



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**



# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**Master en Chimie**

Spécialité : Systèmes Macromoléculaires et leurs Applications

Par

**MAZOUNI MERYEM**

Sur le thème

---

## Dépollution des eaux usées par un support naturel Chitosane-polyaniline

---

Soutenu publiquement le 19 Juin 2016 à Tlemcen devant le jury composé de

Mr H. Ziani Cherif  
M<sup>r</sup> K. Benmansour  
Mme S. Kara Slimane

M.C.A  
M.C.A  
Professeur

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen

Président  
Examineur  
Encadreur

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'université de Tlemcen. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à sa Directrice, Mme Le Professeur Bedjaoui Lamia.

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

Ma gratitude à mon encadreur, professeur maitre de conférence à l'université de Tlemcen, Mme. Sofia Kara Slimane pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'elle n'a pas hésité à m'accorder pour la réalisation de ce travail. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, qu'elle reçoive l'expression de mes remerciements les plus sincères ;

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements à mon enseignant, maitre de conférences Mr. Houcine Ziani Cherif pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury ;

Toute ma gratitude et mes remerciements à mon enseignant maitre de conférences Mr. Kamel Benmansour à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail ;

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

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

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont toujours soutenu avec leur encouragement et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.*

*A mon fiancé pour ces encouragements durant la réalisation de ce travail.*

*A mon cher frère unique et mes deux adorables petites sœurs : Ghizlène et Yasmine.*

*A toute ma famille, mes amies et mes collègues le long de mes études.*

*Pour clôturer je ne cesserai jamais de remercier ma chère grand-mère qui m'a toujours accompagnée par sa bénédiction.*

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	01
<b>Chapitre I : synthèse bibliographique</b>	
<b>I. Généralités sur les biopolymères .....</b>	<b>03</b>
1. Introduction.....	03
2. Définition d'un biopolymère	
3. Différentes familles des biopolymères.....	03
4. Définitions de quelques biopolymères.....	04
4.1. Les polysaccharides.....	04
4.2. Les protéines.....	07
4.3. Les polymères d'origine bactérienne.....	08
4.4. Les biopolymères synthétiques.....	09
5. Les propriétés des biopolymères.....	10
5.1. La biodégradabilité.....	10
5.2. La biocompatibilité.....	10
<b>II. propriétés et modification du chitosane.....</b>	<b>11</b>
1. Historique.....	11
2. Extraction du chitosane.....	12
3. Propriétés principales du chitosane.....	13
<b>III. la pollution.....</b>	<b>15</b>
1. définition.....	15
2. classification des polluants.....	15
2.1. Selon le type de polluants.....	15
2.2. Selon l'origine de la pollution.....	16
3. Applications du chitosane.....	17
<b>IV. les polluants.....</b>	<b>18</b>
1. les colorants textiles : définition et structure.....	18
2. Classification des colorants.....	18
3. classification selon la constitution chimique.....	19
4. les colorants et leurs impacts environnementaux.....	21
5. les traitements des eaux polluées.....	22
5.1. La coagulation – floculation.....	23
5.2. Les techniques membranaires .....	23
5.3. L'échange d'ion.....	24
5.4. L'adsorption.....	25
<b>Chapitre II : méthodes de caractérisation</b>	
<b>I. spectrométrie UV-visible.....</b>	<b>26</b>
1. les spectres dans l'UV-visible .....	27
2. l'origine des adsorptions.....	28
3. les groupements chromophores.....	28
<b>II. La spectrométrie IR.....</b>	<b>29</b>
<b>III. La diffraction des rayons X.....</b>	<b>29</b>

1. principe de la méthode.....	31
2. interactions des rayons X avec la matière.....	31
3. adsorption des rayons X dans la matière.....	31
<b>Chapitre III : résultats et discussions</b>	
I. Produits et matériels.....	33
1. les produits utilisés.....	33
2. L'aniline.....	33
3. le colorant.....	33
4. le matériel.....	35
II. les modes opératoires.....	35
a. préparation du support chi/polyaniline.....	35
b. préparations du support chit/PANi/EDA.ECH.GLA.....	35
c. préparations des solutions de colorants.....	35
d. préparation du mélange chit/polyaniline.....	36
III. Résultats et discussions.....	37
1. Mesure par spectrophotomètre UV-visible.....	37
a) effet de la quantité d'adsorbant (masse).....	37
b) effet du temps de contact.....	38
c) effet du pH.....	39
d) effet de la concentration initiale du colorant.....	39
2. caractérisation par le FTIR transformé de Fourier.....	<b>41</b>
3. caractérisation par DRX.....	<b>41</b>
IV. Modélisation des isothermes.....	42
1. Isotherme de Freundlich.....	42
2. Isotherme de Temkin.....	43
3. Isotherme de Langmuir.....	45
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>

## Listes des figures

- Figure 01** : représentation schématique de la chaîne de cellulose
- Figure 02** : représentation schématique de la structure de l'amylose
- Figure 03** : représentation schématique de la structure de l'amylopectine
- Figure 04** : structure chimique du chitosane, cellulose, chitine
- Figure 05** : représentation des enchainements des fonctions amides des protéines
- Figure 06** : structure chimique du PHa, PHb, PHv
- Figure 07** : Synthèse d'acide lactique et de PLA à partir d'amidon
- Figure 08** : Libération contrôlée des principes actifs
- Figure 09** : procédé d'obtention de la chitine
- Figure 10** : la désacétylation enzymatique et chimique de la chitine
- Figure 11** : conséquences de la bioaccumulation après déversement des substances toxiques dans  
Un cours d'eau
- Figure 12** : spectre électromagnétique
- Figure 13** : partie du spectre d'une vapeur d'iode
- Figure 14** : schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan (hkl)
- Figure 15** : différents processus d'interaction photo-matière
- Figure 16** : loi d'absorption
- Figure 17** : structure chimique de l'aniline
- Figure 18** : formule développée du rouge de télon lumière
- Figure 19** : détermination de  $\lambda_{\max}$  du rouge télon lumière
- Figure 20** : courbe d'étalonnage du rouge télon lumière
- Figure 21** : Mécanisme de polymérisation de (a) homopolyanilines (b) la polyaniline substituée  
composite/chitosane
- Figure 22** : Effet du biosorbant sur le rouge télon lumière
- Figure 23** : effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière
- Figure 24** : effet du PH initiale sur l'adsorption du rouge de télon lumière
- Figure 25** : effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption
- Figure 26** : effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption  
(Chit/PANi/EDA/GLA/ECH)
- Figure 27** : spectre IR du chit/polyaniline ; CS-ECH ; CS-EDA ; CS-GLA

**Figure 28** : DRX pour le chit/polyaniline ; CS-GLA ; CS-EDA ; CS-ECH

**Figure 29** : essais des modélisations des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par chit/PANi et chit/PANi/EDA selon le modèle de Freundlich

**Figure 30** : essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par chit/PANi et chit/PANi/EDA selon le modèle de Temkin

**Figure 31** : essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon par chit/PANi et chit/PANi/EDA selon le modèle de Langmuir

## **Liste des tableaux**

**Tab 01** : principaux groupes chromophores et auxochromes, classé par intensité croissante

**Tab 02** : Paramètres de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes D'adsorption du rouge télon lumière par chit/PANi et chit/PANi/ECH, EDA et GLA.

**Tab 03** : Paramètres de Temkin obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption Du rouge télon lumière par chit/PANi/ECH, EDA et GLA

**Tab 04** : Paramètres de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption Du rouge télon lumière par chit/PANi/ECH, EDA et GLA.

# **Introduction Générale**



## Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux polymères sont élaborés à partir du pétrole. Cependant, cette ressource est en diminution progressive et l'on atteindra dans les prochaines décennies un pic pour lequel la demande, tirée à la hausse par le développement des pays émergents, sera supérieure à l'offre, faisant grimper toujours plus haut les cours de l'or noir. En outre, en ce début de siècle, les enjeux sociétaux et environnementaux liés au changement climatique sont très importants. Dans ce contexte, le concept de développement durable est apparu à la fin du XXème siècle.

C'est pourquoi les polymères naturels reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont en abondance, de nature très variée, et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des biopolymères, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des biopolymères plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères.

Il existe une très grande diversité de biopolymères, parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides tels que l'alginate de sodium et le chitosane, issus des produits marins. Ces biopolymères constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, textile, l'agriculture, pharmaceutique, l'électronique, et biomédical.

Toutefois, il existe des limitations pour l'utilisation du chitosane. En effet, Le film du chitosane est sensible à l'humidité, il est également dur et cassant, et du point de vue économique, son prix est relativement élevé malgré sa fabrication à partir de déchets industriels.

Une solution peut consister en la réalisation de mélange de ce biopolymère avec un autre monomère telle l'aniline. En effet la stratégie du mélange de polymère permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées et la plus part du temps plus simple à mettre en œuvre, et moins couteuse que le développement de nouveaux monomère. Le mélange chitosane/aniline forme un support utilisé pour la rétention des colorants, afin de dépolluées les eaux contaminés, en outre certains auteurs ont montré que ce mélange permet

# Introduction générale

---

d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques améliorées. Pour s'approfondir dans le sujet il est nécessaire de conduire une étude systématique et détaillée.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

## **1/Une étude bibliographique, organisée en quatre parties :**

- Le première partie présente des généralités sur les biopolymères : définitions, comment sont-ils classés, les plus utilisés, ainsi que leurs propriétés.
- La deuxième partie traite quelques détails sur le chitosane (extraction, propriétés).
- La troisième partie traite quelque détail sur la pollution.
- La quatrième partie présente quelque généralité sur les colorants.

## **2/méthodes d'analyse et de caractérisations**

- Le deuxième chapitre consiste en la présentation des méthodes d'analyse et de caractérisations telles que le spectrophotomètre UV- visible, la spectroscopie infrarouge, et la diffraction des rayons X.

## **3/Une étude expérimentale, organisée en deux chapitres :**

- La première partie est consacrée aux produits utilisés, méthodes expérimentales de synthèse, et les différentes techniques de Caractérisations employés.
- La seconde partie illustre les résultats obtenus, suivi des interprétations et discussions.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire.

# **Chapitre I :**

## **Synthèse bibliographique**

# Chapitre I: synthèse bibliographique

---

## **I. GENERALITIES SUR LES BIOPOLYMÈRES**

### **1. INTRODUCTION**

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la disparition progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques, le développement des biopolymères qui a subi une forte accélération au cours des dernières années grâce à leurs caractères biodégradable et biocompatible

Les biopolymères sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables. En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés issus de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois les polymères biocompatibles.

La chimie des biopolymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose. Elle appartient à la famille des polysaccharides. Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leurs caractères biocompatibles, biodégradables, biorésorbables et perméables à la vapeur d'eau. Leurs utilisations en substitution aux polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

### **2. DEFINITIONS D'UN BIOPOLYMERE :**

L'UIPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit Les biopolymères comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants, et selon l'ADEME (Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux.

