ La Cristallinité :

La cristallinité est un paramètre qui est généralement déterminé par des mesures de diffraction de rayons X. Elle peut être également mesurée par spectrophotométrie infra rouge ou RMN du solide (Yen et al. 2009). La chitine se présente naturellement sous trois formes cristallines ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - chitine) ou sous forme de complexes chitino-protéiques. Le chitosane par contre se présente sous une structure semi-cristalline. Il cristallise dans un système orthorhombique de paramètre de maille  $a = 8.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,25 \text{ \AA}$  et  $c = 17 \text{ \AA}$  (Roberts, 1992).



**I.4. Propriétés biologiques :**

De part ses propriétés physiques et chimiques, le chitosane possède des propriétés biologiques intéressantes en raison de son caractère non toxique, biodégradable, biocompatible et bioactif.

Le chitosane inhibe la croissance de plusieurs parasites et réduit le développement des infections (Crini et al. 2007). Le chitosane est considéré comme un antibactérien et antifongique remarquable. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales et possède un caractère antithrombogénique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Les propriétés biologiques, de biocompatibilité et bioactivité de la chitine et du chitosane permettent de nombreuses applications pharmaceutiques et biomédicales.

Les propriétés physicochimiques et biologiques du chitosane sont résumées dans le tableau 1 :

**Tableau 1** : Principales propriétés du chitosane (Crini et al. 2009).

Propriétés physiques et chimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Structure D-glucosamine rigide et cristalline.</li> <li>• Amino-polysaccharide linéaire et hydrophile.</li> <li>• % d'azote élevé.</li> <li>• Capacité à former des liaisons hydrogènes (pouvoir viscosifiant).</li> <li>• Réactivité des groupements amino et hydroxyle.</li> <li>• Base faible (pKa=6.3) (caractère nucléophile de la fonction amine).</li> <li>• Insoluble dans l'eau et les solvants organiques.</li> <li>• Soluble dans les solutions acides diluées.</li> <li>• De nombreux groupements réactifs (activation chimique).</li> <li>• Conductivité ionique.</li> </ul>
Propriétés poly-électrolytes en milieu acide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polyamine cationique (interactions avec les molécules anioniques).</li> <li>• Forte densité de charges.</li> <li>• Excellent flocculant.</li> <li>• Propriétés chélatantes et complexantes.</li> <li>• Propriétés d'encapsulation.</li> <li>• Matériaux pour l'isolation des biomolécules.</li> </ul>
Propriétés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non-toxique.</li> <li>• Biodégradable.</li> <li>• Biocompatible (hémobiocompatible, absorbable, non fermentable).</li> <li>• Bio-adhésif (muco-adhésivité, formation des films biologiques).</li> <li>• Bioactif (activité antimicrobienne et antifongique, agent antiacide, antiulcère et antitumoral, propriétés anticoagulantes et anti-cholestérol).</li> </ul>
Autres	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriétés de rétention d'eau.</li> <li>• Propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement.</li> <li>• Propriétés filmogènes.</li> </ul>

### **I.5. Les applications de la chitine et du chitosane :**

Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines (Abdou et al. 2008), en font un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole (*Tableau. 2.*).

#### **I.5.1. Les applications dans le domaine de l'environnement :**

Dans le domaine de traitement de l'eau des réductions de 70 à 98 % de la teneur en MES (matière en suspension, responsable de la turbidité) et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour le traitement des eaux usées (Jun et al. 1994) en utilisant du chitosane comme flocculant.

Du fait de leur forte densité de charge, les dérivés de chitine sont capables d'interagir avec les MES, les microorganismes et les ions métalliques (Taboada, 2003 ). Cette propriété est utilisée pour piéger les composés dangereux, pour les éliminer ou les doser (Camci-Unal et Pohl, 2010 ; Skorik et al. 2010). Guibal et al. (1994) ont étudié l'impact des caractéristiques des dérivés du chitosane et de leur environnement (lumière, gaz) sur leur capacité d'adsorption avec les ions uranyle. Le chitosane est également employé pour recycler les effluents de l'industrie textile en retenant des pigments (Yap et al. 2008).

De plus, l'utilisation du chitosane pourrait permettre d'enlever les matières colloïdales en suspension, les métaux lourds, les colorants des eaux de teintureries (Hsien et Rorrer, 1995) ou encore les molécules aromatiques et phénoliques (No et Meyers, 2000 ; Krajewska, 2005) s'agglomèrent avec le chitosane et les flocs sont retenus par filtration. Les flocs de chitosane réduisent de 50 % les MES (Rhee et al. 1998). Un autre mode d'action consiste à intégrer le chitosane directement dans la composition des membranes de filtration. Des études ont montré que le chitosane permet de diminuer les charges bactériennes (Rinaudo, 2006 ; Benhabiles et al. 2012).

L'encapsulation d'enzyme par des matrices chitineuses est une piste étudiée pour le traitement de l'eau. Miao et al. (2000) ont montré la capacité du chitosane associé à la glutaraldéhyde à immobiliser la peroxydase extraite de raifort. Cette enzyme est employée pour éliminer les phénols des effluents de raffineries (Lu et al. 2010).

### **I.5.2. Domaine Biomédical :**

La plupart des utilisations du chitosane dans le domaine médical sont liées à ses propriétés cicatrisantes, hypocholestérolémiantes, antimicrobiennes et immunologiques

### **I.5.3. Domaine Cosmétique :**

Dans l'industrie des cosmétiques, le chitosane est d'un grand intérêt en raison de sa structure chimique. Il est utilisé pour la fabrication des crèmes pour le corps et les mains ; shampooing et les crèmes hydratantes. C'est le cas des protéines de la peau, des tensioactifs, des détergents et des graisses du cheveu (Rinaudo, 2006).

### **I.5.4. Domaine Agroalimentaire :**

Deux principales applications du chitosane sont exploitées dans le secteur agroalimentaire. En premier lieu, de par ses propriétés floculantes, il permet de séparer les particules colloïdales dispersées dans les résidus des industries de transformation (Sotoperalta et al. 1989 ; Chatterjee et al. 2004 ; Yang et al. 2011 et Domingues et al. 2012). En second lieu, il est utilisé comme matrice pour l'immobilisation d'enzymes (Krajewska, 2004, Zhou et al. 2008) ou de cellules microbiennes animales et végétales (Odaci et al. 2009 ; Zhou et al. 2010 et Kumari et Kayastha, 2011). Il faut toutefois noter que toute utilisation de la chitine et du chitosane dans ce domaine n'est pas généralisée à l'exception de certains pays asiatiques et la réglementation reste restrictive.

**Tableau 2 :** Applications de la chitine et du chitosane (Crini et al. 2009).

<b>Domaines</b>	<b>Applications</b>
Agriculture	Protection des plantes ; augmentation des rendements de récolte (réduction de la croissance des mycètes phytopathologique); enduit de graine et d'engrais; traitement du sol.
La technologie biomédicale	Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux) ; agent anti-tumoral ; effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; stimulation de la prolifération des cellules ; peau artificielle ; fils de suture/bandage, ophtalmologie ; lentilles de contact.
La biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes ; matériaux stimulants de cellules ; matrice pour l'affinité ou les membranes.
La chimie industrielle	Purification d'eau (chélation des métaux) ; technologie de l'eau (floculation, absorption) ; traitement des boues ; membranes d'osmose inverse, membranes de filtration ; séparation des gaz ; production de films d'emballage biodégradables ; la catalyse.
Cosmétique et toilette	Les laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains ; shampooing ; crèmes hydratantes.
L'industrie alimentaire	Régime alimentaire et fibre diététique ; activité hypocholestérolémie (liaisoncholestérol, acides gras et mono glycérides) ; la conservation des nourritures de la détérioration microbienne ; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur additionnée; rétablissement des déchets de la transformation des produits alimentaires ; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons ; agent émulsionnant; stabilisant de couleur ; additives alimentaires des animaux.
Pharmaceutique	Commandés de micro capsules (formant des gels et des capsules avec des polymères anioniques) ; transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné).
Autres	Textile (propriétés anti- bactériennes) ; pulpe et papier (résistance au mouillage) ; oenologie (clarification, désacidification) ; dentisterie (implants dentaires) ; photographie (papier).

## II. Généralités sur les colorants :

### II.1. Définition :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre d'une manière durable. Un colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés : **chromophores** et des groupements qui permettent sa fixation : **auxochromes**.

D'une manière générale les colorants sont généralement caractérisés par leur capacité à absorber l'énergie lumineuse dans un spectre allant de 380nm à 750nm par des groupements d'atomes (*groupe chromophore*). Une molécule colorante est appelée aussi *chromogène* (Pagga et al. 1986). On constate que l'intensité d'une couleur dépend de la manière dont les groupes chromophores libèrent leur électrons, et plus ceci est facile plus la couleur est intense. De manière plus simple, les colorants sont constitués essentiellement de groupe chromophore, auxochrome et de structure aromatique conjuguée (perylène, anthracène, .....etc).

**Tableau 3 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
oxo (-C=O)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou NO <sub>3</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfures (> C- S)	Groupe donneurs électrons

### II.2. Nomenclature des colorants:

Les colorants furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application.

Ainsi les colorants sont classés sous un nom de code désignant leur classe, leur nuance et un numéro d'ordre qui permet d'insister sur la nuance (R = rouge ; J, Y ou G = jaune ; B = bleu ; 2B = plus bleu, etc.)

Ils sont répertoriés dans le Colour Index, les colorants y sont classés selon leur structure chimique, leur usage et leur désignation commerciale. Chaque colorant possède deux numéros de référence : par exemple le premier a trait à la classification tinctoriale (C.I. [colour index] Vat Blue 4) pour l'indanthrène, signifie qu'il s'agit d'un colorant de cuve bleu, le second caractérisant la constitution chimique (C.I. 69800 pour l'indanthrène).

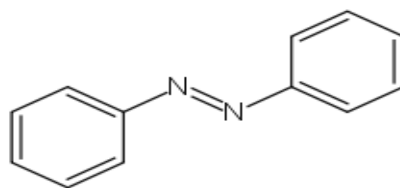
### II.3. Classification et structure chimique des colorants :

#### II.3.1. Classification chimique :

Les colorants sont classés chimiquement selon la nature du groupement chromophore.

##### II.3.1.1. Les colorants azoïques :

Le groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant les deux molécules benzénique caractérise les colorants azoïques, ce type de colorant est estimé à 50% de la production mondiale de matière colorante car elle est la plus répandue en matière d'application (*DEPA (Danish Environmental Protection Agency) ; 2000*). (*Figure 5*)

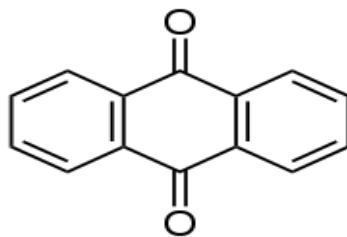


**Figure 4 :** Molécule d'azobenzène ((E)-diphényldiazène)

##### II.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques :

Ce chromophore est un noyau quinonique ou des groupes aminos ou hydroxyles y sont attachés ; après les colorants azoïques, ils sont les plus importants d'un point de vue commercial. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène.

Ils sont utilisés essentiellement dans la coloration des fibres polyester, tri acétate et acétate de cellulose (Stolte et Vieth, 2001) (*Figure 6*).



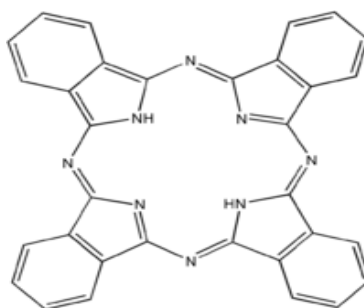
**Figure 5** : Molécule d'anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, anthradione)

### II.3.1.3. Colorant du soufre :

Ces des molécules très lourdes (poids moléculaire élevé) et qui sont obtenus par une sulfuration des combinaisons organiques, à l'aide du sulfure de sodium ils seront transformés en leuco dérivés sodiques, leur principale inconvénient réside dans le fait qu'ils ne sont pas résistant au chlore (Stolte et Vieth, 2001).

