



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**



# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

**M<sup>me</sup> BENOSMAN Asma née BENGRIE**

Sur le thème

---

## **Contribution à l'étude de la rétention des polluants par des réseaux de polymères**

---

Soutenue publiquement le 12/06 / 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr ROGER Philippe	Professeur	Université Paris Sud	Examineur
Mme ELBAHRI Zineb	Professeure	Université Sidi Bel-Abbes	Examinatrice
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BENMANSOUR Kamal	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme KARA SLIMANE Soufia	Professeure	Université de Tlemcen	Directrice de thèse

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bekr BELKAID-Tlemcen, sous la direction de Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'Université de Tlemcen.

J'adresse mes profonds et sincères remerciements à Monsieur **ROGER Philippe** Professeur à l'Université de Paris-Sud pour m'avoir accueillie dans son laboratoire fait l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier Madame **El BAHRI Zineb**, Professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbes pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'Université de Tlemcen et Doyen de la faculté des Sciences, pour avoir consacré de son temps pour examiner mon travail et faire partie du jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur **BENMANSOUR Kamel**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite également à exprimer ma gratitude à Madame **KARA SLIMANE Sofia**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui j'adresse mes vifs remerciements et toute ma gratitude pour son aide, son soutien, sa patience qu'elle m'a apporté en vue de concrétiser ce travail et je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les encouragements.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail, en particulier les membres du laboratoire LCIE.

## **Dédicace**

Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.

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

A mes enfants pour leur amour.

A mes parents qui m'ont toujours soutenu

A mes chers sœurs et frère : Fatima, Iméne et Mohamed El Amine.

A toute ma famille.

A toutes mes amis.

## Sommaire

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Liste des abréviations*

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : synthèse bibliographique.....</b>	<b>4</b>
<b>I- la pollution de l'eau.....</b>	<b>4</b>
1. Définition.....	4
2. Les différentes sources de la pollution.....	5
3. Les différents types de polluants.....	6
<b>II-les colorants.....</b>	<b>7</b>
1. Généralités.....	7
2. Groupe chromophore .....	8
3. Groupe auxochrome .....	8
4. Classification des colorants.....	10
5. Interaction entre colorants et supports.....	11
6. Utilisation des colorants.....	12
7. Toxicité des colorants.....	13
8. Mécanisme de teinture.....	14
<b>III-méthodes de décontaminations des eaux colorées.....</b>	<b>15</b>
1. Méthodes biologiques.....	16
2. Méthodes chimiques.....	16
3. Méthodes physiques.....	17
<b>IV- l'adsorption sur les supports biologiques : la biosorption.....</b>	<b>18</b>
1. Origines des biosorbants.....	18
2. Propriétés des biosorbants.....	19
3. Modèles de répartition des charges électriques à l'interface Solide-Liquide.....	24

<b>V-Chitosane.....</b>	<b>25</b>
1. Voie d'obtention.....	26
2. Les propriétés du Chitosane.....	27
3. Caractéristique du chitosane.....	28
4. Quelques applications de chitosane.....	30
<b>VI-Approche expérimentale (isothermes de sorption).....</b>	<b>30</b>
<b>VII-Modélisation des isothermes d'équilibre mono-solute.....</b>	<b>31</b>
1. Modèle de Freundlich.....	32
2. Modèle de Langmuir.....	32
3. La cinétique adsorption/désorption.....	33
4. Approche Théorique De La Cinétique Globale.....	34
<b>VIII-Optimisation par plan d'expérience : méthode RSM.....</b>	<b>35</b>
1. Méthodologie des plans d'expériences.....	36
2. Concept de surface de réponse.....	37
3. Méthode des surfaces de réponse (M.S.R) : principes et définitions.....	37
4. Historique de la méthode des surfaces de réponse.....	38
5. Notion de modélisation mathématique.....	39
6. Analyse bidimensionnelle.....	39
7. Optimalité.....	40
<b>Chapitre II : partie expérimentale.....</b>	<b>41</b>
<b>I-Produits utilisés et leurs propriétés.....</b>	<b>41</b>
1. Produits utilisés.....	41
2. Propriétés des produits.....	41
3. Balayage spectral des colorants.....	44
<b>II-Préparation des composites.....</b>	<b>46</b>
1. Préparation du composite Chit-PAN.....	46
2. Préparation des composites Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-EDA-PAN.....	47