### **3. LES DIFFERENTES FAMILLES DE BIOPOLYMERES :**

Les biopolymères regroupent trois catégories selon le mode de production :

# Chapitre I: synthèse bibliographique

- Les polymères issus directement de la biomasse, cette catégorie comprend les polysaccharides (amidon, chitosane, lignine, cellulose...), les protéines (animales comme le collagène ou la caséine ou végétales telles que le gluten), les biopolymères issus de la biomasse et qui sont présents naturellement dans l'environnement
- Les polymères synthétisés par des micro-organismes ou des bactéries modifiées génétiquement : Ce sont en général des polyesters et ils sont utilisables en l'état. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB), l'hydroxyvalérate (PHV), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane
- Les polymères obtenus par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

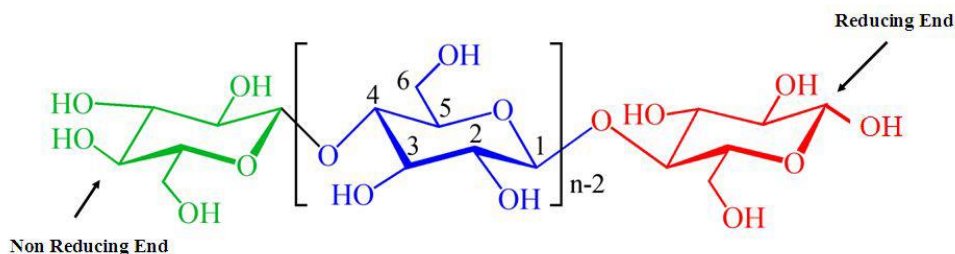
## 4. DÉFINITION DE QUELQUES BIOPOLYMÈRES

### 4.1. Les polysaccharides:

Constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules végétales, animales, et microbiennes. Parmi les plus connus, nous citons la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane :

#### -La cellulose :

Représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales et c'est l'élément constitutif majeur du bois, elle représente également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie [1]. La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, lié selon une liaison glycosidique  $\beta$ , (1 $\rightarrow$ 4) (Figure I.01). La masse molaire de la chaîne de cellulose varie de 50000 à  $2,5 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 01** : Structure moléculaire de la cellulose

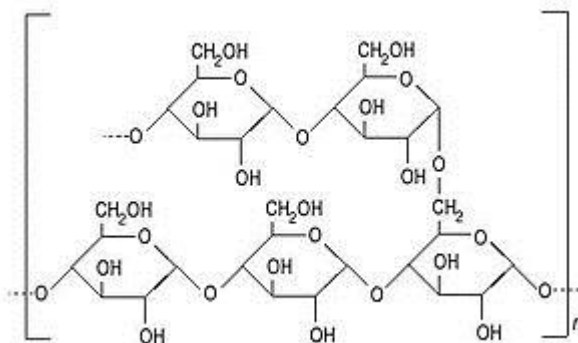
## Chapitre I: synthèse bibliographique

A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose native est fortement cristalline et insoluble dans l'eau. Afin d'améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être étherifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres pour aboutir à certains dérivés cellulosiques comme carboxyméthyl cellulose (CMC), hydroxypropyl cellulose (HPC), hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC). La cellulose est très utilisée pour la formation de films flexibles et transparents, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. Nous citons par exemple la cellophane qui domine le marché des emballages transparents. Elle est constituée de cellulose régénérée, obtenue par extrusion d'une dispersion visqueuse alcaline de xanthate de cellulose dans un bain acide. Le film est obtenu après traitement avec un agent plastifiant (glycérol) et séchage.

### -L'amidon :

C'est le composé glucidique bio-synthétisé et la principale source d'énergie pour l'homme et pour la vie animale. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales (30-80% de la matière sèche), les légumineuses (25-50% de la matière sèche) et les tubercules (60-90% de la matière sèche). Son faible prix fait de l'amidon un matériau économiquement intéressant.

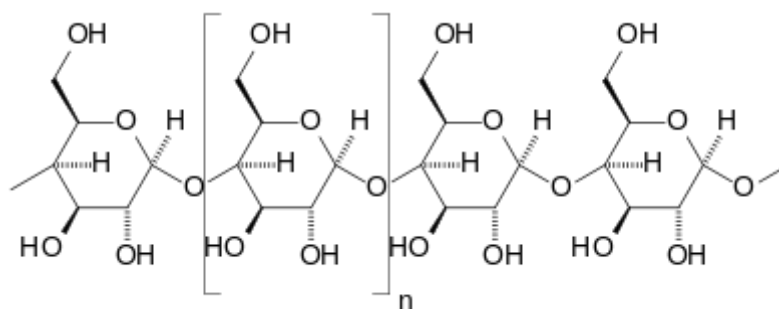
L'amidon est un mélange d'amylose, unités glucose unies par des liaisons  $\alpha$ , (1 $\rightarrow$ 4), linéaire et souvent en configuration hélicoïdale (Figure 02) et d'amylopectine très ramifiée. L'amylopectine contient une partie linéaire formée d'unités glucose liées en  $\alpha$ , (1 $\rightarrow$ 4), mais également des ramifications faisant intervenir des liaisons  $\alpha$ , (1 $\rightarrow$ 6) toutes les 25 unités.



**Figure 02 :** Structure de l'amylopectine

## Chapitre I: synthèse bibliographique

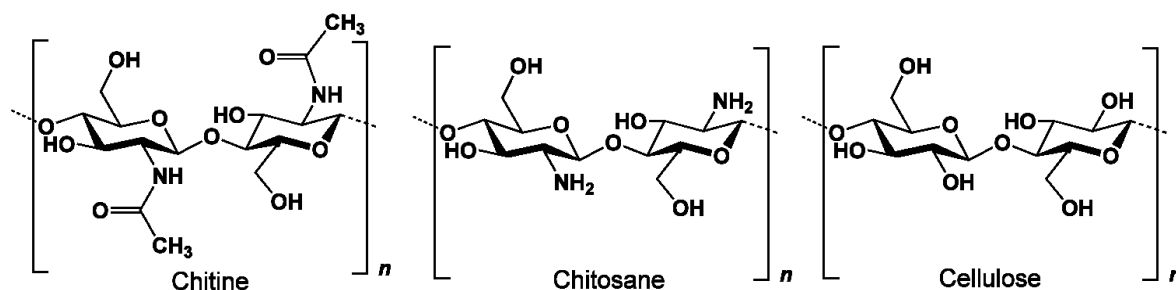
L'amylose est hydrosoluble dans l'eau bouillante alors que l'amylopectine ne l'est pas. La principale propriété lorsque l'amidon est conditionné sous forme de film est sa faible perméabilité et sa dégradation aisée en présence de micro-organismes [2]. Un traitement chimique permet de rendre l'amidon résistant au cisaillement thermomécanique, car la stabilité de ce polymère sous contrainte n'est pas très élevée. A partir de 150°C, les liaisons glucosyle commencent à se rompre et à environ 250°C, les grains d'amidon collapsent endothermiquement. A faible température, un phénomène connu sous le nom de rétrogradation est observé pouvant conduire à la précipitation sous 10°C. Ce sont ces dernières caractéristiques qui sont utilisées pour la fabrication de films.



**Figure 03:** Structure de l'amylose

### -Le chitosane :

C'est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy-β-D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy-β-D-glucopyranose liés en β (1-4), C'est un polysaccharide tel la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N- désacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes [2]. La Figure 04 représente les motifs de la cellulose, de la chitine et du chitosane. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C2 ; hydroxyle pour la cellulose, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane .

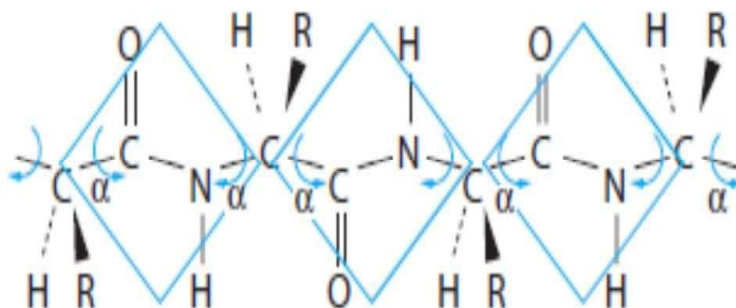


**Figure 04 :** Structure chimique du chitosane, cellulose, chitine

# Chapitre I: synthèse bibliographique

## 4.2. Les protéines

Sont les constituants de la matière vivante animale, muscle, peau, cheveux, etc. Elles participent aussi aux différents processus de la vie : transport de l'oxygène respiratoire, déterminisme génétique, système de défense immunologique. Ce sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique qui résulte de la formation d'une fonction amide entre la fonction acide d'un premier acide aminé et la fonction amine d'un deuxième (figure 05). Ici, le motif n'est pas répété selon une courte période, mais on observe des suites variées d'acides différents. Même limité à 20, le nombre de combinaisons est important car le nombre d'acides qui constituent la protéine est lui-même considérable entraînant une grande variété de protéines existantes.



**Figure 05 :** Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines

Les protéines telles que la caséine du lait ou encore le gluten de blé sont très utilisées en tant que biopolymères [1]. Ces protéines interviennent ainsi dans la formulation d'adhésifs ou de peintures et sont à la base de matériaux (rigides ou souples) présentant des propriétés barrières à l'oxygène et au gaz carbonique non négligeables mais très perméables à l'humidité. Ainsi la caséine, qui se transforme aisément en film a été utilisée pour la fabrication de films transparents, flexibles, inodores et incolores. La gélatine est également à la base de nombreux films dont l'utilisation principale est la fabrication de tablettes et de capsules pour l'industrie pharmaceutique. L'inconvénient majeur de l'utilisation des protéines comme matériaux biopolymères réside dans le prix de revient élevé des matériaux résultants.



# Chapitre I: synthèse bibliographique

## 4.3. Les biopolymères d'origine bactérienne :

les polyesters naturels tels que les poly (3-hydroxyalcanoate) , produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Les poly (3-hydroxyalcanoate)s, ou PHAs, sont des polyesters aliphatiques produits par des bactéries après fermentation de matières premières naturelles et accumulés sous forme d'inclusions intracytoplasmiques. En fonction de la souche bactérienne et de la nature du substrat utilisé lors de la fermentation, des polyesters de différentes compositions peuvent être obtenus. Cette différence de composition réside dans la longueur de leurs chaînes latérales. La composition des PHAs est directement liée à leurs propriétés physico-chimiques, les PHA-scl étant cristallins, rigides et cassants alors que les PHA-mcl, peu cristallins, présentent un caractère élastomère. Outre leur origine biologique, la biodégradabilité et la biocompatibilité de ces polymères les rendent particulièrement attrayants. Au-delà des possibilités d'applications industrielles en tant que matériaux biodégradables, les PHA sont des polymères spécialement prometteurs pour des applications dans le domaine biomédical. Par ailleurs, il a également été montré que le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) permettait l'encapsulation de principes actifs. Le PHB est hautement cristallin ( $T_f = 180\text{ °C}$  et  $T_g = 5\text{ °C}$ ). Il ressemble au polypropylène en ce qui concerne les températures de fusion mais l'inconvénient majeur de son utilisation est son allongement à la rupture de 8 % très inférieur à l'allongement à la rupture du PP qui est de 400%. Ce biopolymère donne donc des films très cassants et c'est la raison pour laquelle on le trouve souvent en copolymère avec le motif de répétition du polyester tel que le poly (3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV). [5]