### II.3.1.4. Les phtalocyanines:

Les colorants sont obtenus par réaction du dicyanobenzène avec une halogénure métallique (*Cu, Ni, Co*), le phtalocyanine est le plus utilisé et l'atome centrale est le cuivre , ils sont surtout utilisés dans le domaine des pigments (Stolte et Vieth, 2001) (*Figure. 7*).

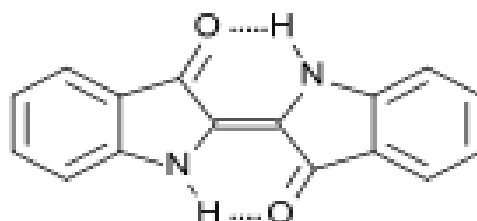


**Figure 6** : Molécule de phtalocyanine ( $C_{32}H_{18}N_8$ ).



### II.3.1.5. Les colorants indigoïdes:

Ils sont une variante de la couleur indigo (bleu-violet), ils sont utilisés en médecine et produits pharmaceutique ainsi qu'en confiserie et industrie du textile (Moncada et al. 1991) (*Figure 8*).



**Figure 7:** Molécule d'indigo (2,2'-oxybis(1H-indole-3-one)).

### II.3.1.6. Les colorants nitrés ou nitrosés:

Longtemps utilisés grâce à leur facilité de production et d'utilisation, c'est par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) qu'ils tiennent leur simplicité.

### II.3.2. Classification tinctoriale :

Les colorants sont classés par leur domaine d'application, c'est la classification qu'utilise le teinturier.

#### II.3.2.1. Les colorants réactifs :

C'est la classe la plus récente apparue sur le marché, synthétisé à partir d'une molécule chromophore sur laquelle sont fixés des groupements réactifs électrophiles dans le but de former une liaison stable, solide et covalente avec des hydroxyles et de la cellulose voir plus avec les fonctions amine. (Rosenberg et Rousselin, 1988).

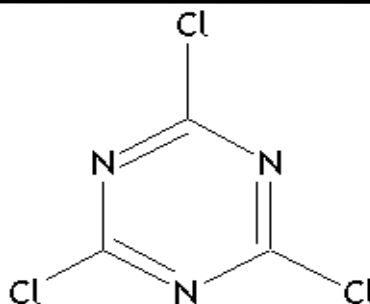


Figure 8 : Molécule du trichlorotriazine.

Le colorant et la cellulose réagissent avec l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc) qui absorbe le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. (Hedyatullah, 1976).

### II.3.2.2. Les colorants de cuve:

Ils appartiennent à la classe des indigoïdes et anthraquinone en même temps et ils sont très résistants. Ils sont aussi insolubles dans l'eau, mais leurs leuco-dérivés (produit de réduction incolore) sont libérés sous l'action du dithionite de sodium ( $Na_2S_2O_8$ ) (agent réducteur). (Perrinet et Scharef, 1995).

L'industrie du vernis utilise énormément ces colorants en raison de leur stabilité à la lumière. (Walace, 2001).

### II.3.2.3. Les colorants directs :

Solubles dans l'eau, mais la présence de sels neutres des métaux alcalins (chlorure de sodium) réduisent considérablement leur solubilité car ils sont de caractère anionique ( $R-SO_3Na$ ). Les moins stables à la lumière seront utilisés pour les tapis ou les fils de laine. (Hedyatullah, 1976).

### II.3.2.4. Les colorants basiques ou cationiques :

Cette dénomination vient du fait que les sites cationiques du colorants se lient avec des sites anioniques fibreuses, ils sont très solubles dans l'eau grâce aux sels d'amines organiques, ils jouissent néanmoins d'une nuance très vive et résistante.

### **II.3.2.5. Les colorants acide ou anioniques :**

Les groupements carboxylates ou sulfonâtes présents dans la molécule lui confère une grande solubilité dans l'eau, peuvent teindre les fibres animales telles que la soie ou la laine mais aussi le nylon et les polyamides en bain acide légèrement. L'affinité entre le colorant et la fibre provient de la partie acide sulfonique du colorant et le groupement amine des fibres.

## **II.4. Méthode d'élimination des effluents :**

### **II.4.1. Méthodes physiques :**

#### **II.4.1.1. Filtration membranaire :**

La nanofiltration et l'osmose inverse sont les méthodes les plus adaptés dans le cas des réductions de couleur et les petites molécules (McKay et al. 2010), le plus souvent on utilise l'osmose inverse car c'est la plus répandue (Taylor et Jacobs, 2011). La nanofiltration agit surtout comme un filtre moléculaire pour le traitement des bains de colorants réactifs (Calabro et al. 2010).

#### **II.4.1.2. Adsorption par le charbon actif :**

Du fait que tous les colorants ne soient pas tous ioniques, certains adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants, mais le charbon actif est le plus communément utilisé grâce à sa haute capacité d'adsorption. Il est capable d'adsorber la plus part des colorants (Lambert et al. 2006 ; Sauer et Cesconeto, 2008).

#### **II.4.1.3. Coagulation et floculation :**

Principalement utilisée pour réduire la demande chimique en oxygène (DCO) dans les industries textiles ainsi que la couleur avant un traitement biologique. (Anselme et Jacobs, 2010). Par ce procédé on ajoute un coagulant qui formera des floccs par la suite avec les polluants organique qui seront éliminés par décantation ou filtration.

Les principaux coagulants utilisés sont l'aluminate de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ), le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et le sulfate ferrique ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

## **II.5. Méthodes chimiques :**

### **IV.5.1. Ozonation simple ( $\text{O}_3$ ) :**

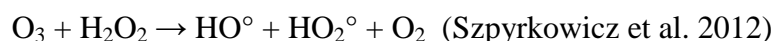
L'ozone peut oxyder différents composés organiques, mais en raison de son instabilité il doit être constamment régénéré.

Il existe deux différentes manières d'oxyder des composés organiques par ozonation :

- Une oxydation directe par ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophiles des liaisons insaturés)
- Une oxydation indirecte par des radicaux hydroxyles, générés eux aussi lors de la décomposition de l'ozone moléculaire (Papic et al. 2010). Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement (Alvares et al. 2011).

### **II.5.2. Peroxonation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) :**

La décomposition d' $\text{O}_3$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation suivante :



La décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de  $\text{HO}_2^\circ$ , une base conjuguée du peroxyde d'hydrogène, et c'est pour cette raison que le couplage  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  est le plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.

### **II.5.3. Méthodes biologiques :**

Ce procédé repose sur la biotransformation microbienne des colorant par voie biologique du faite que la majorité des colorants sont très stable et biodégradables.

Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique (Prairie et al. 2010).

Cela veut dire que cette procédure n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport  $DCO/DBO_5 > 0,5$ , par contre, elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. En effet ce rapport  $DBO_5/DCO$ , appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées (López et al. 2011).

### **II.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux :**

Les quantités d'eaux usées rejetées chargées chimiquement, la consommation d'énergie ainsi que les rejets gazeux dans l'atmosphère sont les principaux problèmes et nuisances environnementaux que représente l'industrie chimique de textile.

Le traitement de ces eaux usées et colorées peut être dangereux pour l'environnement, on en récence certains dangers qui sont les suivants :

#### **II.6.1. La sous-oxygénation :**

Dans ce cas, le processus naturel de régulation ne peut plus compenser la consommation en oxygène des bactéries présentes lorsque des concentrations ou des charges élevées en composés organiques sont apportées. Manahan, (1994) signale que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

#### **II.6.2. L'eutrophisation:**

Les colorants peuvent libérer des substances tels que les nitrates, les phosphates en présence de microorganismes, ainsi ils modifient la constitution du milieu aquatique en apportant des nutriments a des doses élevées et excessives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, le phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées, qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques). Ces minéraux ainsi introduit dans le milieu aquatique deviennent toxique et représentent une menace pour la vie piscicole, leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération

anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. (United states geological Survey, 2006).

### **II.6.3. Odeur turbidité et couleur :**

L'introduction des matières organiques et leur accumulation dans un milieu aquatique favorise la prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, mauvais goûts ainsi qu'une coloration anormale de l'eau.

On estime qu'une concentration en colorant à partir de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$ , les agents colorants agissent la transmission de la lumière dans l'eau interférant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. (Willmott et al.1998).

### **II.7. Toxicité des colorants:**

Les rejets textiles chargés des colorants dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, la très faible biodégradabilité des colorants, due à leurs structures chimiques complexes et à leurs poids moléculaire élevé, confère à ces composés un caractère toxique. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation (Kebiche, 1996).

Les données retrouvées dans la littérature mentionnent que:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A (Kebiche, 1996 ; Walsh et al. 1980)
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l (Kebiche, 1996, Meink et al. 1977).
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/L et 20mg/L respectivement (Kebiche, 1996 ; Meink et al. 1977).
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0, 1 mg/L et 2 mg/L respectivement (Kebiche, 1996 ; Meink et al. 1977).
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/L (Meink et al. 1977).
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96, 5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32, 8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (Kebiche, 1996 ; Balakina et al.1987).

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

### **II.8. La réglementation et l'environnement:**

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Selon le journal officiel de la république algérienne N°26, les paramètres à prendre en considération lors du traitement des rejets textiles sont: la temperature T, le pontentiel d'hydrogène PH, la Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours DBO<sub>5</sub>, la demande

chimique en oxygène DCO, les matières en suspension MES, le tableau ci-dessous représente les valeurs limites de ces paramètres.

**Tableau 4:** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels textiles (selon le Journal Officiel de la République Algérienne n° 26, 23 avril 2006).

Paramètres	Unités	Valeurs limites
Température	°C	30
PH	-	6.5-8.5
DBO5	MgL <sup>-1</sup>	150
DCO	-	250
Matière décantable	-	0.4
Matière non dissoute	-	30
Oxydabilité	-	100
Permanganate	-	20



### **III. Généralités sur l'adsorption :**

#### **III.1. Définition :**

L'adsorption est un procédé de traitement utilisé pour éliminer les polluants existant dans un fluide (gaz-liquide) en se fixant sur un solide possédant des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu. Au cours de ce processus, il y aura un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (Desjardins, 1990 ; El Azzouzi, 1999 ; Arias et al. 2000).

L'interprétation de ce phénomène repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par l'isotherme d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solutions.

#### **III.2. Mécanismes d'adsorption :**

Selon la nature des liaisons formées et la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

##### **III.2.1. Adsorption chimique :**

L'adsorption chimique ou ce qu'on appelle chimisorption est le résultat d'une réaction chimique irréversible entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par formation de liaisons covalentes ioniques entre ces deux derniers, l'énergie d'adsorption est de l'ordre de 200 KJ/mole qui est relativement élevée par rapport à celle de l'adsorption physique (20 KJ/mole) (kan, 1980).

##### **III.2.2. Adsorption physique :**

Appelée aussi physisorption, l'adsorption dans ce cas, se fait sur plusieurs couches par des forces électrostatiques du type dipôles, forces de Van der Waals, ou liaisons hydrogènes. L'adsorption physique est parfaitement réversible, elle se produit dans aucune modification de la structure moléculaire de l'adsorbant (kan, 1980).

### **III.3. Isotherme d'adsorption :**

C'est la courbe expérimentale qui représente les variations du substrat adsorbé en masse ou en volume par poids d'adsorbant en fonction de la concentration ou de la pression. En général, on exprime ces variations sous formes d'équation mathématique.

#### **III.3.1. Classification des isothermes d'adsorption :**

Selon le comportement du système adsorbant-adsorbat on distingue 5 types d'isotherme d'adsorption :

##### **III.3.1.1. Isotherme du type I :**

On obtient ce type d'adsorption dans le cas où l'adsorbant est microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption, l'adsorbant dans ce cas adsorbe une seule couche d'adsorbat.