3. Préparation du composite Chit-NPs MgO.....	48
<b>III-Adsorption des colorants.....</b>	<b>50</b>
1. Cinétiques d'adsorption des colorants.....	50
2. Influence du pH .....	51
3. Influence de la concentration.....	51
4. Effet de la masse de biosorbant sur l'adsorption.....	51
<b>IV-Méthodes de caractérisations.....</b>	<b>51</b>
1. Spectrométrie UV-visible.....	51
2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
3. Spectroscopies infrarouge.....	53
4. Diffraction des rayons X (DRX).....	53
5. Thermogravimétrie (ATG).....	54
6. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
7. La diffusion dynamique de la lumière (ZêtaSizer).....	57
<b>Chapitre III : caractérisations physico-chimiques.....</b>	<b>58</b>
<b>I-Caractérisation du Chitosane et Chitosane réticulé.....</b>	<b>58</b>
1. caractérisation par FTIR des composites : Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN.....	58
2. L'analyse thermique ATG et DSC des composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN et du Chit.....	61
3. Caractérisation des composites du Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN par MEB.....	63
4. Caractérisation par DRX.....	66
<b>II-Caractérisation des nanoparticules de MgO à base du Chit.....</b>	<b>67</b>
1. L'analyse thermogravimétrique du Chit et de ses composites : Chit-NPsMgO dissous dans NaOH et dans l'éthylène glycol.....	67
2. Caractérisation par MEB.....	68
3. L'analyse de la diffusion dynamique de la lumière.....	71
<b>Chapitre IV : résultats et discussions.....</b>	<b>74</b>

<b>I-Adsorption du 4R par : le Chit et le composite Chit-PAN.....</b>	<b>74</b>
1. <i>Effet de la masse des biosorbants sur l'adsorption du 4R.....</i>	74
2. <i>Effet du temps de contact sur l'adsorption du 4R.....</i>	75
3. <i>Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du 4R.....</i>	76
4. <i>Effet du pH sur l'adsorption du 4R.....</i>	77
<b>II-Adsorption du AR42 par : le Chit et le composite Chit-PAN.....</b>	<b>78</b>
1. <i>Effet de la masse des biosorbant sur l'adsorption du AR42.....</i>	78
2. <i>Effet du temps de contact sur l'adsorption du AR42.....</i>	79
3. <i>Effet de la concentration initiale du AR42.....</i>	80
4. <i>Effet du pH sur l'adsorption du AR42.....</i>	80
<b>III-Adsorption par les composites : Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN sur l'adsorption du 4R.....</b>	<b>82</b>
1. <i>Effet de la masse des composites sur l'adsorption du 4R.....</i>	82
2. <i>Effet de la concentration initiale du 4R.....</i>	83
<b>IV-Adsorption du AR42 sur les composites : Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN,Chit-ECH PAN.....</b>	<b>84</b>
1. <i>Effet de la masse des composites sur l'adsorption du AR42.....</i>	84
2. <i>Effet de la concentration initiale du colorant AR42.....</i>	85
<b>V-Adsorption du AR42 sur les composites Chit-NPs MgO-NaOH, Chit-NPs MgO-EG-2h, Chit-NPs MgO-EG-5h sur l'adsorption d'AR42.....</b>	<b>86</b>
1. <i>Effet de la masse des composites sur l'adsorption de l'AR42.....</i>	86
2. <i>Effet du temps de contact des composites sur l'adsorption de l'AR42.....</i>	87
<b>VI-Modélisation.....</b>	<b>88</b>
1. <i>Modèle de Langmuir.....</i>	89
2. <i>Modèle de Freundlich.....</i>	91
3. <i>Détermination des constantes de vitesse.....</i>	94
<b>VII-Etude des paramètres de l'adsorption du Chit-PAN par la Méthode RSM.....</b>	<b>99</b>

<i>1. Domaine experimental</i> .....	99
<i>2. Analyse de la variance : analyse de la régression et de lack fit</i> .....	105
<i>3. Qualité descriptive du modèle</i> .....	106
<i>4. La régression linéaire</i> .....	107
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	<b>110</b>
<b><i>Références bibliographiques</i></b> .....	<b>113</b>
<b><i>Annexes</i></b> .....	<b>127</b>

## Liste des abréviations

Chit: Chitosane

ECH: Épichlorohydrine

EDA: Éthylénediamine

GLA: Glutaraldéhyde

PAN: Polyaniline

NPsMgO: Nanoparticules de MgO

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>: Nitrate de magnésium

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Persulfate d'ammonium

HCl: Acide chlorhydrique

NaOH: Hydroxyde de sodium

EG : Ethylène glycol

AR42 : Le rouge télon lumière

4R : Le jaune erionyl

$\lambda_{\max}$  : la longueur d'onde maximale

DDA: Degré de désacétylation

M: le poids moléculaire moyen

DSC: Analyse thermique différentielle

DRX: Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscope Optique à Balayage

ATG : Thermogravimétrie

pH: Potentiel Hydrogène

b: Constante de Langmuir

K et n: Constantes de Freundlich

R: Coefficient de corrélation

K<sub>v</sub>: Constante de vitesse pour d'adsorption le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

K': Constante de vitesse pour d'adsorption le pseudo second ordre (g.min/mg)

k : Constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre (min<sup>-1</sup>.g /mg)