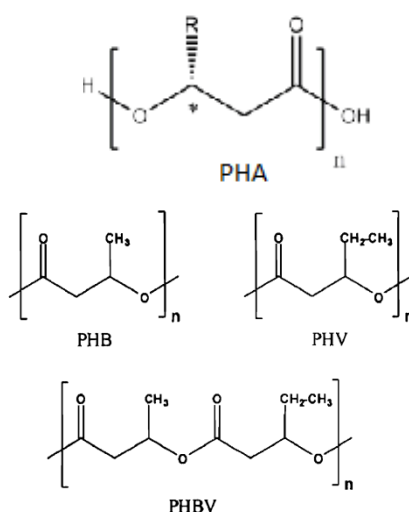


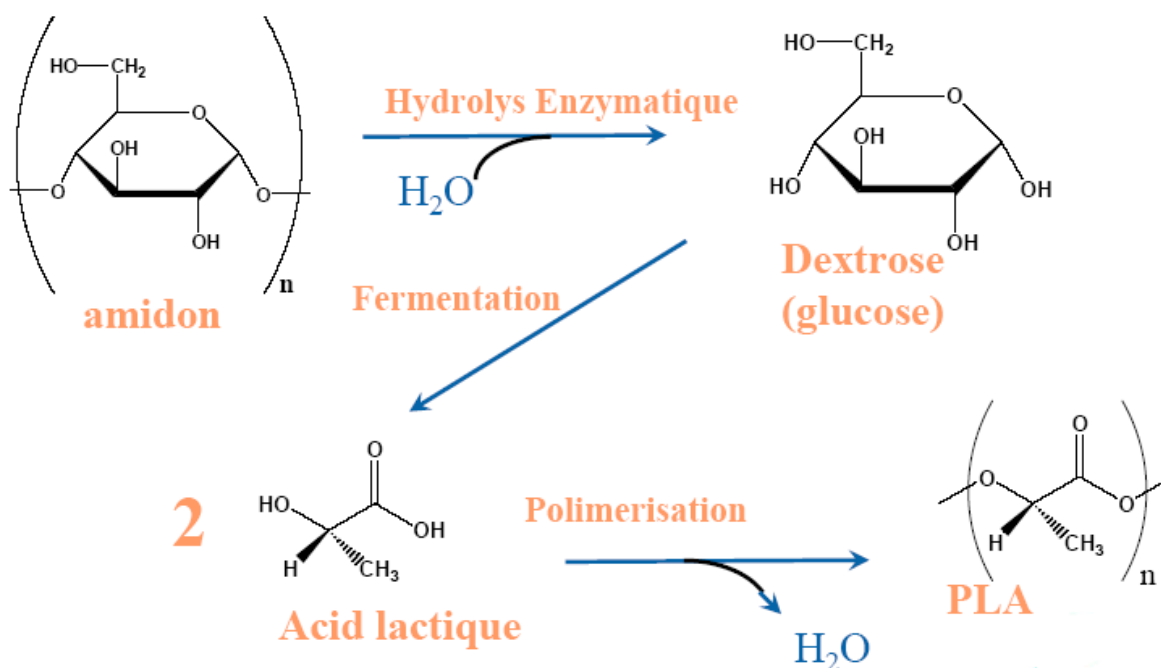
Figure 06 : Structure chimique du PHA ; PHB et PHV

## Chapitre I: synthèse bibliographique

Ces biopolyesters comprenant des substituants alkyles plus ou moins longs sont le plus souvent produits sous forme de copolymères faiblement cristallins. Les polyesters naturels à longues chaînes alkyle sont utilisés comme élastomères thermoplastiques. Ces biopolymères ont une excellente résistance tout en étant intrinsèquement biodégradables.

### 4.4. Les biopolymères synthétiques :

Ils sont obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimiosynthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels tel que l'amidon, le plus connu est le PLA (Acide Poly Lactique).



**Figure 07 :** Synthèse d'acide lactique et de PLA à partir d'amidon

Deux voies d'obtention du PLA peuvent être répertoriées [6] : La polycondensation de l'acide lactique ou la polymérisation d'ouverture de cycle du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique.

Les biopolymères peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. C'est le cas, par exemple, du produit RESOMER, qui est un copolymère des dimères lactide (issu du PLA) et glycolide (issu de l'acide glycolique).

Grâce à sa biocompatibilité, le PLA trouve de multiples applications dans le biomédical (Freier *et al.* 2002) telles que les fils de sutures bioabsorbables et les implants.

## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

Le PLA présente des propriétés applicatives diverses tels qu'une bonne rigidité, de bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance, de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes, un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer, des propriétés de barrière aux gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.

### **5. LES PROPRIETES DES BIOPOLYMERES :**

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, gants artificiels...). Ils sont biocompatibles, biodégradables et biorésorbables.

#### **5.1. La biodégradabilité :**

Le terme biodégradable a d'abord été employé à tort, dans les années 1980, pour des matériaux plastiques issus de la pétrochimie rendus fragmentables par ajout d'un additif peroxydant (photodégradable) ou d'une charge biodégradable comme l'amidon (fragment biodégradable), dans le but de résoudre le problème des déchets engendrés par les matières plastiques et de leur pollution.

A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservés aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de  $CO_2$  et d' $H_2O$  en présence d'oxygène (ou à la formation de  $CH_4$ ,  $CO_2$  et d' $H_2O$  en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse [7])

#### **5.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité :**

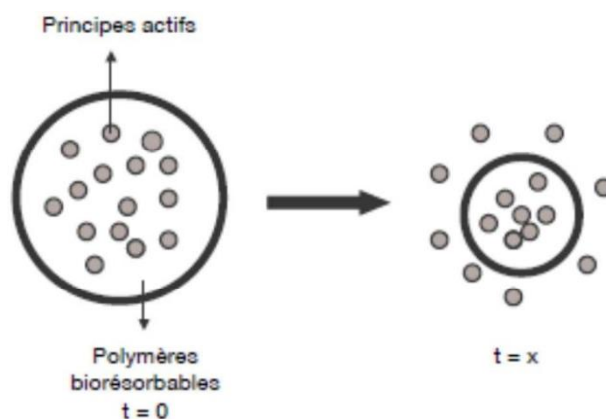
Un matériau biocompatible est un matériau capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle.

## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. En pharmacologie, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important comme illustrée à la figure 08.



**Figure 08 :** libération contrôlée des principes actifs

## II. PROPRIETES ET MODIFICATION DU CHITOSANE

### 1. 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, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [6].

# Chapitre I: synthèse bibliographique

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 [9].

## 2. Extraction du chitosane

La production commerciale de chitosane utilise la chitine provenant des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes [10, 11].

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de complexe chitine-protéines- minéraux (principalement du carbonate de calcium).

Elle est extraite en trois étapes :

- ✓ Déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux
  - ✓ déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines
  - ✓ Décoloration (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments
- Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires [12].

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane, La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la Chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [13].

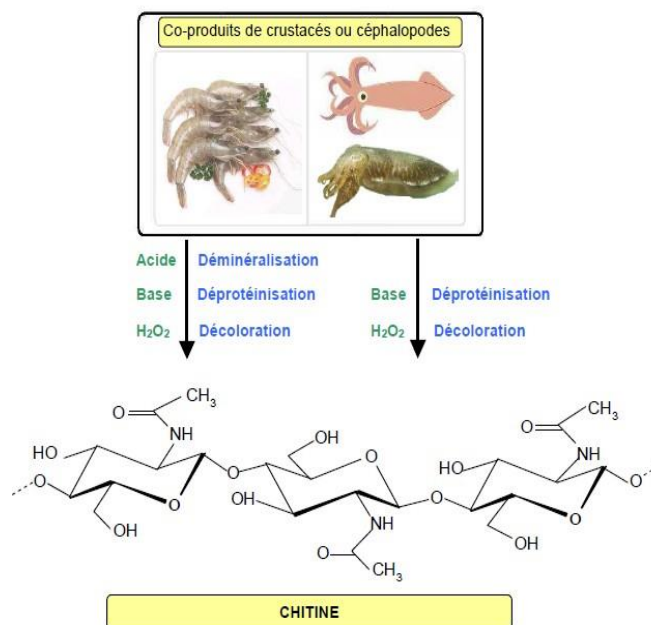
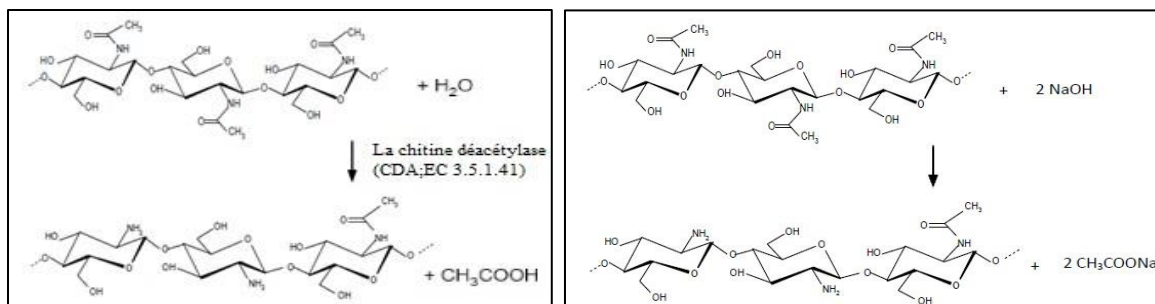


Figure 09 : Procédé d'obtention de la chitine

# Chapitre I: synthèse bibliographique

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- voie chimique : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou  $[\text{NH}_2 - \text{NH}_2]$ ) [14].
- voie enzymatique : avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine [15].



**Figure 10 :** La désacétylation enzymatique et chimique de la chitine

### 3. Propriétés Principales du chitosane :

Les propriétés du chitosane sont dépendantes principalement de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides) et du degré de désacétylation (DDA) défini comme le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-gluco-pyranose de la chitine de départ qui sont, après désacétylation, des unités 2-amino-2-déoxy-gluco-pyranose. Le DDA varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane.

En effet, le chitosane se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :



Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi, lorsque le DDA est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un DDA supérieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble. De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépendent du pH et du DDA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante.

## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DDA sur la viscosité du chitosane en solution [16,17]

Les chaînes macromoléculaires du chitosane sont caractérisées par leur masse moléculaire et leur degré d'acétylation. La troisième caractéristique importante porte sur la cristallinité du polymère (le chitosane est une substance semi-cristalline). D'un point de vue chimique, sa structure est similaire à celle de la cellulose. Par contre, la présence d'une fonction amine primaire de pKa proche de 6,3 (le pKa est fonction du DA) en position 2 du noyau glucopyranose confère au chitosane des propriétés chimiques et physico-chimiques qui en font un polymère possédant un ensemble de propriétés remarquables. Le chitosane est à la fois une macromolécule polyaminée et polyhydroxylée qui devient un polyélectrolyte lorsque le groupement aminé est protoné (il se solubilise en milieu acide). Il possède alors un fort potentiel en raison de son caractère polycationique qui le distingue des autres polymères naturels qui sont en général anioniques [18, 19,20]. Ce biopolymère présente également des propriétés biologiques variées.

Les propriétés intrinsèques du chitosane influent sur sa solubilité en milieu aqueux, son hydratation, sa structure tridimensionnelle, sa viscosité, son aptitude à participer dans des interactions ioniques, sa capacité à lier des molécules organiques et des sels de métaux lourds et autres, et sa facilité à subir des modifications chimiques qui permettent de créer une multitude de dérivés aux propriétés physico-chimiques et biologiques variées [21].

Le chitosane a une structure semi rigide, C'est un matériau brut non poreux, Parmi c'est propriétés biologique le chitosane est un matériau non toxique de substance biocompatible et biorésorbable. C'est un polymère cationique à forte densité de charge, Il a la propriété de rétention d'eau et la propriété d'adhésion.

Toutefois, il existe des limitations pour l'utilisation du chitosane. En effet, le film du chitosane est sensible à l'humidité, il est également dur et cassant, Une solution peut consister en la réalisation de mélanges de deux polymères. En effet, la stratégie du mélange de polymères permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées et est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères.

Afin d'améliorer ces propriétés, le chitosane peut être modifié avec différents composé tels que : l'aniline, la bentonite, Epichlorhydrine, ethylènediamine, et glutaraldéhyde etc. Il peut être utilisé sous formes de bille, membrane ou de réseau

# Chapitre I: synthèse bibliographique

---

## III. LA POLLUTION

### 1. Définition

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.).

Le dictionnaire Larousse définit La pollution comme une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels (à l'exemple des ordures ménagères). Et selon le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement, La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature. La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

### 2. Classification des polluants :

Les polluants peuvent être classés selon :

- Type de polluant
- L'origine de la pollution

#### 2.1. Selon le type du polluant :

On peut classer la pollution en trois catégories :

- ❖ Pollution physique : On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).



## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

- ❖ Pollution chimique : Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables comme les colorants textiles, les détergents, les pesticides, etc).
- ❖ Pollution biologique : Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).[22.23].

### 2.2.Selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories

- Pollution domestique : elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

- Pollution urbaine : Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

- Pollution agricole : L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates. Utilisation des engrais en agriculture : La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment. Utilisation des pesticides en agriculture : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) [24]. Par ailleurs, les pesticides ne sont pas biodégradables.

## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

• Pollution industrielle : le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [25]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte. [25]

### 3. Applications du chitosane :

Le chitosane peut être utilisé dans différents domaines :

• Dans le domaine médical, le chitosane peut être utilisé dans diverses spécialités en chirurgie (pansement, bandages, fils de suture .....), en ophtalmologie (comme lentille de contact, liquide ophtalmique .....) et en dentisterie (comme gel dentaire, implants dentaire..

• Par ailleurs dans le domaine agroalimentaire, il est utilisé dans l'emballage grâce à sa biodégradabilité, en agriculture il est utilisé pour le traitement des sols, films biodégradable (protection des récoltes, des feuillages.).

• Le chitosane est trop demandé dans les produits cosmétiques, il est utilisé dans les lotions les shampoings produits de rinçage déodorants laques filtres solaire vernis à ongle.

Le chitosane a de nombreuses applications, il peut être utilisé dans d'autre domaine (chimie, textile, papeterie, photographie, acoustique ...). [14, 15,28].

Ainsi dans le domaine de l'environnement le chitosane peut être utilisé comme agent coagulant et floculant efficace dans le traitement des eaux usées industrielles (production de volailles, d'œufs, de fromage, de viande, de gâteaux aux fruits, de fruits de mer, etc.). Des réductions de 70 à 98 % de la teneur en MES et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour ces eaux usées. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels les sels métalliques d'aluminium ou de fer. Le procédé de coagulation-floculation par ajout de chitosane est actuellement utilisé dans la moitié des cas de traitement d'eaux usées au Japon, et selon une proportion variable dans certains autres pays asiatiques. Cependant, en Amérique du Nord, son utilisation est quasi inexistante.

Le grand intérêt à utiliser ce composé d'origine biologique comme agent floculant provient également du fait qu'il est biodégradable et pratiquement non-toxique. Cette non toxicité a permis d'étendre ces usages à l'industrie chimique, biomédicale, pharmaceutique et agroalimentaire.

## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux : Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag, avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition. Plusieurs technologies exploitent ainsi ces propriétés afin de décontaminer les eaux usées, notamment les membranes en gel, l'ultrafiltration avec complexe métal-chitosane, [29].

### III. les polluants

Un polluant désigne un agent physique, chimique ou biologique qui provoque une gêne ou une nuisance dans le milieu liquide ou gazeux, telle les colorants (le vert de malachite ; le bleu de télon etc.).

#### 1. Les colorants textiles : définitions et structures

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre, cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils ont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [30].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [31], [32].

#### 2. Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés.

# Chapitre I: synthèse bibliographique

---

En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

**Tableau 01** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

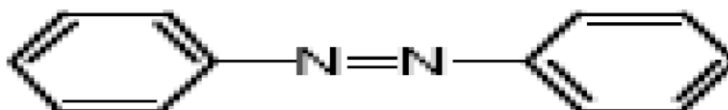
Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [33].

### 3. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [34]

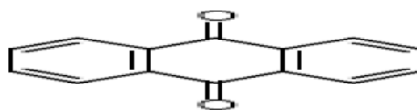
#### a. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



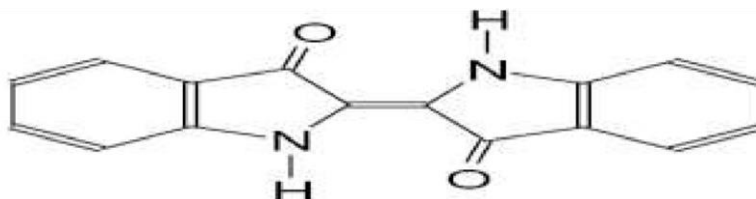
### b. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



### c. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



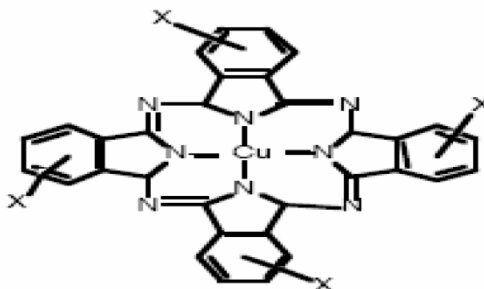
### d. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



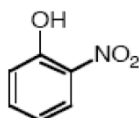
### e. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



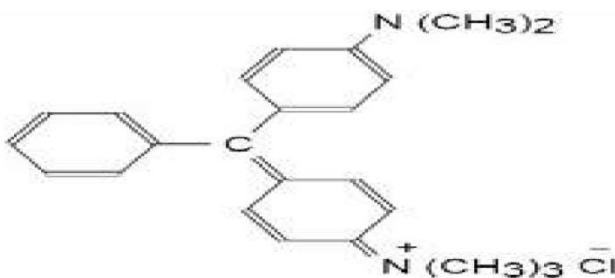
### f. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



### g. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

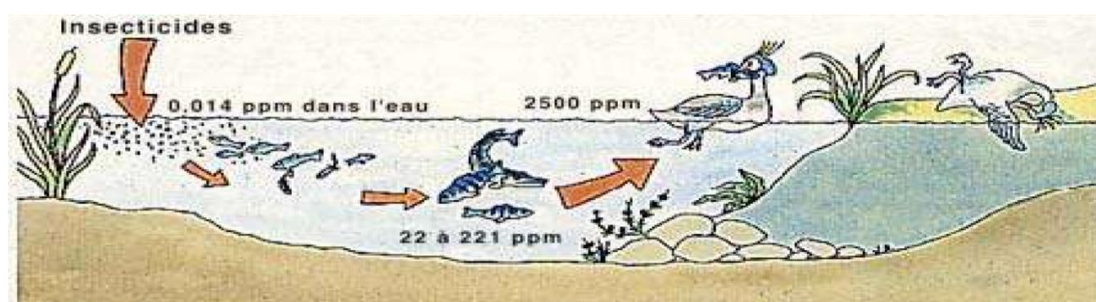


## 4. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg l<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [35].

## Chapitre I: synthèse bibliographique

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides figure 11). [36].



**Figure 11 :** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances Toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

### 5. les traitements des eaux polluées :

Les eaux polluées peuvent être traitées par différentes méthodes telles :

#### 5.1. La coagulation-floculation :

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires.

Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage.



## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

Ensuite un flocculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floes lors du traitement de filtration [37].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agit des ions métalliques ou des colorants [38]. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

### **5.2. Les techniques membranaires :**

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

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

- l'hémodialyse qui désigne l'élimination de la substance toxique du sang à l'aide d'une membrane
- l'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres. Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ 50 nanomètre) supportée par une couche plus épaisse (>100 nanomètre). La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter

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



## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

-la membrane. Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système [39].

### **5.3.L'échange d'ions**

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [40]. L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [41].

### **5.4.L'adsorption**

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [42]. Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés : l'adsorption et la précipitation hétérogène.

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

Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique. L'adsorption non spécifique résulte des forces électrostatiques entre atomes portant des charges de signe différent.

L'énergie de liaison est alors relativement faible. La matrice du solide, globalement chargée négativement, attire les cations en solution. Ce sont les minéraux argileux et la matière organique, souvent former des complexes, qui participent le plus à la charge négative du solide [43].

## Chapitre I: synthèse bibliographique

---

La présence des charges de surface peut provenir soit de substitutions iso morphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH. L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption [44], peut être subdivisée en deux phénomènes : la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

### ➤ Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/M \quad (2)$$

Avec

Q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g-1)

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg.L-1)

$C_e$  : Concentrations à l'équilibre du colorant (mg.L-1)

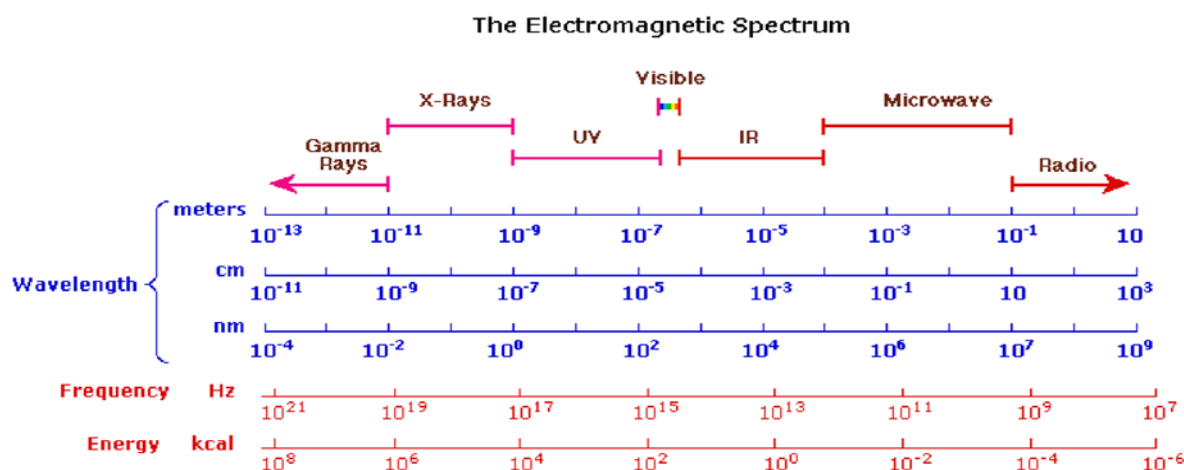
V : volume de l'adsorbat (L)

# **Chapitre II :**

## **Méthodes d'analyse et de caractérisation**

### I. Spectrométrie UV-Visible

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm ; Fig. 1). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents. [45]



**Figure 12** : Le spectre électromagnétique

L'énergie totale d'une molécule est la somme d'une énergie électronique notée  $E_{elec}$ , caractéristique des orbitales moléculaires construites à partir des orbitales atomiques des atomes qui constituent la molécule, d'une énergie de vibration notée  $E_{vib}$  et d'une énergie de rotation notée  $E_{rot}$ .

L'énergie de vibration correspond au déplacement des noyaux d'une molécule les uns par rapport aux autres (vibration autour de la distance d'équilibre). Elle est quantifiée ; sachant qu'une liaison dont la fréquence de vibration est  $\nu$  ne peut absorber une radiation qu'à la condition que celle-ci ait cette fréquence, l'énergie de la liaison en question ne s'accroîtra que de  $h\nu$ , énergie d'un photon. La théorie quantique précise les conditions de transition (règles de sélection). L'expression simplifiée donnant les valeurs possibles de  $E_{vib}$  s'écrit :

## Chapitre II: méthodes d'analyse et de caractérisation

$$E = h \nu \cdot (V + 1/2) \quad (3)$$

Avec  $V = 0, 1, 2 \dots$  nombre quantique de vibration.  $V$ , en absorption, ne peut varier que d'une unité ce qui donne  $\Delta E_{\text{vib}} = h \nu$ . A température ordinaire, les molécules sont dans l'état fondamental  $V = 0$  soit  $E_{\text{vib}} = 1/2 h \nu$ . C'est la vibration de point zéro. Les différents niveaux de vibration sont équidistants.

L'énergie de rotation est attribuée aux mouvements de rotation de la molécule autour de directions internucléaires privilégiées. Elle est également quantifiée et a pour expression simplifiée :

$$E = J \cdot (J+1) \cdot h^2 \times 1 / 2I \text{ (molécule diatomique)} \quad (4)$$

Où  $J$  est le nombre quantique de rotation qui peut prendre toutes les valeurs entières 0, 1, 2... Et  $I$  le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe considéré. La distance entre niveaux voisins croît avec  $J$ . Le nombre quantique de vibration ne peut varier que d'une unité au cours d'une transition :

$$\Delta J = \pm 1 \quad (5)$$

### 1. Les spectres dans l'UV / visible

Les spectres dans l'UV / visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée  $T$ , est donnée par :

$$T = I/I_0 \quad (6)$$

Où  $I_0$  est l'intensité incidente et  $I$ , l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T \quad (7)$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert que nous verrons plus loin. Plus un composé absorbant, plus la Transmittance est faible et plus l'absorbance n'est élevée.