##### **III.3.1.2. Isotherme du type II :**

L'isotherme dans ce cas comporte deux parties, la première correspond à une adsorption mono-moléculaire, la deuxième représente une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie jusqu'à la condensation capillaire.

##### **III.3.1.3. Isotherme du type III :**

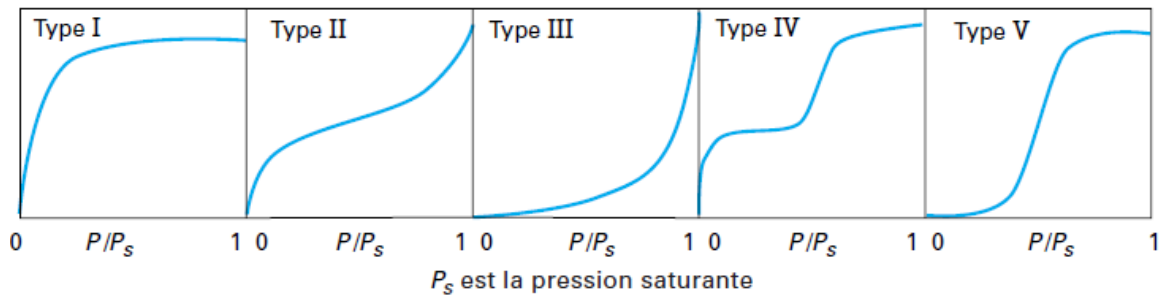
Les courbes de ce type sont caractérisées par leur concavité qui tourne vers l'axe des ordonnées, elles sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores.

##### **III.3.1.4. Isotherme du type IV :**

Ce type est le résultat de la formation de deux couches successive d'adsorbat à la surface du solide, ce phénomène a lieu lorsque les interactions entre les molécules de l'adsorbat et les molécules de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre les molécules adsorbées.

##### **III.3.1.5. Isotherme du type V :**

Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'adsorption d'épaisseur finie, qui en résultent des interactions intermoléculaires importantes, les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles.



**Figure 9 :**Classification de Brunauer des isothermes, d'après Ruthven, (1984).

(p: pression partielle d'adsorbant en phase fluide, ps: pression partielle d'adsorbant à saturation).

### III.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

#### III.3.2.1. Model de Langmuir :

L'isotherme est représentée par l'équation suivante (Langmuir, 1918) :

$$q_e = \frac{ab \times c_e}{1 + a_L \times c_e} \quad (4)$$

Où :

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$a$  : Capacité d'adsorption à la saturation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

$b$  : coefficient d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbant sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbant.

$a \cdot b = K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir.

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + C_e \times \frac{a_L}{K_L} \quad (5)$$

### **III.3.2.2. Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il s'applique dans le cas des solutions diluées (Freundlich, 1926). Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^n \quad (6)$$

$q_e$  et  $C_e$  : étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{L}^{-1} \cdot \text{mg}$ ) respectivement.

$K_f$  et  $n$  : constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + n \text{ Ln } C_e \quad (7)$$

### **III.4. Cinétique d'adsorption :**

L'étude des cinétiques d'adsorption permet de déterminer le temps l'équilibre et de mettre en évidence l'influence des mécanismes de transfert et de contrôles diffusionnels. Un grand nombre de paramètres peuvent influencer la cinétique d'adsorption de façon déterminante. On peut citer entre autres la taille des particules d'adsorbant, la concentration du polluant, la dose d'adsorbant, l'agitation et la température.....

#### **III.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :**

Plusieurs modèles ont été utilisés pour modéliser la cinétique d'adsorption, les plus utilisés sont le modèle de Lagergren et le model de Ho et Mckay.

#### III.4.1.1. Modèle de Lagergren (pseudo premier ordre) :

L'expression de la vitesse selon ce modèle (Lagergren; 1898) s'écrit comme suit :

$$dq_1 / dt = K_1 \times (q_e - q_t) \quad (8)$$

$q_t$  : la capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/g).

$K_1$  : la constance de vitesse en  $\text{min}^{-1}$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

En intégrant l'équation (5) et appliquant les conditions aux limites, on a :

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - (K_1 / 2.303) \times t \quad (9)$$

#### III.4.1.2. Modèle de Ho et McKay (pseudo-second ordre) :

La loi de vitesse selon Ho et McKay (Ho et McKay, 2000) est la suivante :

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

$q_t$  : la capacité d'adsorption au temps  $t$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ).

$k_2$  : la constante de vitesse en  $\text{min}^{-1}$ .

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mgg}^{-1}$ ).

Après intégration et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$t/q_t = 1 / (K_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (11)$$

#### III.5. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

##### III.5.1. Température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures alors que l'adsorption chimique (phénomène exothermique) demande des températures plus élevées (phénomène endothermique), mais en pratique, il n'y a pas une modification significative dans l'intervalle 5-20 (cardot; 1999).

### **III.5.2. pH :**

Dans toute étude d'adsorption, le pH est un facteur très important du fait qu'il peut influencer à la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH (Bouchemal; 2007).

### **III.5.3. Surface spécifique :**

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption (Bouchemal; 2007).

### **III.5.4. Masse de l'adsorbant :**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante (Riaz et al. 2002).

### **III.5.5. Nature des groupements fonctionnels :**

Les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant influent principalement sur la capacité d'adsorption (Ania et al. 2002).

### **III.5.6. Solubilité de l'adsorbat :**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle très important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption (Gracia-Araya et al. 2003).

### **III.5.7. Polarité :**

Un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarités voisines.

Cette étude porte sur la caractérisation des interactions chitosane-colorant. Elle comporte deux volets :

- a) l'étude des performances d'adsorption (état d'équilibre -isotherme d'adsorption);
- b) l'étude des performances cinétiques (vitesse de fixation en fonction de paramètres expérimentaux tels que (la concentration du colorant).

Cette étude a donc pour objectif d'évaluer les paramètres limitants (cinétiques de diffusion par exemple) et les capacités maximales de fixation de ce matériaux pour le colorant industriel.

Deux colorants ont été testés pour évaluer la capacité d'adsorption du chitosane:

- ❖ Un colorant de cuve Bleu Hydrone (vat bleu 43).
- ❖ Un colorant réactif Méthyl orange.

Enfin, une caractérisation du biosorbant a été réalisé par spectrométrie infrarouge de transformé de Fourier FT-IR, le microscope électronique à balayage (MEB).

### **I. Matériel :**

#### **I.1. Matériaux adsorbants :**

Le biosorbant utilisé au cours de nos expériences est le chitosane fourni par la société ABER Technologie (Plouvien France), provenant des carapaces des crustacés.

#### **I.2. Colorants:**

Les colorants utilisés dans cette étude sont le Bleu Hydrone et le Méthyl orange. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque colorant dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. Le tableau 1 résume les caractéristiques des colorants.

**Tableau 5:** Caractéristiques générales des colorants.

Colorant	Nom commercial	Classe chimique	Formule	Masse molaire g/mol	$\lambda$ (nm)	Origine
Bleu hydrone	Vat bleu 43	colorant de cuve	/	/	600	ENP
Méthyl orange	Méthyle Orange (CI 13025)	colorant réactif	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	327,34	460	PANREAC

## II. Méthodes :

### II.1. Etude des propriétés d'adsorption des colorants sur chitosane :

Le chitosane utilisé pour cette étude est fourni par la société ABER Technologie (Plouvien, France). Il se présente à l'état brut sous forme de flocons de taille variable entre 5 mm et quelques micromètres. Le chitosane provient de l'extraction de la chitine de carapace des crustacés est caractérisé par un taux de désacétylation moyen voisin de 87 % et un poids moyen MW de l'ordre de 125 000 g mol<sup>-1</sup>.

#### II.1.1. Etude des paramètres d'adsorption :

##### II.1.1.1. Etude de l'influence du pH :

Une quantité de masse m : 100 mg de chitosane est mise en contact dans des flacons en polypropylène de capacité de 250 mL, avec un volume V (L) 100 mL de solution de colorant à concentration initiale connue (C<sub>0</sub> : 10 mg L<sup>-1</sup>) et à différents pH initial compris entre 3,0 et 8,0 ajusté avec une solution molaire NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'ensemble des expériences est incubé pendant 24 heures à température T : 20 °C, sous agitation. Le pH d'équilibre a été de nouveau mesuré. La solution est centrifugée. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie.

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation (12)

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (12)$$



### **II.1.1.2. Conditions pour la réalisation des isothermes :**

Une quantité de masse  $m$  : 100 mg de chitosane est mise en contact, avec un volume  $V(L)$  100 mL de différentes solutions colorantes à des concentrations variables de 5 mg/L à 100 mg/L dans des flacons en polypropylènes de capacité de 250 mL. Le pH mesuré de chaque échantillon a été ajusté à pH optimal avec une solution molaire NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'ensemble des expériences est incubé pendant 24 heures à température  $T$  : 20 °C, sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est centrifugée. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie.

### **II.1.1.3. Conditions pour la réalisation des cinétiques :**

Une quantité de masse  $m$  : 500 mg de chitosane est mise en contact, dans des béchers en verre de capacité 500 mL dans une solution de colorant  $V$ : 250 mL à concentration initiale variable  $C_0$  : 5-10 mgL<sup>-1</sup>. Le pH a été ajusté à un pH donné (pH optimum pour chaque colorant) avec une solution molaire NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'ensemble est incubé pendant 24 heures à température  $T$  : 20°C sous agitation magnétique 200 trs/min. Des prélèvements réguliers sont effectués à des intervalles connus. La solution est centrifugée. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie.

## **II.2. Analyse des solutions colorées par spectrophotomètre:**

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  (de puissance  $P_0$ ) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise. D'après la loi de **Beer Lambert**, la densité optique  $DO$  est fonction de la concentration  $C$  de la solution, du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  et de  $L$  la longueur du trajet optique.

$$DO = -\log(I/I_0) = \epsilon \times L \times C \quad (13)$$

Nos expériences ont été élargies à un domaine de concentrations allant de 5 à 100 mg/L qui peuvent être analysées par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde déterminée au niveau de laboratoire sur le spectrophotomètre **Biomate Thermo électronique**.

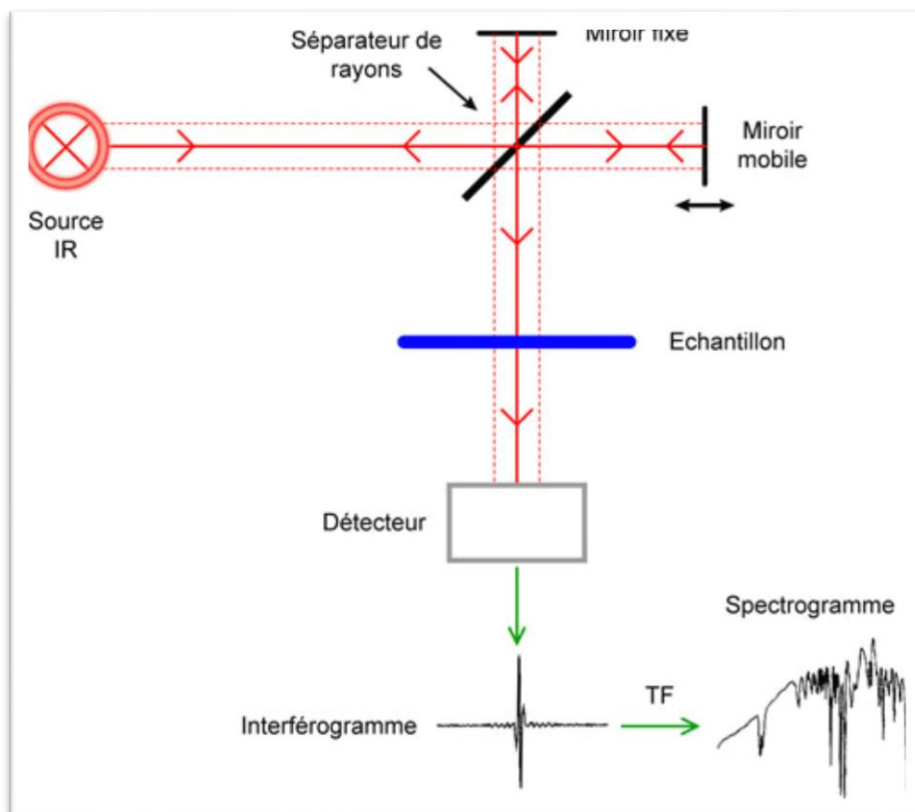
### III. Caractérisation du chitosane :

#### III.1. Analyse par Infrarouge FT-IR :

Les analyses infrarouge du chitosane ont été réalisées à partir des spectres obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR-SHIMADZU 8400S) puis analysées aux longueurs d'onde variant entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'échantillon de chitosane est finement broyé puis mixé avec du bromure de potassium Kbr pour former des pastilles.