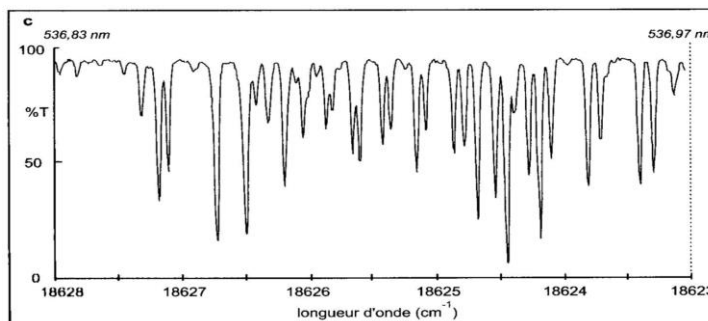


Figure 13. Partie du spectre d'une vapeur d'iode

### 2. Origine des absorptions

## Chapitre II: méthodes d'analyse et de caractérisation

---

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation ; au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure. Nous allons dans un premier temps ne considérer que les composés de la chimie organique. Seules les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques s et p sont à prendre en compte.

Les transitions observées en chimie organiques. Examinons les différentes transitions possibles sont :

- Transitions  $\sigma$ -  $\sigma^*$

Les OM sont des orbitales très stables. La différence d'énergie entre les OM et  $\sigma^*$  est relativement élevée. La transition  $\sigma$ -  $\sigma^*$  est située dans le lointain UV vers 130 nm (éthane 135 nm). Ainsi, les hydrocarbures saturés qui ne renferment que les OM de ce type tels l'hexane ou le cyclohexane sont pratiquement transparents dès le proche UV.

- Transitions n -  $\sigma^*$

Les composés constitués d'un ou plusieurs atomes (O, N S, Cl) porteurs de doublets électroniques libres (lone pairs ; niveaux n) présentent ce type de transitions.

Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions  $\sigma$  -  $\sigma^*$ . Elles correspondent à des longueurs d'onde comprises entre 150 et 250 nm.

- Transitions  $\pi$  -  $\pi^*$

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à plus de 10 000  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  [46]

### 3. Les groupements chromophores

Les groupements chromophores des composés organiques sont, à la ressemblance des fonctions, des groupements d'atomes responsables d'absorption caractéristiques lorsqu'ils sont isolés (séparés par au moins deux liaisons simples).

Ils n'interagissent alors pas les uns sur les autres et on observe la superposition des effets de chaque groupe. Dans le cas où les groupes chromophores sont plus proches les uns des

## Chapitre II: méthodes d'analyse et de caractérisation

---

Autres et interagissent (on parle alors de systèmes conjugués de chromophores), les bandes d'absorption sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) et les absorptions sont plus intenses (effet hyperchrome). A ces déplacements s'ajoutent ceux qui sont dus aux interactions avec le solvant liés à la polarité de ce dernier.

Tous ces effets font qu'il est très difficile de tirer des informations concernant la structure d'une molécule ou même des informations sur la présence de certains groupements. La spectrométrie UV / Visible est principalement un outil d'analyse quantitative de substances dont le spectre est connu.

### II. la spectrométrie infrarouge (IR)

Les techniques de spectroscopie Infra-Rouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. [47]

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

-proche infrarouge :  $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ mm}$  (ou  $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$ ).

-moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ mm}$  (ou  $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ ).

-lointain infrarouge :  $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ mm}$  (ou  $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge de marque : AGILENT de référence : CARY 640

### III. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire

## Chapitre II: méthodes d'analyse et de caractérisation

---

Un Arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (*hkl*) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Au début de son introduction (années 1910), la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux. [48]

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes

Les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées.

On citera:

- ✓ La détermination de la macro contrainte et micro contraintes résiduelles
- ✓ La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle,
- ✓ L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en *incidence rasante*).

Le diffractomètre de poudres, compte parmi les appareils les plus utilisés actuellement dans le monde industriel et de la recherche, à cause de sa simplicité et de sa généralité d'emploi. Par contre, le diffractomètre pour monocristaux qui permet l'étude des structures des cristaux est surtout utilisée dans les instituts de cristallographie de chimie et de biologie. Actuellement on assiste à l'utilisation de synchrotrons dont la technique est basée sur le principe de l'émission d'un rayonnement par des particules chargées accélérées à des vitesses proches de celle de la lumière. Cette technique permet d'étudier les couches minces et très récemment les matériaux amorphes.

### 1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (*hkl*) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode  $\theta / 2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support.



## Chapitre II: méthodes d'analyse et de caractérisation

Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

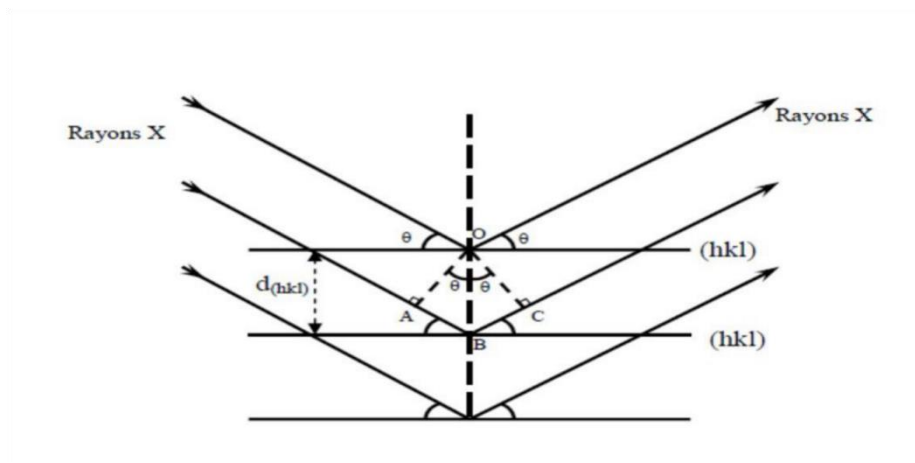
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (8)$$

$d_{hkl}$  : distance entre 2 plans d'indice de Miller  $hkl$  en Å.

$\theta$  : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident ET le réseau de plan).

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

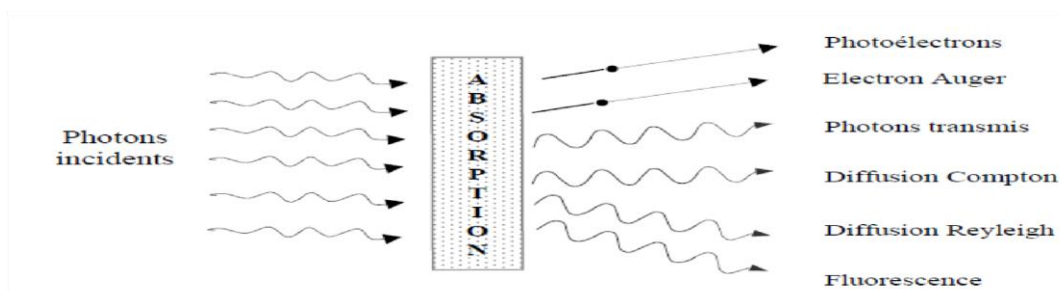
$n$  : l'ordre de la diffraction



**Figure 14** : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),  $\theta$  angle de Bragg.

### 2. Interaction des rayons X avec la matière

Les différents processus d'interaction des photons X avec la matière sont résumés sur le schéma suivant



**Figure 15** : Différents processus d'interaction photons – matière

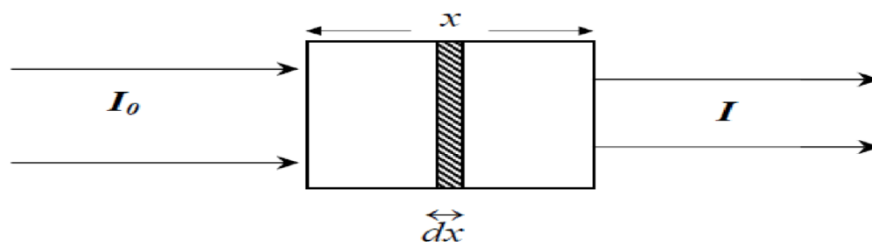
### 3. Absorption des rayons X dans la matière : Loi macroscopique

L'absorption des rayons X dans la matière se traduit par la diminution de l'intensité du faisceau traversant un écran. Les photons disparus du faisceau transmis sont soit, déviés par diffusion (effet Compton, diffusion de Reileigh,...) soit absorbé complètement par interaction photo-électrique avec les atomes.

## Chapitre II: méthodes d'analyse et de caractérisation

---

C'est ce dernier phénomène qui constitue l'absorption vraie du rayonnement X. [49]



**Figure 16 :** Loi d'absorption

Pour un faisceau incident parallèle de rayons  $x$  monochromatique d'énergie  $E_0$  et d'intensité  $I_0$  (fig. 8), pénétrant sous incidence normale un matériau d'épaisseur  $x$  ( $x$  en  $cm$ ) et de densité  $\rho$  ( $g/cm^3$ ), le rayonnement transmis est absorbé suivant une loi exponentielle dite de Lambert.

L'intensité transmise  $I$  est donnée par la relation :

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\rho \mu_{\rho} x} \quad (9)$$

Avec :

$\mu$  : coefficient d'absorption linéaire ( $cm^{-1}$ )

$\mu_{\rho} = (\mu / \rho)$  : coefficient d'absorption massique ( $cm^2 \cdot g^{-1}$ ).

Les analyses des poudres simples ont été effectuées en utilisant un XD3 de SHIMASZU

Un diffractomètre équipé d'un détecteur dans un mode de balayage continu sur 2  $\theta$  range 10-92°, avec une vitesse de balayage de 0,04°/S.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

## Chapitre III: résultats et discussions

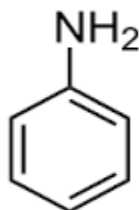
### I. Produits et matériels

#### 1. les produits utilisés :

Les produits qui sont utilisés pour l'étude de la partie expérimentale sont : Le chitosane commercial fourni par Sigma-Aldrich comme support naturel pour l'adsorption des colorants ; l'aniline ; épichlorhydrine, éthylènediamine, et glutaraldéhyde, L'acide acétique, l'acide chlorhydrique concentré, et le persulfate d'ammonium sont fournis par Sigma-Aldrich. Le colorant étudié dans ce travail est le rouge télon lumière.

#### 2. l'aniline :

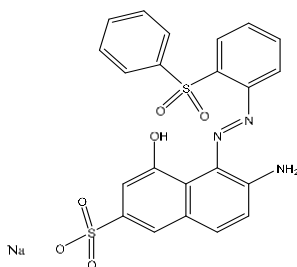
L'aniline est un composé organique renferment une fonction amine primaire, elle a pour formule ( $C_6H_5NH_2$ ).c'est un liquide incolore , brunissant sous l'action de l'air et de la lumière , peu soluble dans l'eau , elle a une masse spécifique de  $1,024 \text{ g/cm}^3$  , elle bout à  $184.1^\circ\text{C}$  c'est un produit assez toxique



**Figure 17** : structure chimique de l'aniline

#### 3. le colorant

Nous nous sommes intéressés à éliminer : le rouge télon lumière. Ce dernier est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants soluble dans l'eau et destiné à la teinture des textiles. Sa formule moléculaire est de  $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$ ,sa masse moléculaire est  $505,4 \text{ g/l}$ , sa solubilité dans l'eau :  $20,00 \text{ g/l}$  à  $20^\circ\text{C}$ , son nom chimique est le suivant : sel acide 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium.



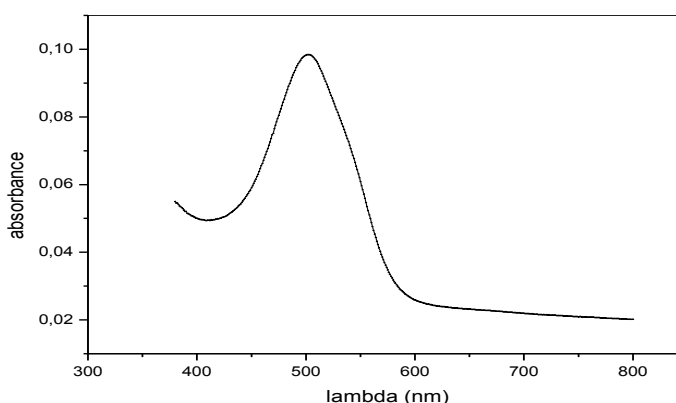
**Figure 18** : formule développée du rouge télon lumière.

## Chapitre III: résultats et discussions

---

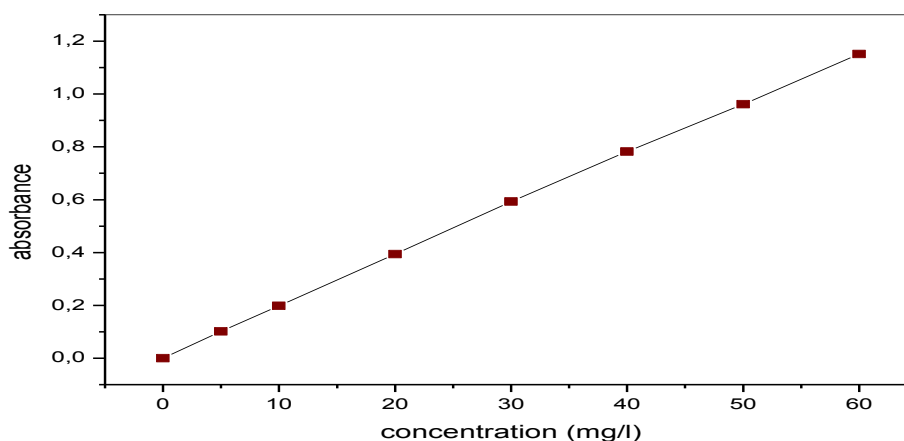
La première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de ce colorant c'est-à-dire la détermination de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Pour déterminer  $\lambda_{\max}$  du colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, les résultats obtenus sont représentés sur la figure 19.



**Figure 19** : Détermination de  $\lambda_{\max}$  du rouge télon lumière

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). ( $\lambda_{\max}=500\text{nm}$ )



**Figure 20** : courbe d'étalonnage du rouge de télon lumière

## Chapitre III: résultats et discussions

---

### 4. le matériel

Le matériel utilisé dans ce travail est :

- Un pH mètre dont l'utilité est nécessaire du fait que le caractère acido basique est un facteur déterminant dans la fixation des colorants sur le dépolluants.
- Un agitateur qui permet l'homogénéisation des solutions.
- une centrifugeuse qui permet la séparation des deux phases (solide et liquide).

### II. les modes opératoires :

#### a) préparation du support chitosane / polyaniline :

Pour préparer le support chitosane / polyaniline, on dissout 2g de chitosane dans 80ml d'acide acétique 2% (sol1), ensuite on prépare la solution d'aniline on dissous 1.9ml d'aniline dans 80ml d'HCL 1M (sol2), puis on prépare la solution oxydante on dissous 8.8g de persulfate d'ammonium (qui est l'oxydant) dans 80ml d'HCL 1M. On mélange la solution de chitosane (sol1) + la solution d'aniline (sol2) et on met le tout sous agitation pendant 1h, on rajoute la solution oxydante (sol3) , agitation 6h puis on fait une séparation à l'aide d'une centrifugeuse, lavage avec eau +méthanol plusieurs fois et en dernier lieu on fait un séchage du précipité à 60° pendant 24h , broyage et on obtient notre support chitosane / polyaniline (la masse final du support =2.75g) .

#### b) préparation des composites chitosane-ECH-polyaniline, chitosane-GLA-polyaniline, chitosane-EDA-polyaniline

Pour préparer le composite chitosane-GLA-polyaniline nous avons pris 1 g de chitosane poudre est dissous dans 40 ml d'une solution d'acide acétique 2 % (v/v) et laisser agiter pendant 24 h, ensuite 2.5% de glutaraldéhyde est ajouté à la solution avec un rapport glutaraldéhyde-chitosane est égale à 5 ml/ g chitosane, le mélange est maintenu à 4 °C pendant 24 h. Le mélange est lavé à l'eau distillée est transféré dans un bécher.

0.02 Mole d'aniline est solubilisé dans 20 ml HCL 0.5M sous agitation magnétique moyenne et continue pour homogénéiser la solution ensuite il a été ajouté à la solution est laissé agiter pendant 2 h. 0.04M de de persulfate d'ammonium est ajouté au mélange ensuite il est maintenu à 4 °C pendant 12 h. après réticulation le mélange est neutralisé par le NaOH 5%. Le produit obtenu est filtré puis lavé à l'eau distillée plusieurs fois et de méthanol. Après filtration, le composite obtenu est stocké dans des boites pétrie et laissé sécher à l'étuve à 50°C pendant 48 h. finalement finalement le matériau est broyé finement à l'aide d'un mortier on obtient un composite chitosane-GLA-polyaniline

## Chapitre III: résultats et discussions

D'une manière similaire, on adopte le même mode opératoire pour préparer les composites suivants :

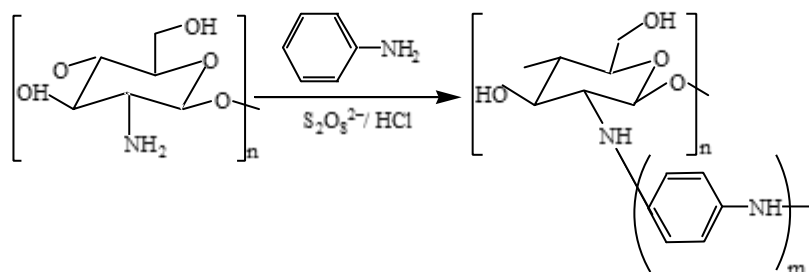
- composite de chitosane-ECH-polyaniline
- composite de chitosane-EDA-polyaniline

### c) préparation des solutions de colorant

Nous avons préparés une solution mère dont la concentration est de 250 mg/l. On prend 250mg du colorant rouge télon lumière et on la dissous dans 1000 ml d'eau, on met le tout sous agitation pendant quelque minutes. A partir de cette solution on prépare les solutions filles.

### d) préparation du mélange chitosane /polyaniline :

La solution du colorant préparée précédemment est mélangée avec le support. On prend un certain volume de la solution mère du colorant, on lui rajoute une certaine masse du support et on fait varié les paramètres à chaque fois (concentration, pH, temps, masse....) pour voir l'influence du support sur le colorant, ensuite on met le mélange sous agitation quelque heure puis on fait une filtration, le filtrat obtenu est analysé.



**Figure 21** : Mécanisme de polymérisation du mélange

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifié la loi de Beer-Lambert. La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par le biosorbant est déterminée comme suit :

$$Q_e = (c_0 - c_e) \times V/M \quad (10)$$

$C_0$  : la concentration initiale du colorant (mg/l),

## Chapitre III: résultats et discussions

---

$C_e$  : la concentration du colorant après l'adsorption (mg/l),

$V$  : le volume de la solution (l),

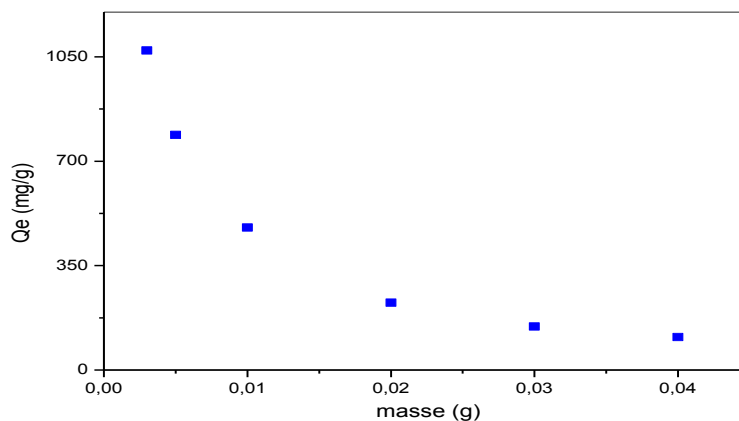
$M$  : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

### III. Résultats et discussions :

#### 1. mesure par spectrophotométrie UV-VISIBLE :

Dans cette partie nous allons étudier l'effet des paramètres tels que : la concentration initial, le pH le temps de contact et la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant par le support : chitosane/polyaniline.

##### a) effet de la quantité d'adsorbant (masse) :



**Figure 22** : effet du biosorbant sur le rouge télon lumière



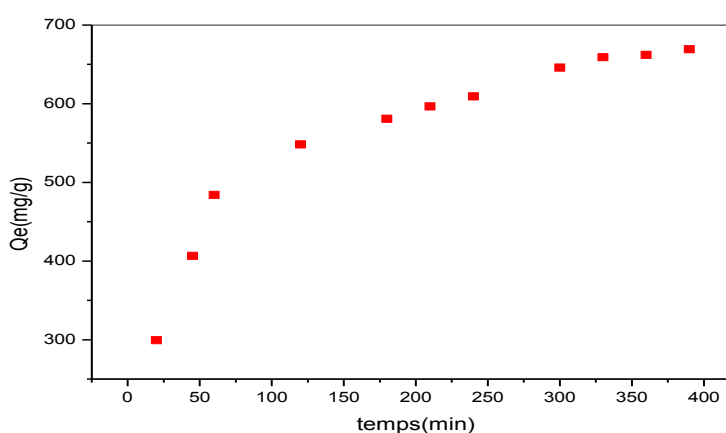
## Chapitre III: résultats et discussions

La figure 22 montre que lorsque la quantité du support chitosane/polyaniline augmente, il y a une diminution de la quantité adsorbée du rouge télon lumière.

La quantité adsorbée est maximale et est égale à 1071.18 mg/g lorsque le biosorbant est égale à 3mg, il atteint une quantité adsorbée minimale de 110.39 mg/g lorsque le biosorbant est de 40mg.

Cette diminution de la quantité adsorbée peut être attribuée au recouvrement des sites d'adsorption, qui mènent à une diminution de la surface spécifique, Donc : la surface spécifique du chitosane/polyaniline est saturée en colorant et l'excès du colorant reste en solution.

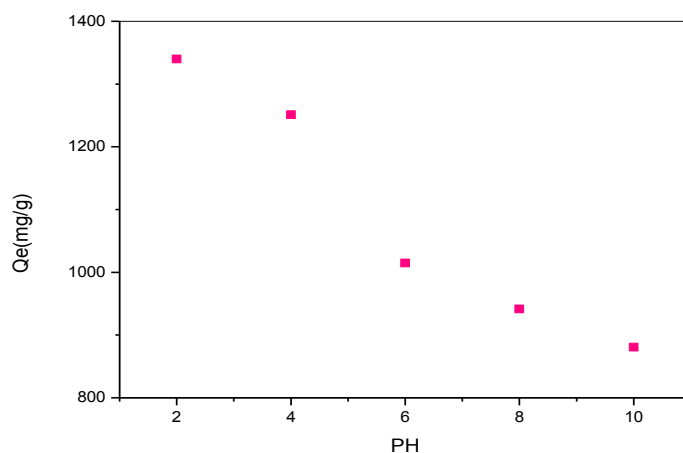
### **b) effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière :**



**Figure 23 :** effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière (masse du support=3mg)

Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, la figure 23 représente la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact. On constate que l'adsorption se fait rapidement dans les premières minutes (120min) de contact (solution colorée /chitosane/polyaniline), suivie d'une lente augmentation jusqu'à ce qu'elle atteigne un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre le palier d'équilibre est d'environ 3h et la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre est d'environ 580.90 mg/g. Cela peut être expliqué par le fait qu'à partir d'équilibre la surface spécifique est saturée (même si on laisse plus de temps la quantité adsorbée restera en équilibre elle ne va pas augmenter).