**Figure 10** : Spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier.



**Figure 11:** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

### III.2. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB) :

Le Microscope Electronique à Balayage couplé à un système microanalyse est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser et permet l'observation, à haute résolution, les images de l'échantillon. Les différents détecteurs employés, permettent l'analyse et l'obtention des images de la surface. Le système de microanalyse EDX (Energy Dispersive X-Ray) sert à l'analyse quantitative des éléments chimiques présents dans un échantillon.

Le microscope électronique à balayage permet l'observation à haute résolution dans des conditions dites environnementales (mode ESEM) avec une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar.

Ceci a pour avantage de pouvoir observer des échantillons sans aucune préparation qu'ils soient isolants, hydratés ou huileux et ce avec la même qualité d'image que sur un microscope conventionnel fonctionnant en mode Haut Vide (et après préparation de l'échantillon).

Il offre à l'utilisateur de travailler dans trois modes de vides différents : **high vacuum** haut vide ( $10^{-6}$  mbar), **low vacuum** bas vide (0.1 – 1.33 mbar) et **environnemental** (1.33–26 mbar).

Pour chacun de ces modes, le détecteur des électrons secondaires qui fournit le contraste topographique de l'échantillon. Le mode **ESEM** supprime totalement les effets de charges et permet l'observation d'échantillons non conducteurs sans aucune préparation préalable, ce qui permet aussi d'observer d'une façon dynamique des matériaux sous un environnement donné (pression, température, composition de gaz).

Equippé d'un système complet de microanalyse X-Ray (détecteur **EDX-EDAX**) et d'un détecteur des électrons rétrodiffusés, le microscope permet de donner la composition chimique de son échantillon avec une limite de détection allant jusqu'au Bore.



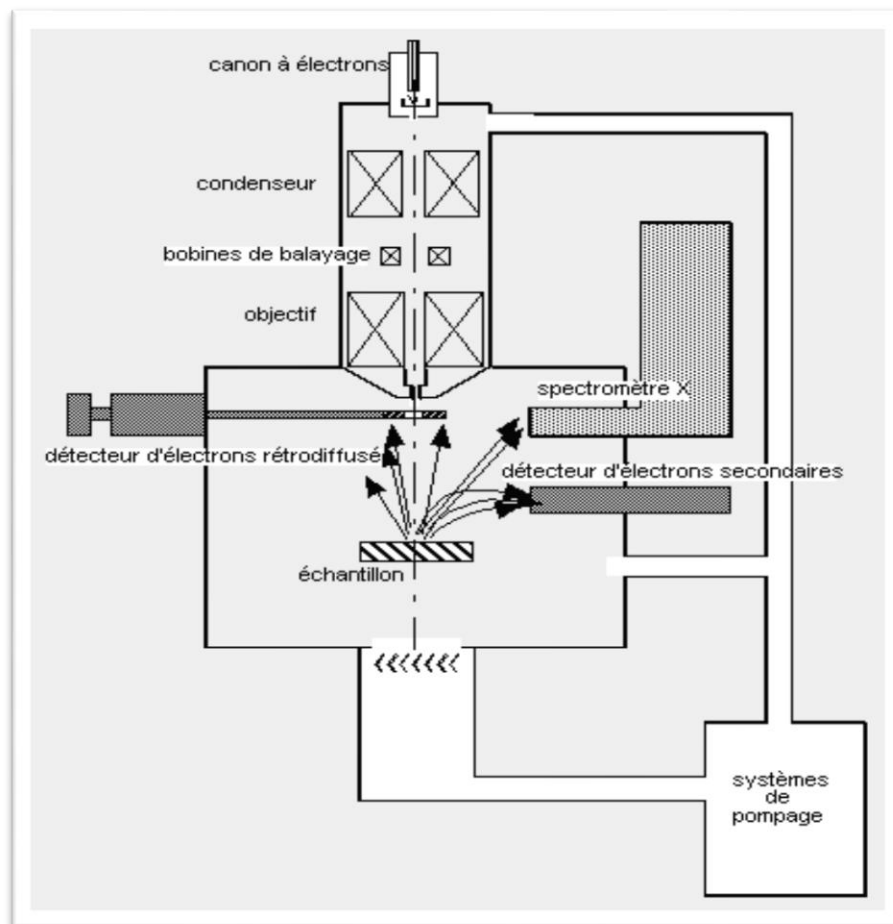
**Figure 12 :** Microscope électronique à balayage QUANTA 600W de marque FEI.

Une quantité de chaque échantillon est déposée directement sur le porte échantillon, ensuite on procède à l'élimination de l'effet de charge par carbonisation de l'échantillon.

Après, on passe à l'analyse par MEB/EDX qui se base sur la focalisation d'un faisceau d'électrons qui se déplace ligne par ligne de façon à balayer la surface de l'échantillon à identifier. Tous les signaux captés sont issus de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les atomes de l'échantillon, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Les électrons secondaires reconstruisent le contraste topographique;
- Les électrons rétrodiffusés caractérisent le contraste chimique;
- Les rayons X fournissent l'information sur la composition chimique élémentaire.

L'analyseur X couplé au microscope électronique à balayage permet d'identifier tous les éléments chimiques du Carbone à l'Uranium grâce à leurs raies d'émission caractéristiques (K, L, M).



**Figure 13** : Schéma d'une colonne de microscope électronique à balayage.

## I. Adsorption des colorants sur chitosane :

L'équilibre d'adsorption représente une importance fondamentale dans la conception du système d'adsorption. L'isotherme d'adsorption exprime le rapport entre la masse du colorant adsorbé à une température donnée, le pH, la taille des particules et la phase liquide de la concentration du colorant. Pour toute étude d'adsorption l'un de ces paramètres les plus importants est nécessaire à la compréhension du phénomène d'adsorption. La forme d'une isotherme non seulement fournit des informations sur l'affinité des molécules de colorant pour l'adsorption, mais elle reflète aussi le mode possible pour adsorber les molécules de colorant. Le moyen le plus commun pour l'obtention d'une isotherme d'adsorption, est de déterminer la concentration de la solution de colorant, avant et après adsorption, des expériences ont été réalisées pour retrouver la quantité adsorbé.

### I.1. Détermination de la longueur d'onde :

Tracé du spectre et détermination de la longueur d'onde optimale. La détermination de l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour les différents points d'étalonnage. Les longueurs d'ondes d'absorption sont 300, 350, 400, 420, 440, 450, 460, 470, 500, 550 jusqu'à 600 nm, La longueur d'onde maximale d'adsorption est égale à 460 nm (*Figure. 14.*).

#### ❖ Détermination de la gamme de linéarité:

La détermination de la concentration du colorant Méthyl orange s'effectue par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible. En particulier de la concentration maximale de linéarité par application de la loi de Beer-Lambert (*Figure. 15.*).

$$DO = \text{Absorbance} = \epsilon L C$$

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, fonction de la longueur d'onde et de la substance analysé, pH ; L: de largeur de la cuve; concentration du colorant).

Tous les échantillons de concentration (donc d'absorbance) supérieure à ce point de linéarité maximale devront être dilués et leur concentration ramenée dans la gamme de linéarité.

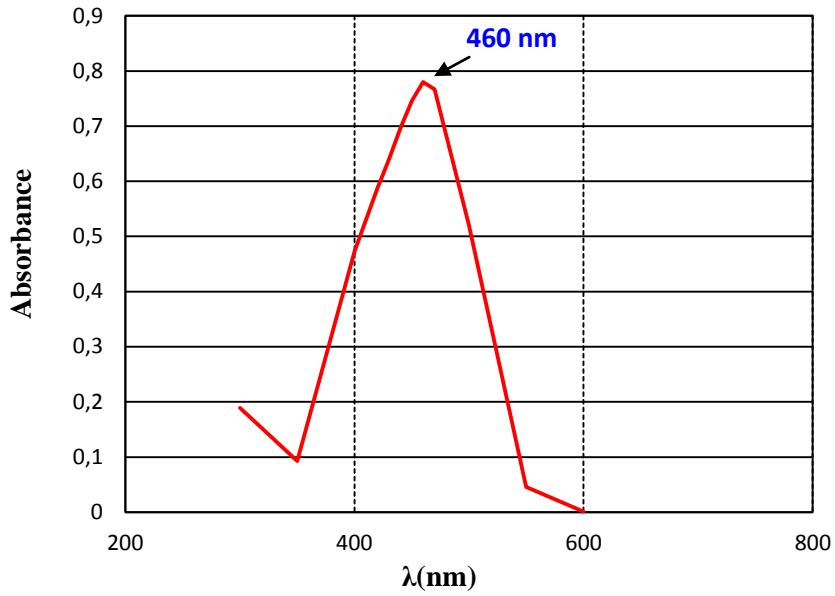


Figure 14 : Spectre d'absorption du colorant Méthyl orange ( $C_0$ : 10 mg/L, pH : 5).

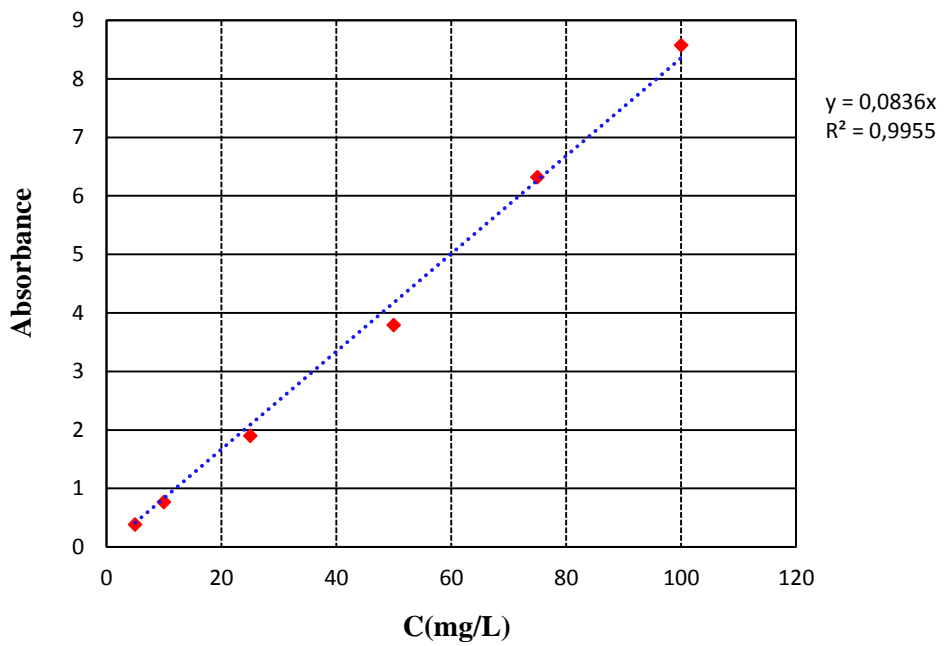


Figure 15 : Courbe d'étalonnage concentration maximale de linéarité du colorant Méthyl orange.