### c) Effet du PH :



**Figure 24 :** effet du pH initial sur l'adsorption du rouge télon lumière.(masse=3mg ; [colorant]=100mg/l ; t=3h)

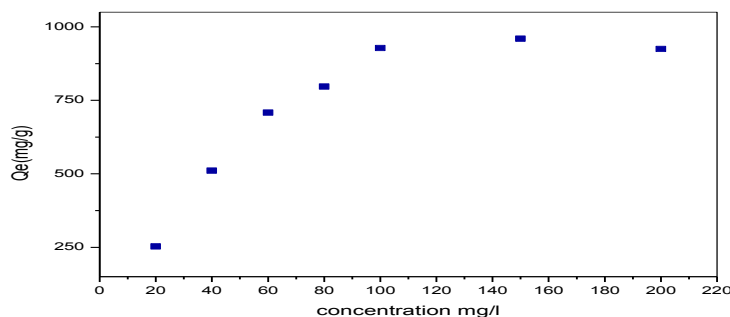
A partir de la figure 24 on peut voir que la capacité d'adsorption de chitosane/polyaniline diminue avec l'augmentation du PH des solutions. La quantité d'adsorption de colorant est 1339.84 (mg/g) à PH =2 (très acides), ensuite elle est diminuée à 880.72 (mg/g) à PH =10 (basique).

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à un PH faible, les groupements amines du chitosane sont facilement protonés qu'a induit les attractions électrostatiques entre les molécules de colorant et les sites d'adsorption.

Tandis qu'à un PH élevé, les ions d' $OH^-$  sont disponibles et concurrencent les groupes sulfoniques anioniques de colorant sur les sites d'adsorption du chitosane/polyaniline.

### d) effet de la concentration initiale du colorant

#### c.1. Support chitosane/polyaniline :



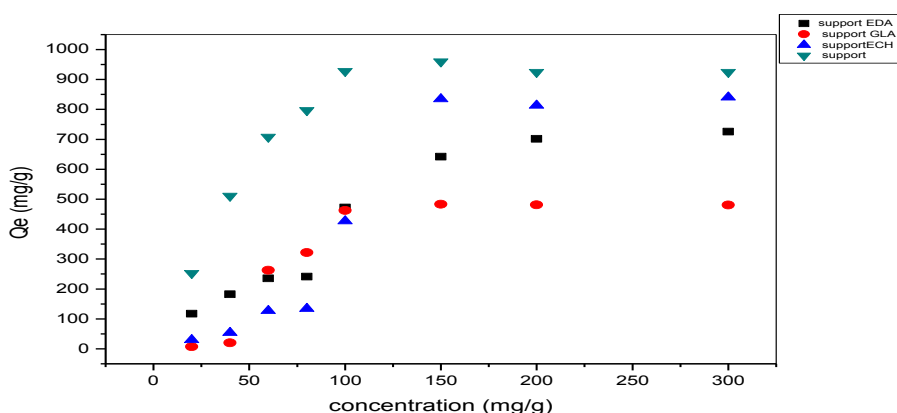
**Figure 25 :** effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption

## Chapitre III: résultats et discussions

La figure 25 représente la quantité du colorant adsorbé par le support chitosane/polyaniline en fonction de la concentration.

L'allure du graphe montre qu'il y a une forte augmentation de la quantité du colorant adsorbée par le biosorbant à faible concentration (20, 40, 60,80) jusqu'à l'atteinte d'un palier d'équilibre, après l'équilibre l'adsorption devient constante, la concentration optimal du colorant est obtenue à 100mg/l avec une quantité adsorbé de 928.21mg/g. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité du colorant fixé, les sites de la surface spécifique vont être saturés.

### C.2. Support chitosane/polyaniline modifié



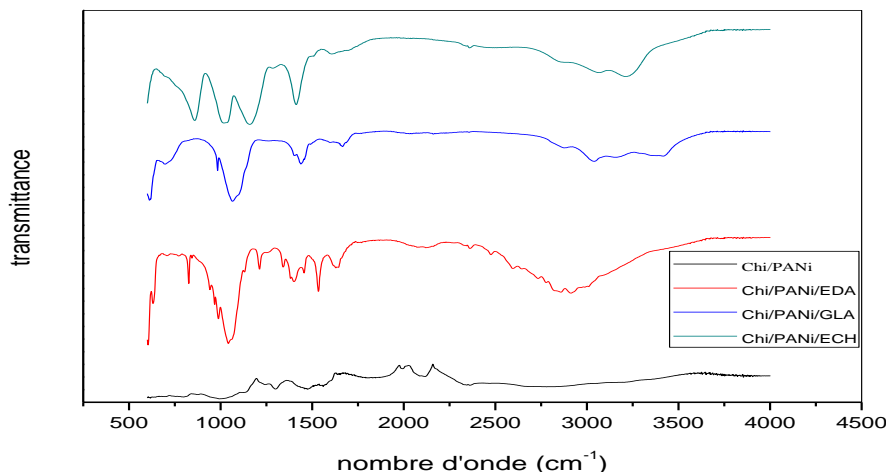
**Figure 26 :** effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption (support ; support/ECH ; support/GLA ; support/EDA)

La figure 26 représente la quantité de colorant adsorbé par les supports (chitosane/polyaniline ; CS-ECH ; CS-EDA ; CS-GLA) En fonction de la concentration de la solution colorée

L'allure du graphe montre qu'il y a une forte augmentation de la quantité du colorant adsorbée par les biosorbants à faible concentration (20, 40, 60,80) jusqu'à l'atteinte d'un palier d'équilibre, après l'équilibre l'adsorption devient constante.

### III. 2. Caractérisation par spectroscopie INFRA-ROUGE

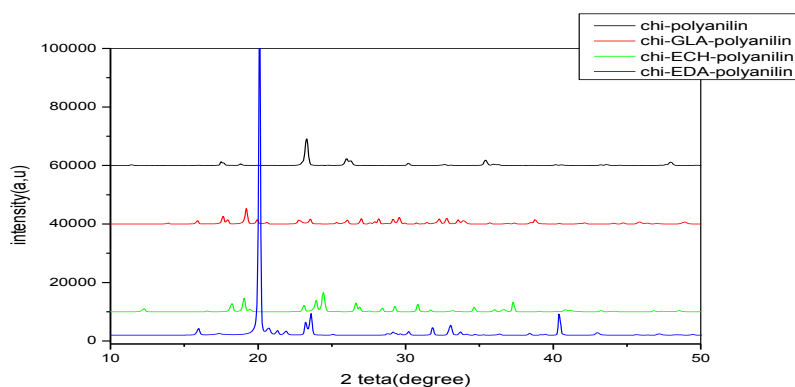
Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenues par le support ; CS-EDA ; CS-GLA. ; CS-ECH sont montrées



**Figure 27** : spectre IR du chit/polyaniline ; CS-ECH ; CS-EDA ; CS-GLA

Les spectres FTIR de chitosane-polyaniline composite, chitosane-GLA-polyaniline, composite, chitosane-EDA-polyaniline composite, chitosane-ECH-polyaniline composite affiche : Le pic large à 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  est dû à N-H et O-H étirement vibration. Les pics à 1291  $\text{cm}^{-1}$  et 617  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués au CN étirement de l'amine aromatique secondaire et CH aromatique hors du plan des vibrations de flexion, respectivement. Un pic à 1617  $\text{cm}^{-1}$  et 1578  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à N-H de flexion, tandis que la bande à 1490  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la C-C aromatique étirement de l'unité benzénique. Les pics intenses à 1241  $\text{cm}^{-1}$  et 1109  $\text{cm}^{-1}$  sont les vibrations caractéristiques du C-O étirement.

### III. 2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :



**Figure 28** : DRX pour le chit/polyaniline ; CS-GLA ; CS-EDA ; CS-ECH,

## Chapitre III: résultats et discussions

---

La figure 28 montre le diagramme de diffraction des rayons X de chitosane polyaniline, le chitosan-ECH-polyaniline, le chitosan-EDA-polyaniline et le chitosan-Gla-polyaniline. Des pics de diffraction de chitosane-polyaniline ont été observés à  $2\theta = 23.31^\circ$ ,  $25.81^\circ$ ,  $35.54^\circ$  et  $48.22^\circ$  pour chitosane-ECH-polyaniline, des pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 18.13^\circ$ ,  $19.13^\circ$ ,  $24.36^\circ$ ,  $26.40^\circ$ ,  $31^\circ$  et  $37.40^\circ$ . Pour chitosane-EDA-polyaniline, un pic de diffraction intense a été observée à  $2\theta = 20^\circ$  et des pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 23.58^\circ$ ,  $26.40^\circ$ ,  $33.15^\circ$  et  $40.40^\circ$ . Pour chitosane-GLA-polyaniline, des pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 19.32^\circ$ ,  $27.16^\circ$ ,  $29.34^\circ$ ,  $32.80^\circ$ ,  $31^\circ$  et  $38.64^\circ$ . Le motif XRD de chitosane-polyaniline et le chitosane-EDA-polyaniline montrent des pics cristallins distincts au chitosane-ECH-polyaniline et le chitosane-GLA-polyaniline cette fonctionnalité soutenu davantage la greffe réussie de polyaniline sur le chitosane (Karthik et al. 2014 ., 2015, Tiwari et al. 2007). La cristallinité de chitosane a été améliorée après le greffage avec ethylenediamin polyaniline et cela peut être dû à l'interaction intermoléculaire entre le chitosane et la polyaniline et la réticulation avec l'ethylenediamin doit aussi améliorer l'adsorption.

### IV. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

#### 1. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides.

Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K \times C_e \times n \quad (11)$$

$Q_e$  : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K$  et  $n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné

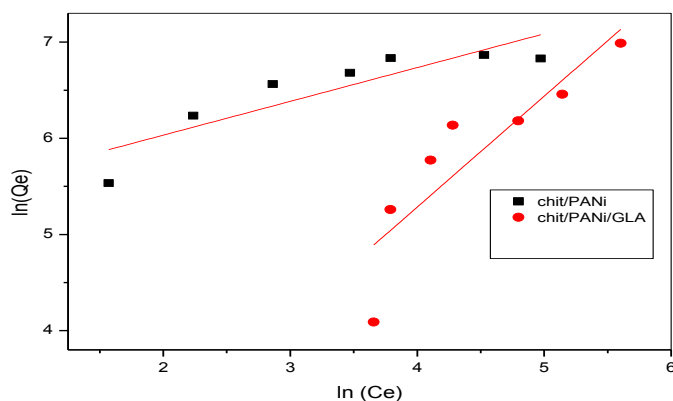
## Chapitre III: résultats et discussions

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [141] :

$$\ln Q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (12)$$

En traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$ .

Les résultats des essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par le modèle de Freundlich sont représentés sur la figure suivante :



**Figure 29** : essais des modélisations des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par ECH EDA GLA selon le modèle de Freundlich.

L'adsorbant	N	K	R <sup>2</sup>
Support	0.35135	206.43	0.74315
Support-GLA	1.15319	1.95	0.75083
Support-ECH	1.41911	0.527	0.8607
Support-EDA	0.69462	17.46	0.74102

**Tableau 2** : Paramètres de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par CS-ECH, CS-EDA et CS-GLA.

### 2. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [144] :

## Chapitre III: résultats et discussions

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \times \ln(A_t \times C_e) \quad (13)$$

Ou :

$b_t$  et  $A_t$  sont des constantes d'isotherme de Temkin,

$R$  : constante universel des gaz (8.314 K J/ mol),

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/l)

$T$  : la température absolue.