## I.1. Etude des paramètres d'adsorption :

### I.1.1. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Méthyl orange :

Le pH est un paramètre important en matière d'adsorption des colorants sur le chitosane. De nombreuses données expérimentales de la littérature montrent que la capacité d'adsorption est fortement influencée par le pH (Chiou et al. 2004; Morais et al. 2008 ; Huang et al. 2013). L'effet de différent pH sur le méthyl orange absorptions a été étudié pour des valeurs de pH variables (à savoir 3, 4, 5, 6,7 et 8) *Figure. 16*. Afin de prévenir la dissolution du chitosane, le pH a été contrôlé par l'ajout d'acide sulfurique dilué. La *Figure. 16*. représente l'influence du pH sur l'adsorption du colorant menée dans des conditions expérimentales fixes à la température T : 25 °C, C<sub>0</sub> : 10 mg MO L<sup>-1</sup> et avec du chitosane: la variation du pH durant l'adsorption du colorant (a); le rendement de biosorption (b); ainsi que la capacité d'adsorption (c).

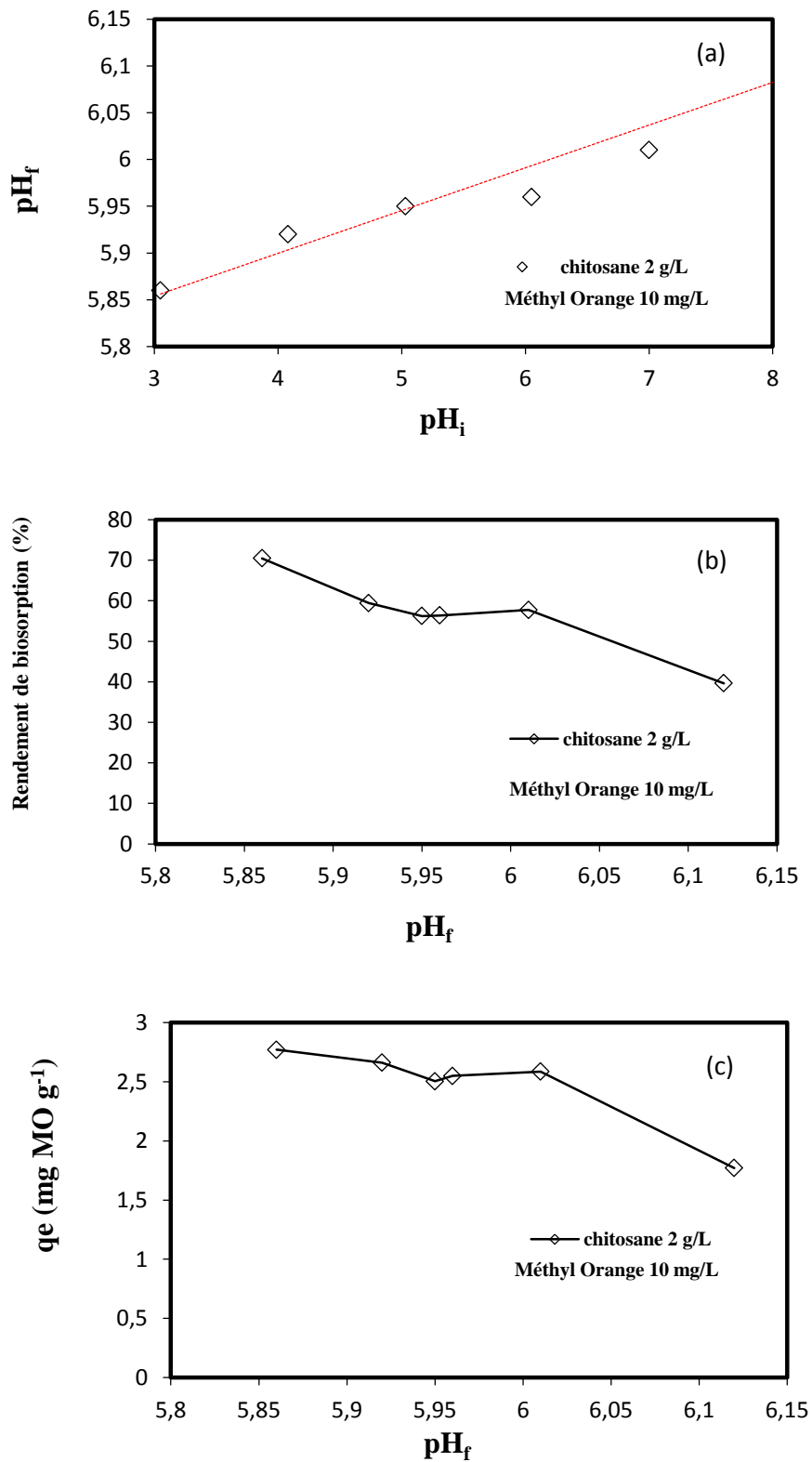
L'unité glucopyranose du chitosane contient un groupement amine, un groupe hydroxyle primaire (CH<sub>2</sub> OH) et deux groupements hydroxyle secondaire (OH), le colorant réactif a tendance de réagir préférentiellement avec le groupe hydroxyle primaire de la fibre de cellulose. Cependant, les réactions chimiques entre les groupements amine de chitosane et de colorant considéré hautement improbable. Les valeurs maximales pour le rapport de capacité d'adsorption entre les acides et les conditions alcalines atteints 03.07 à 06.07 pour le Methyl orange (Colorant réactif) sur le chitosane.

Selon Yoshida (1991-1993), à faible pH plus de protons seront disponibles pour protoner groupements amines des molécules de chitosane pour former des groupes NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Ce qui augmente l'attraction électrostatique entre anions et colorants chargés négativement et positivement sur les sites d'adsorption, et provoquant ainsi une augmentation de l'adsorption du colorant. On peut voir que le pH de la solution aqueuse joue un rôle important dans l'adsorption de Méthyl orange (Colorant réactif) sur le chitosane (Morais et al.2007).

En ce qui concerne le Méthyl orange est un indicateur de pH bien connu appartenant à la famille des dérivés d'azobenzène. Un changement de couleur claire à le point de transition de pH (pH entre 3,1 et 4,4) est observé sur protonation du groupement azoïque, conduisant à une ion azonium, qui est stabilisé par mésomérie.

Cependant, la question reste toujours ouverte, même à pH 5, quelques molécules de colorant seraient protonés à l'état d'équilibre. Même dans ce cas, ces quelques molécules adsorbées par le chitosane, disparaissent de la phase aqueuse, provoquant ainsi le changement d'équilibre lors de la protonation.





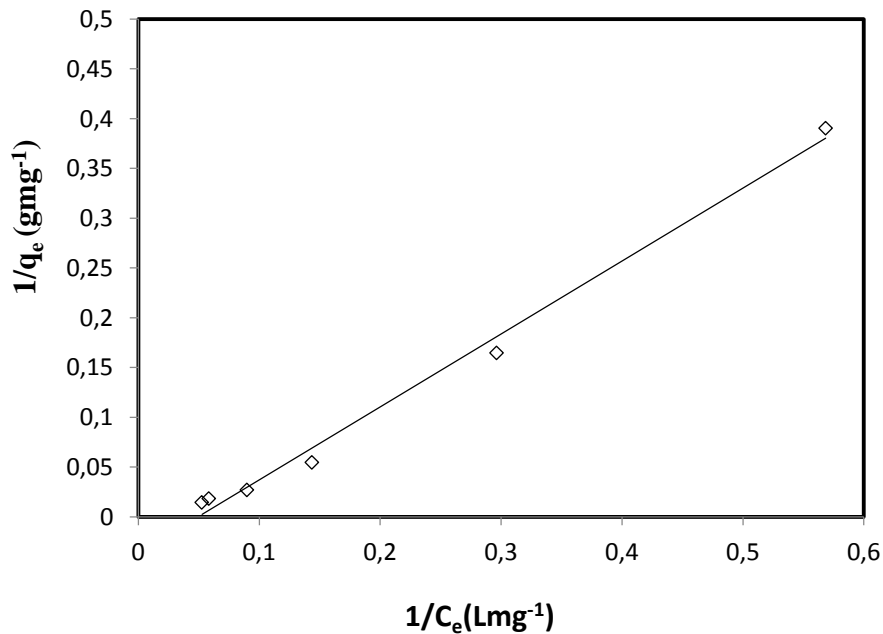
**Figure 16 :** Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) par le chitosane: (a) variation du pH durant l'adsorption du colorant; (b) rendement de biosorption; (c) capacité d'adsorption ( $C_0$ :  $10\ mg\ MO\ L^{-1}$ ;  $V$ :  $100\ mL$ ; dose du biosorbant (DB) :  $200\ mgL^{-1}$ , température  $T$ :  $20^\circ C$ ).

**I.2.1. Isothermes d'adsorption :**

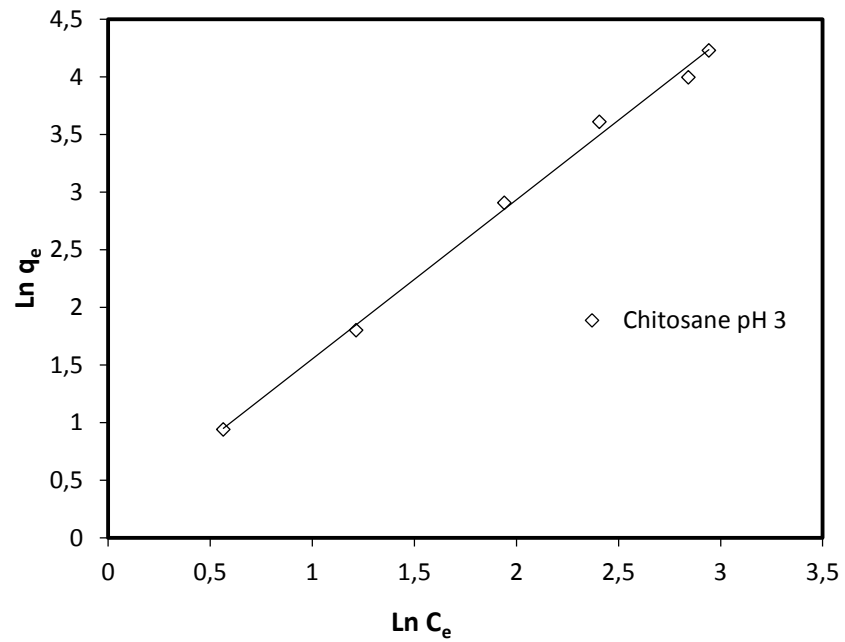
La **Figure .17.** , représente l'isotherme d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) sur le chitosane. La capacité d'adsorption a été examinée suivant une plage de concentration colorée définie. L'équilibre d'adsorption  $q_e$  augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant. Dans notre étude, les données expérimentales à l'état d'équilibre peuvent être exploitées à la fois par l'équation de Langmuir et Freundlich.

L'analyse de la courbe d'isotherme présente une allure qui se rapproche davantage du modèle de Freundlich prend un caractère exponentiel (fonction puissance) alors que le modèle de Langmuir (à caractère asymétrique).

Dans le cas de l'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) sur le chitosane, l'équation de Freundlich décrit parfaitement l'isotherme d'adsorption expérimentale avec un  $R^2$  égale à 0.996. Les coefficients de corrélation sont satisfaisants et les constantes d'équilibre  $b$  sont proches de ceux obtenus par les adsorbants conventionnels. Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus sont proches de l'unité et confirment que l'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) sur chitosane obéit au modèle de Freundlich.



**Figure 17 :** Isotherme d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) pH initial: (a) pH 3, T: 20 °C (la modélisation des données expérimentales avec l'équation de Langmuir et les paramètres sont reportés dans le Tableau 6).



**Figure 18 :** Isotherme d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) pH initial: (a) pH 3, T: 20 °C (la modélisation des données expérimentales avec l'équation de Freundlich et les paramètres sont reportés dans le Tableau 6).

**Tableau 6 : Isothermes d'adsorption.**

**Paramètres de Langmuir**

pH	$q_m$ (mg MO g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
3	28,57	0,025	0,992

**Paramètres de Freundlich**

pH	$k_f$	$n$	$R^2$
3	1,184	1,382	0,996

**Tableau 7 :** Comparaison d'adsorption du colorant Méthyl orange (MO) pour différents biosorbants.

Biosorbant	pH	conditions expérimentales spécifiques	qm ou qmax (mg MO g <sup>-1</sup> )	Référence
Billes de chitosane	5		7,2	Morais et al.2008
	7		5,8	
	8		5,6	
Boue volcanique		40°C	333,33	Jalil et al. 2010
Alumine activée	3-6	20°C	9.8	Iida et al. 2004
Peau de Banane	5,7	30°C	21	Gurusamy et al. 2002
Chitosane modifié			89,30	Huang et al.2013
Charbon Active derivé de <i>Phragmites australis</i>	naturel	10°C	238.1	chen et al.2010
Chitosane en grain	3	20°C	28,57	<i>Cette étude</i>

Les biosorbants les plus efficaces sont des matériaux à base charbon actif avec des capacités d'adsorption élevées 333,33 mgMOg<sup>-1</sup> pour la boue volcanique (Jalil et al. 2010), 238.1 mg MOg<sup>-1</sup> pour Charbon Active (Chen et al. 2010). Des capacités d'adsorption comprises entre 10 et 20 mg MOg<sup>-1</sup> ont été obtenues en utilisant de l'alumine activée (Iida et al. 2004) et la peau de Banane (Gurusamy et al. 2002). Dans cette étude le chitosane représente une capacité d'adsorption intermédiaire entre le chitosane modifié et les billes de chitosane **Tableau. 7**. D'une manière générale le chitosane reste compétitif par comparaison aux adsorbants usuels à base de charbon actif.

## II. Etude des Cinétiques d'adsorption :

Les cinétiques de fixation représentent un paramètre important dans l'évolution de performance d'adsorption. Dans le but d'examiner les mécanismes qui contrôlent l'adsorption du colorant, tel que le transfert de masse, des cinétiques d'adsorption ont été réalisées. L'objectif de cette étude est de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre et de contrôler les mécanismes limitants. Les données expérimentales sont obtenues en étudiant la variation des quantités adsorbées en fonction du temps, en faisant varier les paramètres opératoires tels que la concentration du métal, la température .....

Les données expérimentales ont été modélisées au moyen du modèle de Ho et McKay. Ce modèle est exprimé par l'équation de pseudo-deuxième ordre. Cette équation est fréquemment utilisée pour décrire les cinétiques d'adsorption. Elle est valable pour une large gamme de temps et suppose un mécanisme de chimisorption Ho et McKay, (1999).

L'équation de la cinétique est exprimée par :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + (q_e k_2 t)} \quad (14)$$

Où :  $q_t$  et  $q_e$  sont respectivement la capacité d'adsorption au temps ( $t$ ) et à l'état d'équilibre (mg/g),

$k_2$  : constante du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre (g/mg/min),

Après linéarisation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

$$h = k_2 q_e^2, \quad (16)$$

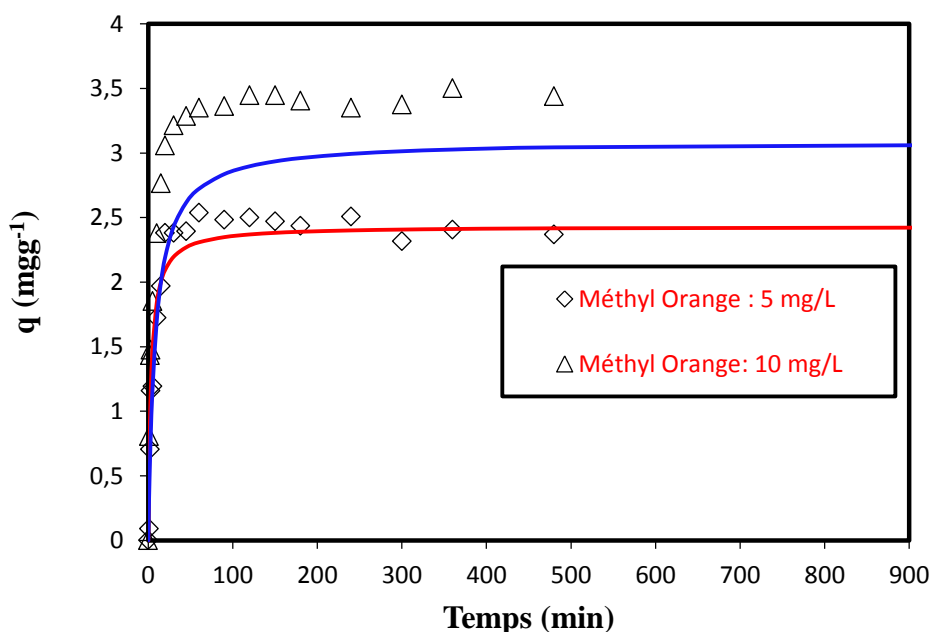
Après résolution de l'équation différentielle et linéarisation, l'équation peut être écrite par:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

Lorsque la cinétique de pseudo-second ordre est appliquée, le tracé  $t/q_t$  en fonction du temps aboutit à une relation linéaire;  $q_e$ ,  $k$  et  $h$  sont alors déterminés par la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire. L'équation de pseudo-deuxième ordre est basée sur la capacité d'adsorption sur la phase solide.

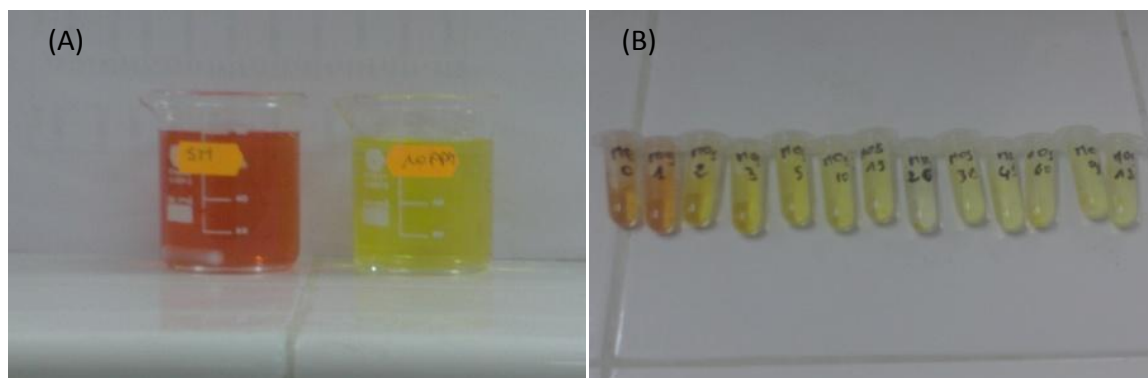
### II.1. Effet de la concentration du colorant :

A partir de la **figure . 19**, nous remarquons que pour une même quantité d'adsorbant (chitosane 20°C) les performances de la capacité d'adsorption augmentent significativement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant MO dans une gamme allant de 5 à 10 mgMOL<sup>-1</sup>. L'adsorption du colorant MO atteint l'équilibre au bout de 1h pour 5 et 10 mgMOL<sup>-1</sup>. Une concentration de 10 mgMOL<sup>-1</sup> correspond à la quasi-saturation du biosorbant. Pour de faibles concentrations, l'adsorption est limitée par les couches externes.



**Figure 19 :** Effet de la concentration initiale ( $C_0$ , mg MO L<sup>-1</sup>) sur la capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange par le chitosane: (V: 250 mL; dose du biosorbant (DB): 2g L<sup>-1</sup>; pH initial: 3; température T: 20 °C : (modélisé par l'équation pseudo-deuxième ordre).

En effet l'évolution de la couleur en fonction du temps de contact est illustrée en photographie sur la **Figure . 20**. L'adsorption du colorant MO sur chitosane se fait d'une manière rapide, dès les premiers instants de contact.



**Figure 20** : Evolution de la décoloration du colorant Méthyl orange par le chitosane : Décoloration après 24 h de temps de contact (A) au bout de 1 h de contact (B).

**Tableau 8** :Influence de la concentration du colorant Méthyl orange ( $C_0$ : mgMOL<sup>-1</sup>) sur la cinétique d'adsorption du colorant MO sur chitosane. Modélisé par le l'équation pseudo-deuxième ordre.

Pseudo-deuxième ordre				
<b>C0</b>	<b>qexp</b>	<b>qmod</b>	<b>K2</b>	<b>R2</b>
5	2,43	2,4	0,127	0,999
10	3,09	3,07	0,039	0.997

q: mgMOg<sup>-1</sup>; k2: gmg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>.

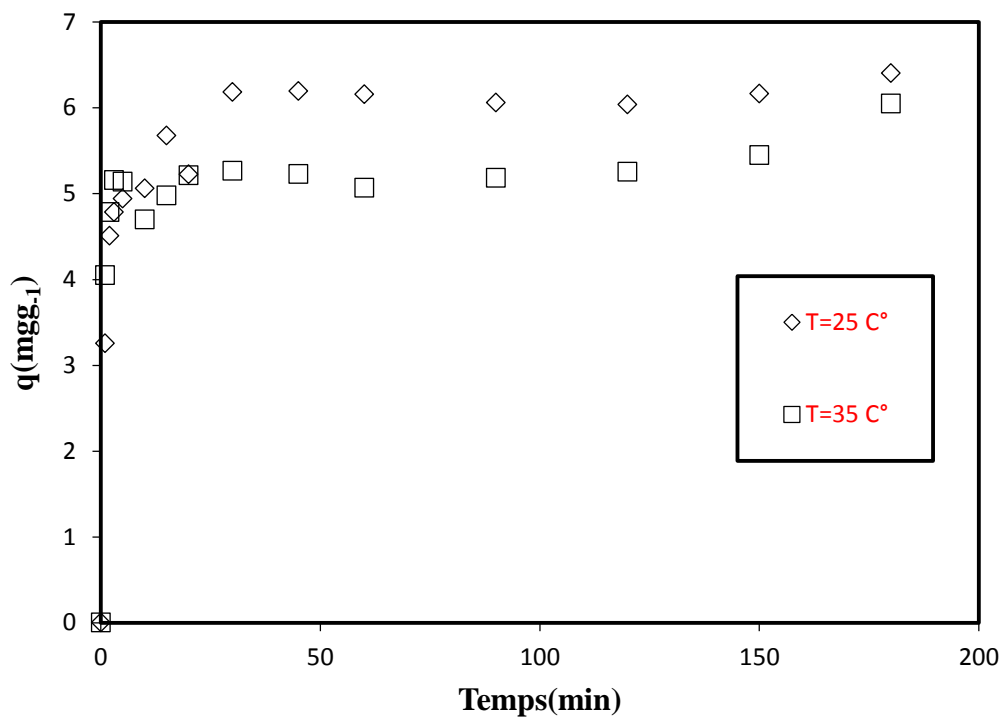
La constante cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant 5 à 10 mgMOL<sup>-1</sup>. Les données expérimentales à l'état d'équilibre peuvent être validées par l'équation pseudo-deuxième ordre. Le modèle pseudo-deuxième ordre donne une bonne corrélation, les valeurs calculées pour les capacités d'adsorption maximum  $q_m$  sont très proches à celles déterminées expérimentalement.

La bonne adéquation des données expérimentales au modèle pseudo-deuxième ordre confirme que la fixation du colorant MO sur chitosane est imputable majoritairement à la chimisorption (ou influencé principalement par les groupements fonctionnels de surface) et en partie par l'échange d'ions.

## **II. 2. Effet de la température**

Deux températures ont été sélectionnées pour étudier les cinétiques d'adsorption du colorant Méthyl orange par le chitosane. La **Figure .21.**, compare les cinétiques de fixation du colorant Méthyl orange par le chitosane obtenues à différentes températures (25 et 35°C), en fonction du temps. La capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange augmente avec le temps de contact. Le temps mis pour atteindre l'équilibre, de l'ordre de 30 min dans les conditions opératoires sélectionnées. Les expériences réalisées pour les différentes températures d'incubation testées, montrent des profils cinétiques très semblables (**Figure.21.**). La capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange est optimale à 25°C. Pour la température de 35°C, on note une légère diminution de la capacité d'adsorption.