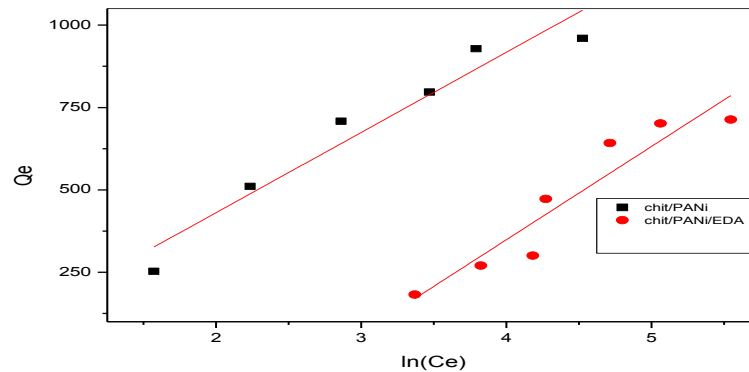
La linéarisation de cette formule s'écrit comme suit :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \times \ln A_t + \left(\frac{RT}{b_t}\right) \times \ln C_e$$

(14)

En traçant  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $RT/b_t$  et d'ordonnée à l'origine  $(RT/b_t) \cdot \ln A_t$

Les résultats des essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par la méthode de temkin sont représentés sur la figure :



**Figure 30** : essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par CS-ECH, CS-EDA et CS-GLA selon le modèle de Temkin

L'adsorbant	$A_t$	$B_t$	$R^2$
Support	0.79	10.182	0.92574
Support-GLA	0.062	8.75	0.87916
Support-ECH	0.049	6.88	0.87898
Support-EDA	0.054	11.71	0.82434

**Tableau 03** : Paramètres de Temkin obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par CS-ECH, CS-EDA et CS-GLA.

### 3. Isotherme de Langmuir

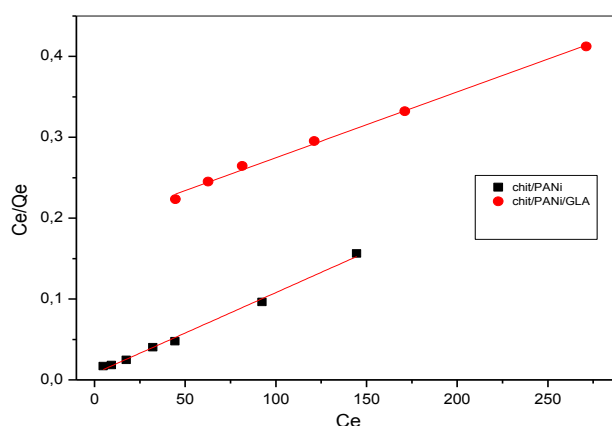
C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée  $q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $b$  par l'équation :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (15)$$

En portant  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  on obtient une droite de pente  $1/Q_{max}$ , et d'ordonnée à l'origine  $1/b \cdot Q_{max}$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $b$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $q_m$  et  $b$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $b$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

Les résultats des essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon par le modèle de Langmuir sont représentés sur la figure :



**Figure 31** : essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon par ECH EDA GLA selon le modèle de Langmuir



## Chapitre III: résultats et discussions

L'adsorbant	Qm (mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>
<b>Support</b>	1000	0.125	0.9946
<b>Support-GLA</b>	0.123	42.01	0.9958
<b>Support-ECH</b>	-714.28	-0.00264	0.9918
<b>Support-EDA</b>	0.135	53.67	0.9953

**Tableau 04** : Paramètres de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière par CS-ECH, CS-EDA et CS-GLA.

Les formes linéaires sont représentées sur les figures **29, 30 et 31**. Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans les tableaux **3, 4 et 5**. Les tableaux montrent que les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle LANGMUIR sont plus proches de 1 (**Figure 31**) que ceux des modèles de FREUNDLICH (**Figure 29**) et TEMKIN (**Figure 30**). On peut donc conclure que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière par les trois systèmes étudiés à savoir les mélanges chitosane-épichlorhydrine polyaniline , chitosane-éthylènediamine polyaniline , et chitosane- glutaraldéhyde polyniline.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

L'objectif principal de notre travail, est la préparation d'un biosorbant naturel formé du chitosane-polyaniline dans différentes proportions et ceci en vue de les utiliser comme supports naturels dans l'adsorption des colorants.

Dans un premier temps, nous avons préparé les supports, ensuite nous avons étudié l'influence de divers paramètres comme la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, le temps de contact, et la quantité en biosorbant pour le rouge télon lumière.

Les cinétiques d'adsorption des colorants sur le chitosane/polyaniline, chitosane/polyaniline EDA, chitosane/polyaniline GLA et chitosane/polyaniline ECH montrent que ces derniers sont de bons adsorbants des colorants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par divers paramètres étudiés.

La biosorption du rouge télon lumière a donné un meilleur résultat pour des paramètres optimaux : la concentration initiale en colorant est de 100 mg/g, le temps de contact est de 3h, un pH de la solution est à 4 avec une quantité du chitosane-polyaniline de 3 mg.

Les cinétiques d'adsorption du rouge télon lumière permet de sélectionner le chitosane-polyaniline à un pH=4 et concentration en colorant 100 mg/l comme meilleur adsorbant, il présente une plus grande aptitude à fixer les colorants.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infra-Rouge nous ont permis de montrer les bandes caractéristiques du chitosane/PANi ; chitosane/PANi/GLA ; chitosane/PANi/ECH ; chitosane/PANi/EDA.

L'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière par les 4 supports est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, par rapport aux autres théories.

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, d'étude d'autres méthodes d'adsorption, de caractérisation physico-chimique du chitosane modifié et enfin d'application de ces biopolymères dans d'autres domaines autre que la dépollution.

## Références bibliographiques

- [1] Chandra, R., et Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
- [2] Chandra, R., et Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
- [2] Chandra, R., et Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
- [1] Chandra, R., et Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335
- [5] Akiyama M., Tsuge T., Doi Y. (2003). Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. *Polym. Degrad. Stab.* 80, p. 183–194.
- [6] Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, (2006).
- [7] Carturan G., Campostrini R., Tognana L., Boninsegna S., Dal Toso R. & Dal Monte R. (2006). Gas-phase silicon alkoxide reactivity vs. Na-alginate droplets for conjugation of alginate and solgel technologies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 77.
- [6] Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, (2006).
- [9] Attila E. Pavlath, Dominic W.S. Wong and George H. Robertson : chitosan (preparation, structure, and Properties), (2009)
- [10] Shahidi F ET Abuzaytoun R, Chitin, chitosan, and co-products: Chemistry, production, applications and health effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, 49, (2005), 93-135.
- [11] Skjak-braek G, Anthonsen T, Sandford p- Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier London and New York (1989).
- [12] Aranaz I, Mengibar M, Harris R, Panos I, Miralles B, Acosta N, Galed G. et Heras A. Functional characterization of chitin and chitosan. *Current Chemical Biology*, 3, (2009) 203-230.

- [13] Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F M, ArgU elles-Monal W, Desbrières J, & Rianudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, (2001) 3569–3580.
- [14] Ravi Kumar, Chitin and chitosan applications. *M.N.V. React. Function. Polym*, 46 (2000) 1-27.
- [15] Desbrieres J, Chitine et chitosane. *Actualite Chimique*, 11/12, (2002), 39-44
- [16,17] [Anthonsen (1993)], [Pa (2001)], [Rinaudo (1999)].
- [18] Kurita K – Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, 8, (2006), 203-226
- [19] Shahidi F et Abuzaytoun R, Chitin, chitosan, and co-products: Chemistry, production, applications and health effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, 49, (2005), 93-135.
- [20] Desbrieres J, Chitine et chitosane. *Actualite Chimique*, 11/12, (2002), 39-44
- [21] Crini G, Badot P.M, Morin-Crini N, Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, *re126*, 2, (2009).
- [22, 23, 24, 25,] Soutenance de memoir de magister présentée par Asmaa benosman sur la déppolution des eaux usées par un support naturel chitosane/bentonite (2014).
- [14] Ravi Kumar, Chitin and chitosan applications. *M.N.V. React. Function. Polym*, 46 (2000) 1-27.
- [27] Desbrieres J, Chitine et chitosane. *Actualite Chimique*, 11/12, (2002), 39-44
- [28] Aranaz I., Harris R et Heras A. Chitosan amphiphilic derivates. *Chemistry and applications. Current Organic Chemistry* (2010)
- [29] soutenance de memoir de magister présentée par Asmaa benosman sur la déppolution des eaux usées par un support naturel chitosane/bentonite (2014).
- [30]Pagga, U. et D. Brown. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 479-491. (1986)
- [31] Capon M., V. Courilleu Et C. Valtte. *Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique*. Nantes ISBN 2-9502444-2-4. (1999)
- [32]Christie R. .*Colour chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. (2001).
- [33] Zollinger H., *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [34] Servais P. *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, p. 49, 1999.

- [35] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 23-30, 1996.
- [36] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin
- [37] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
- [38] Abdelhalim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F., "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials", *Water Research*, vol. 37, pp. 1678-1683 (2003).
- [39] Jean-Marc Berland et Catherine Juery, « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre (2002).
- [40] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., « Remediation of dyes in textile effluent
- [41] Chua T. G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y., "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", *Desalination*, vol. 175, pp. 305-316 (2005).
- [42] Gupta V. K., Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342 (2009).
- [43] Syna N., Valix M., "Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties bagasse", *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 421-427 (2003).
- [44] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – Étude cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).
- [45] *Analyses Chimique*, Ed. Dunod, F. & A. Rouessac).
- [46] [www.shu.ac.uk](http://www.shu.ac.uk)
- [47] Massy S. Thèse de doctorat Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO<sub>3</sub>; 2004.
- [48] J. Protas, *Diffraction des rayonnements*, Dunod éd., 1999.
- [49] J. P. Eberhart, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, Doin, Editeurs, 1976.



## Résumé :

Le but de ce travail est de synthétiser un support à base de chitosane et polyaniline pour des fins environnementales : l'adsorption des colorants. Dans ce travail deux étapes ont été réalisées : la première consistait à l'élaboration du support à base de chitosane et polyaniline seul et à base de chitosane/polyaniline modifié par, l'épichlorhydrine (ECH), le Glutaraldéhyde (GLA) et l'éthylènediamine (EDA). Les supports ainsi obtenues ont été caractérisées par, la spectroscopie IR et par la diffraction des rayons X. La seconde étape concernait à l'application de ces matériaux à la décontamination d'eaux usées synthétiques. L'étude de l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, au colorant et à l'adsorbant ont été considérés et les paramètres optimaux ont été adoptés pour éliminer le colorant qui est dans notre cas le rouge télon lumière.

**Mots clés :** eau usée, chitosane, polyaniline, éthylènediamine, épichlorhydrine, glutaraldéhyde, adsorption.

## Abstract:

The aim of this work is to synthesize a support based on chitosan and polyaniline for environmental purposes: the adsorption of dyes. In this work, two steps were carried out: the first was to the development of support based on chitosan and polyaniline and one based on chitosan / polyaniline modified epichlorohydrin (ECH), glutaraldehyde (GLA) and ethylenediamine (EDA). The resulting materials were characterized by IR spectroscopy and by X-ray diffraction; the second step involved the application of these materials to the decontamination of synthetic wastewater. The study of the influence of various parameters related to the reaction medium, the dye and the adsorbent have been considered and the optimum parameters were adopted to remove the dye, which is in our case the red light Telon. Résumé anglais

**Keywords:** wastewater, chitosan, polyaniline, ethylenediamine, epychlorhydrine, glutaraldehyde, adsorption.

## معالجة مياه الصرف عن طريق الدعم الطبيعي

الهدف من هذا العمل هو تجميع الدعم على أساس الكيتوزان و البوليانلين للأغراض البيئية. في هذا العمل تم تنفيذ خطوتين ز الأولى هي صنع الدعم على أساس الكيتوزان و البوليانلين و الخطوة الثانية صنع الكيتوزان و البوليانلين معدلة بالغلوتالدهيد و الايتيلين و الايبوكلوردرين و الخطوة الثانية تضمنت تطبيق هذه المواد في إزالة التلوث من مياه الصرف و اعتمدت المعايير المثلى لإزالة الصبغة التي الضوء الأحمر الطيلون.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الكيتوزان ، البوليانلين ، الايتيلين ، الغلوتالدهيد ، الايبوكلوردرين.