**Figure 21 :** Effet de la température ( $C_0$ ,  $25\text{ mg MO L}^{-1}$ ) sur la capacité d'adsorption du colorant Méthyl orange par le chitosane: ( $V$ :  $300\text{ mL}$ ; dose du biosorbant (DB):  $2\text{ g L}^{-1}$ ; pH initial: 3; température  $T$ :  $25\text{-}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ; (modélisé par l'équation pseudo-deuxième ordre).

L'adsorption des colorants par le chitosane varie selon la nature du colorant, elle est en moyenne de 0 jusqu'à 977 mg/g (**Tableau 9**).

**Tableau 9 :** Adsorption des colorants par le chitosane selon la littérature.

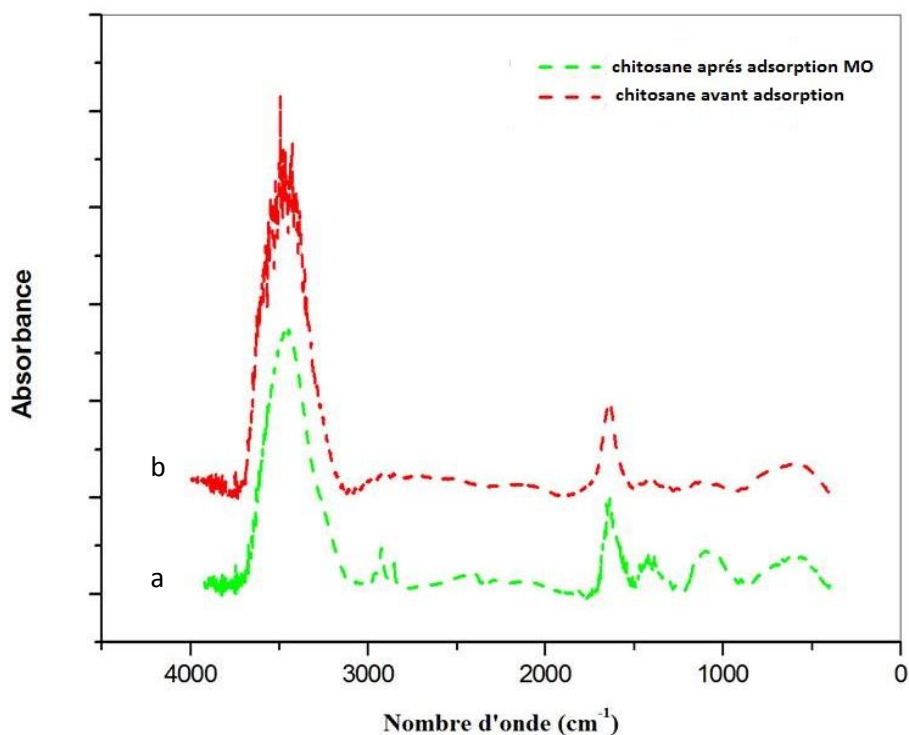
Colorant	Dose (g)	pH	Température (°C)	Absorbance (nm)	Capacité d'adsorption (mg/g)	références
Acid bleu 9	0.250	3	25	408	213.2	(Dotto et Pinto.2011)
Yellow 3	0.250	3	25	480	329.3	(Dotto et Pinto.2011)
Acid yellow 73	0.100	3	30	488	0.18	(iqbal et al.2011)
Acid green 25	0.2	4	25	642	645.1	(Wong et al. 2004)
Acid orang 10	0.2	4	25	475	922.9	(Wong et al. 2004)
Acid orang 12	0.2	4	25	482	977.3	(Wong et al.2004)
Acid red 18	0.2	4	25	506	693.2	(Wong et al 2004)
Acid red 73	0.2	4	25	510	728.2	(Wong et al. 2004)
Remazol black B	1	6.7	30	597	91.47	(Annadurai et al. 2008)
		8.5			97.47	
		9.5			100	

### III. Caractérisation du biosorbant :

#### III.1. Analyses par spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouges obtenus permettent l'apparition d'une série de pics d'absorption. A partir de la *Figure.22*, on peut observer de larges et intenses bandes localisées dans la gamme 3500 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux vibrations OH et NH. D'autre part l'absorption entre 1420  $\text{cm}^{-1}$  et 1380  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence symétrique- $\text{CH}_2$  et de vibration d'élongation -CH respectivement. L'absorption localisée à 3500  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux bandes hydrogène entre OH sur carbone-5 de la structure du biopolymère et les groupements acétamide carbonyle. Autres absorptions situées entre 3100 et 3280  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux bandes intramoléculaires d'hydrogène et aux vibrations acétamides. La fréquence des régions carbonyles C=O des amides se situe entre 1500 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . En général, la chitine présente deux pics d'amide I et II, alors qu'après désacétylation, le pic II disparaît pour le chitosane.

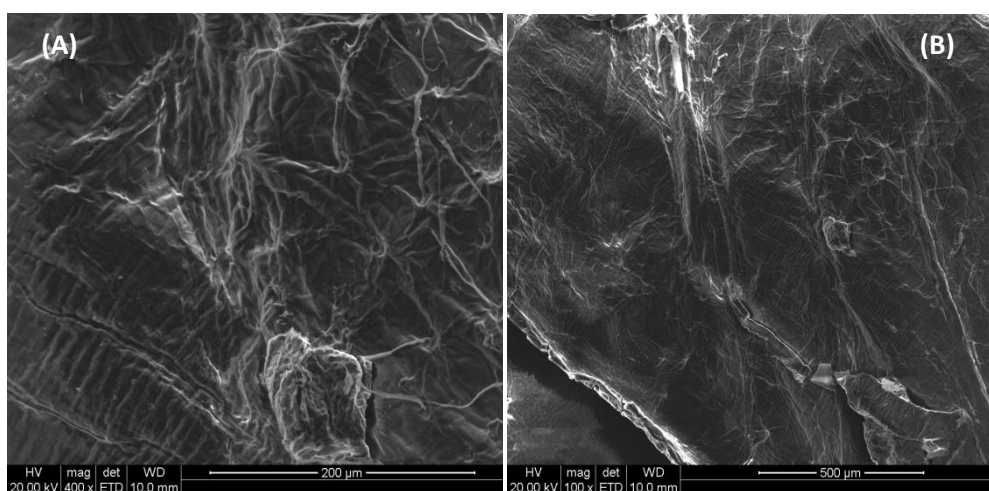
Les principales différences peuvent être observées (a) dans la gamme 1600-1000  $\text{cm}^{-1}$  où la largeur de la bande large est réduite (plus nette et plus décidé de pointe), à (b) 1384  $\text{cm}^{-1}$  où le pic a été moins marqué, et (a) à 1636  $\text{cm}^{-1}$  et 1119  $\text{cm}^{-1}$ , où les pics sont légèrement réduits. Cela signifie probablement que certains groupes amine/amide peuvent être impliqués avec les groupements fonctionnels du chitosane.



**Figure 22 :** Analyse FTIR de grains de chitosane brute avant et après adsorption du colorant Méthyl orange.

### III.2. Analyses par Microscopie électronique à balayage MEB et SEM-EDAX :

Les grains de chitosane ont été observés par microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus, montrent que les grains de chitosane brute, présentent une surface lisse et une morphologie irrégulière (**Figure. 23. (A) et (B)**). Le chitosane utilisé dans notre étude présente une structure homogène et uniforme. L'observation par microscope confirme la présence de macrospore.



**Figure 23** : Photographie MEB du chitosane (barre d'échelle: 200 µm (A), 500 µm (B)).

L'analyse SEM-EDAX des grains de chitosane avant et après adsorption du colorant Méthyl orange comme indiqué sur la **Figure. 24** . montre la présence de pics des molécules colorées. La répartition du colorant est relativement remarquable après adsorption.

La **Figure 24** présente les analyses SEM-EDAX avant et après adsorption du Méthyl orange (MO). Les éléments les plus représentatives (à l'exception de carbone ou de l'oxygène) présent sur la biomasse brute, sont C, O, Si, Al et Mg. Le chitosane après adsorption est totalement recouvert par des molécules de Méthyl orange qui est fixé d'une manière dense et homogène sur la surface. Il est à signaler que l'adsorption du méthyl orange semble exciter la biomasse (chitosane) et cela s'exprime par l'apparition des pics de Fe, S et aussi les surfaces des pics O, Si, Al s'élargissent.

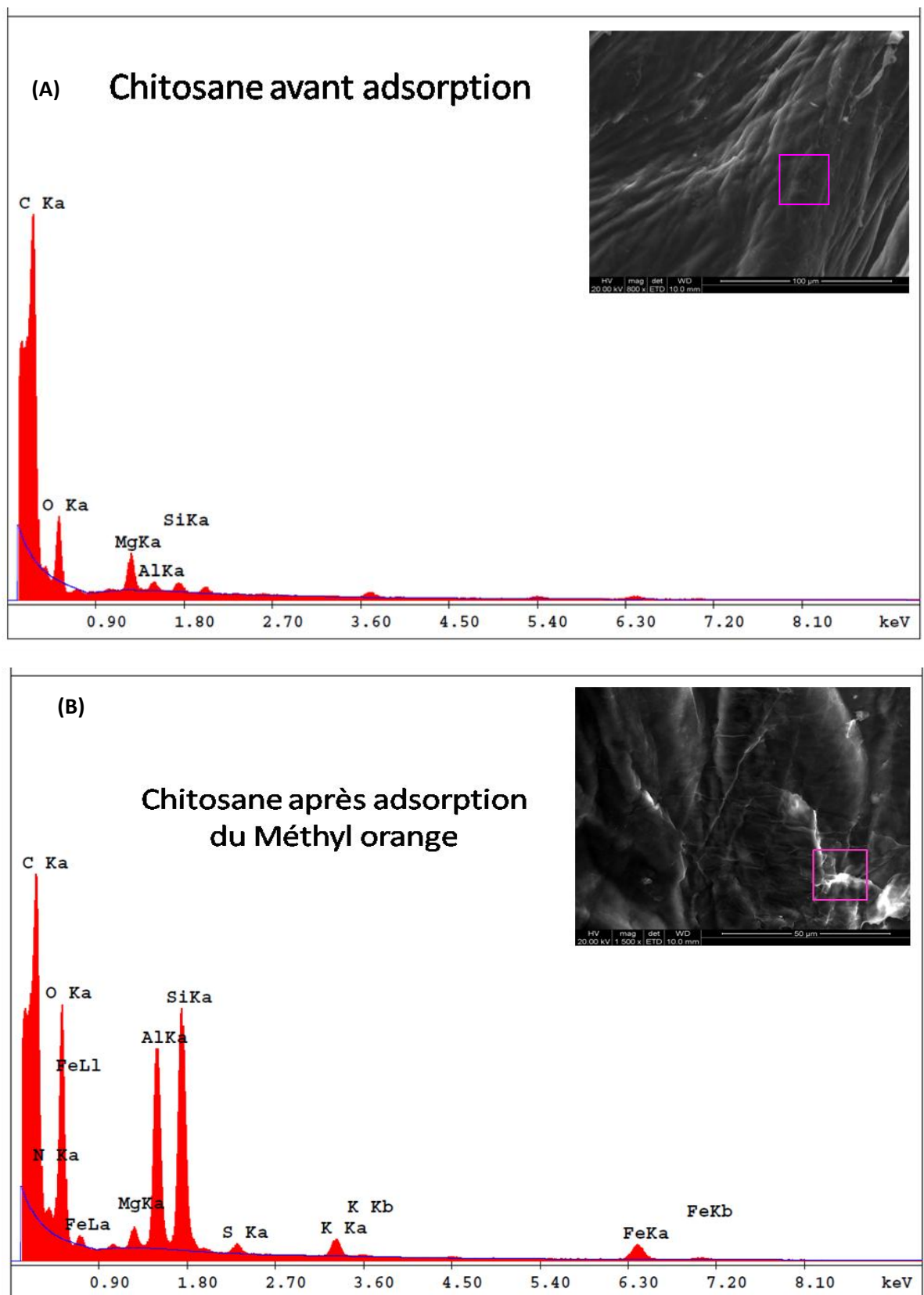


Figure 24 : Analyse SEM-EDAX du chitosane avant et après adsorption Méthyl orange (MO).

Le travail a porté dans un premier temps sur une pré-évaluation des performances adsorbantes du chitosane (en grain) sur les colorants d'intérêt pour l'industrie Algérienne. Deux colorants ont été testés pour étudier les propriétés adsorbantes du chitosane à savoir: *un colorant de cuve Bleu hydrone* et un *colorant réactif Méthyl orange*. Cette étude a permis de mettre en évidence la forte affinité du chitosane pour le Méthyl orange.

Dans un deuxième temps l'étude s'est focalisée sur l'adsorption du Méthyl orange. Des isothermes d'adsorption ont été menées et les cinétiques de fixation ont été réalisées. Elles ont permis de mettre en évidence les principaux paramètres contrôlant la fixation : pH, concentration en colorant, température...

La capacité d'adsorption est affectée de manière significative par la concentration initiale du colorant, le pH et la dose d'adsorbant.

L'augmentation du pH, induit la diminution de la capacité d'adsorption, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption implique les interactions électrostatiques entre le colorant chargé négativement et le chitosane chargé positivement. La capacité d'adsorption atteint  $28,57 \text{ mgg}^{-1}$  qui représente une valeur moyenne et intermédiaire entre les différentes formes de chitosane (chitosane modifié ou conditionné) par comparaison aux adsorbants usuels à base de charbon actif.

L'adsorption du Méthyl orange a été décrite de façon satisfaisante par le modèle de Langmuir et de Freundlich. Dans ce travail, l'adsorption d'un colorant, Méthyl orange sur le chitosane est analysée en termes d'équilibre et approches cinétiques. Afin de déterminer les conditions opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de biosorption, les cinétiques de fixation ont été étudiées sur le chitosane à des concentrations et températures différentes. A partir des profils cinétiques, nous remarquons une cinétique relativement rapide dès les premiers instants. Ce paramètre joue en faveur à l'utilisation du chitosane essentiellement pour les effluents de faibles concentrations. Les propriétés d'adsorption du chitosane dépendent aussi du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de macrospores observés par microscope électronique à balayage (MEB). La caractérisation par spectrophotométrie infrarouge nous a permis de mettre en évidence l'interaction entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules du colorant.

Le chitosane peut être utilisé comme adsorbant pour le traitement des effluents de l'industrie textile, en particulier pour les colorants chargés négativement, en raison de leur caractère cationique, polyélectrolyte. D'une manière générale, il a été montré que le chitosane peut être un excellent biosorbant biodégradable principalement les colorants chargés négativement. Il serait intéressant de tester la capacité de régénération du chitosane qui pourrait rendre cet adsorbant avantageux dans de nombreuses applications.

En terme de recommandations; ce travail ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à la mise au point d'adsorbants applicables au traitement des effluents colorés selon la réglementation Algérienne.

- Abdou, E.S. Khaled, S.A. Nagy, Elsabee, M.Z., (2008). Extraction and characterization of chitin and chitosan, *Bioresource Technology* 99, 1359–1367.
- Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., (2010). Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52, 967–973.
- Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., ( 2011). Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters –a review, *Env. Techn.*22, 409-427.
- Ayer B., YILMAZ E., HASIRCI N., (2000). Evaluation of chitosan as potential medical iron (III) ion adsorbent, *Turk J Med Sci* 30 341-348.
- Berth, G.,H. Dautzenberg et M.G. peter., (1998). Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 36 205-218.
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rianudo, M., (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, 3569–3580.
- Creuzet C., Auzély-Velty R., Rinaudo M., (2006). Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique*, 294.
- Chatelet, C.,O. Damour, Domard., (2001). Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater*, 22 261-268.
- El Azzouzi M., (1999). Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. 11-24.
- Defang Zeng ,Juanjuan Wu, John F. Kennedy., (2008). Application of a chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydrate Polymers* 71 135–139.
- Hedyatullah M., (1976). Les colorants synthétiques. 4<sup>ème</sup> trimestre, 1<sup>ère</sup> édition,
- Hsien T.Y, Rorrer G.L., (1995). Effects of acylation and cross-linking on the material properties and Cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. *Sep Sci Technol*, , 30, 2455- 2475.
- Iason, Tsigos, Aggeliki Martinou, Dimitris Kafetzopoulos and Vassilis Bouriotis., (2000). Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology, *TIBTECH JULY*, 18, 462-1.
- Jalal, M., Zohuriann-Mehr., (2005). Advances in chitin and chitosan modification through graft copolymerization, *Iranian Polymer Journal* 14(3)235-265.



- Jun, HK, Kim JS, No HK, Meyers S.P., (1994). Chitosan as a coagulant for recovery of proteinaceous solids from tofu waste-water. *J Agric Food Chem*, , 42 1834-1838.
- Kumar, R., (2000). Chitin and chitosan applications. *M.N.V. React. Function. Polym.*, 46 1-27.
- Krajewska, Barbara., (2005). Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosane materials. *Separation and Purification Technology* 41, 305-312.
- Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* ,Band 24(4),1
- Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., (2006). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36, 173-180,.
- Langmuir I (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of American chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Mechrafi E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat.
- Manahan S.E., *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- Margurite Rinaudo, Michel Milas and Pham Le Dung., (1993). Characterisation of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int.J.Biol.Macromol*, Vol.15 October.
- No, H. K., Meyers. (1995) Preparation and characterization of chitin and chitosan. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 4, S. P. 27–52.
- No, H. K., Meyers, S. P., & Lee. (1989). Isolation and characterization of chitin from craw shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, K. S. 575–579.
- Olivia Felt, (1999). Evaluation d'un polysaccharide cationique comme véhicule pour la voie ophtalmique, Thèse, Université de Genève. p 105.
- Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., (2010). Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant, *Color. Technol.* 116, 352-358,.
- Prairie R.M., Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L., (2010). An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1776-1782.

- Pagga U., D. Brown., (2006). united states geological survey (USGS); Toxicity substances hydrology program. *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- Perrin R., J.P. Scharef., (1995). *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris.
- Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., (2006). Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36, 189-196.
- Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- Rhee JS, Jung MW, Paeng KJ., (1998). Evaluation of chitin and chitosan as a sorbent for the preconcentration of phenol and chlorophenols in water. *Anal Sci*, 14(6):1089-1092.
- Rosenberg, N. Rousselin X., (1988) Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, 34, 111-114.
- Suyatama N E., (2006). Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims.
- Stolte, M. Vieth, M., (2001). *Acta Endosc.* 31 125–130.
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., (2012). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35, 2129-2136.
- Wallace, T.R., (2001). Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique.
- Willmott, N.J. J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC.*, (1998). 114, 38-41.
- Wong .Y.C, Szeto Y.S, Cheung W.H, McKay.G., (2004). Adsorption of acid dye on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* 39, 693-702.
- Iida Y, Kozuka.T, Tuziuti T, K. Yasui., (2004). Sonochemically enhanced adsorption and degradation of methyl orange with activated aluminas, *Ultrasonics* 42 635–639.
- Yap J, Isa MH, Kutty SRM., (2008). Removal of colour from textile wastewater using oil palm ash. The Canadian Society for Civil Engineering (CSCE) and The Hong Kong Institution of Engineers (HKIE), Hong Kong, China, May, Hong Kong, China.
- Yen M-T., Yang J-H., Mau J-L., (2008). Antioxidant properties of chitosan from

crab shell, *Carbohydr. Polym.* 74, 840–844.

- Yen M-T., Yang J-H., Mau. J-L., (2009). Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells, *Carbohydr. Polym.* 75, 15–21.
- Zhou Y., Nie H, He Z., Zhu L., (2008). Immobilization of dual enzyme systems on magnetic chitosan nanoparticles for textile industry, *J. Biotechnol.* 136, 290–344.
- Zhou Z., Gui-yin Li G-Y., Li Y-J., (2010). Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* alcohol dehydrogenase on hybrid alginate–chitosan beads, *Int. J. Biol. Macromol.* 47, 21–26.

### Produits d'ajustement du pH:

Le pH des solutions a été ajusté en rajoutant de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour le diminuer où en rajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour l'augmenter.

### Acide sulfurique:

Formule :  $H_2SO_4$

Densité :  $1,84 \text{ g/cm}^3$

Masse molaire :  $98,079 \text{ g/mol}$

Pureté: 96%

### Hydroxyde de sodium:

Formule : NaOH

Densité :  $2,13 \text{ g/cm}^3$

Masse molaire :  $39,997 \text{ g/mol}$

### Matériel utilisé:

- Fioles de 1000 ml, 500 ml et 100mL.
- Béchers.
- Pipettes et micropipettes.
- Flacons.
- Barreaux magnétiques.
- tubes à essai.

### Appareillage:

- Agitateur magnétique multipostes.
- pH mètre.
- Spectrophotomètre.
- Centrifugeuse.
- Appareil infra-rouge (FTIR).
- Microscope électronique à balayage (MEB)

## ملخص:

القطاعات الصناعية (المنسوجات، صناعة البلاستيك، صناعة الورق، دباغة...) تعتبر مستهلك كبير للمياه فإنها تستخدم الأصباغ الإصطناعية القابلة للذوبان لتلوين منتوجاتها. وجودهم في المياه غير مرغوب فيه و لذلك فمن المهم القضاء عليهم في مياه الصرف قبل صرفها. هنالك العديد من العمليات الفيزيائية و الكيميائية و البيولوجية لمعالجة المياه الملوثة.

استخدام الكيتوزان في معالجة مياه الصرف قد جذب اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة.

في هذه الأطروحة، قمنا بدراسة الإمتصاص لفئتين من الأصباغ على الكيتوزان. سمحت لنا الدراسة بتقييم تأثير بعض المعلمات على سعة الإمتصاص (تأثير درجة الحموضة، تركيز الصبغة، كمية المواد الماصة) في ملونين: أزرق هيدرون، الميثيل البرتقالي.

**الكلمات المفتاحية:** الكيتوزان، الإمتصاص، معالجة المياه، الأصباغ، الأنظمة.

## Résumé :

Les filières industrielles (textile, industrie plastique, filière papetière, tannerie...) sont de gros consommateurs d'eau, elles utilisent des colorants synthétiques solubles ou pigmentaires pour colorer leurs produits. Leur présence dans l'eau est indésirable donc il est strictement important d'éliminer ces colorants présents dans les eaux usées industrielles avant leur rejet. il existe une multitude de procédés physicochimique et biologiques de dépollution des eaux contaminées. Etant biodégradable et biocompatible, l'utilisation du chitosane dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années.

Dans notre projet, nous avons étudié l'adsorption de deux classes de colorants sur le chitosane. Une étude systématique nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption (effet du pH, concentration de colorant, quantité de biosorbant) de deux colorants (Bleu Hydrone, Méthyl Orange).

**Mots clés :** chitosane/adsorption/traitement de l'eau/colorants/réglementations.

## Abstract :

Industrial sectors (textiles, plastics industry, paper industry, tanning ...) are large consumers of water, they use soluble synthetic dyes or pigments to color their products. Their presence in water is undesirable so it is important to strictly eliminate these dyes in industrial wastewater before rejet. il are a multitude of physicochemical and biological processes for remediation of contaminated water. Being biodegradable and biocompatible, the use of chitosan in wastewater treatment has attracted considerable attention in recent years.

In our project, we studied the adsorption of two classes of dyes on chitosan. A systematic study allowed us to evaluate the influence of certain parameters on the adsorption capacity (effect of pH, dye concentration, amount of biosorbent) in two colors (Blue Hydrone, Methyl Orange).

**Keywords :** chitosan / adsorption / water treatment / dyes / regulations.