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

**Tableau 1:** Groupes chromophores et auxochromes, classés par ordre croissante.

**Tableau 2:** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

**Tableau 3:** Classification des colorants synthétiques.

**Tableau 4:** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.

**Tableau 5:** Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs.

**Tableau 6:** Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

**Tableau 7:** Capacités d'adsorption de sous-produits agricoles disponibles pour L'élimination des ions de cuivre.

**Tableau 8:** caractéristiques résultantes de la cristallinité de la chitine et du chitosane.

### *Chapitre II : partie expérimental*

**Tableau 1:** Les valeurs d'étalonnages d'AR42.

**Tableau 2:** Les valeurs d'étalonnages du 4R.

### *Chapitre III : Caractérisation physico-chimique*

**Tableau 1:** les bandes caractéristique des différents échantillons élaborés

### *Chapitre IV : résultats et discussions*

**Tableau 1:** Paramètres des modèles obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du chitosane seul et le chit -PAN par les deux colorants 4R et AR42.

**Tableau 2 :** statistiques descriptives des variables dans la conception factorielle.

**Tableau 3 :** Résultats des expériences réalisées.

**Tableau 4 :** Tableau ANOVA pour les paramètres du modèle et les coefficients standard du 4R.

**Tableau 5 :** ANOVA des coefficients normalisés du colorant 4R.

**Tableau 6:** Analyse de la variance : analyse de la régression et du lack of fit.

**Tableau 7 :** les coefficients du modèle

## *Liste des figures*

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

**Figure 1** : structure de chitine, chitosane et cellulose.

**Figure 2** : Schéma de desacetylation du chitosane

### *Chapitre II : Partie expérimentales*

**Figure 1** : Structure chimique de Chitosane

**Figure 2** : Structure chimique de l'aniline.

**Figure 3** : Structure chimique de la polyaniline

**Figure 4** : Structure de l'epichlorohydrine

**Figure 5** : Structure du glutaraldéhyde

**Figure 6** : Structure de l'éthylénediamine

**Figure 7** : Structure chimique de l'AR42.

**Figure 8** : Structure chimique de 4R.

**Figure 9** : Balayage spectrale de l'AR42.

**Figure 10** : Balayage spectrale du 4R

**Figure 11** : Courbe d'étalonnage de l'AR42.

**Figure 12** : Courbe d'étalonnage du 4R.

**Figure 13** : Mécanisme de la réticulation Chit-PAN.

**Figure 14** : Mécanisme de la réticulation (a) Chit-GLA-PAN, (c) Chit-ECH-PAN et de greffage (b) Chit-EDA-PAN

**Figure 15** : Analyse thermogravétrie ATG.

**Figure 16** : Variation de cp en fonction de la température pour un échantillon inerte (sans transition), avec transition thermodynamique de 1er ordre (ex. Fusion) et 2eme ordre (ex. Transition vitreuse).

**Figure 17** : Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin. Tg: température de transition vitreuse, Tcryst: température de cristallisation, Tmelt: température de fusion, Hcryst: enthalpie de cristallisation, Hmelt : enthalpie de fusion, Hdecomp: chaleur de dégradation.

### ***Chapitre III : Caractérisation physico-chimique***

**Figure 1 :** Spectre infrarouge des composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN et le Chit.

**Figure 2 :** Courbes thermogravimétrie ATG des composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN et du Chit.

**Figure 3 :** Thermographe DSC des composites : Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN.

**Figure 4 :** Micrographie MEB de (a) Chit-PAN, (b) Chit-EDA-PAN, (c) Chit-ECH-PAN, (d) Chit-GLA-PAN.

**Figure 5 :** Diffractogramme des rayons X des composites : Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN.

**Figure 6 :** Courbe thermogravimétrie ATG des NPs : MgO-Chit-NaOH et MgO-Chit-EG.

**Figure 7 :** Micrographie MEB de (a) Chit-NPsMgO-NaOH, (b) NPsMgO-NaOH, (c) Chit-NPsMgO-EG 2h, (d) Chit-NPsMgO-EG 5h.

**Figure 8 :** Distribution de la taille des NPs : (a) Chit-MgO-NaOH, (b) Chit-MgO-EG 2h, (c) Chit-MgO-EG 5h, (d) MgO-NaOH, (e) MgO-EG 2 h, (f) MgO-EG 5 h.

**Figure 9 :** Distribution du potentiel Zéta des NPs: (a) Chit-MgO-NaOH, (b) Chit-MgO-EG 2h, (c) Chit-MgO-EG 5h, (d) MgO-NaOH, (e) MgO-EG 2h.

### ***Chapitre IV : résultats et discussions***

**Figure 1 :** Effet de la masse des biosorbants Chit et Chit-PAN sur l'adsorption du 4R aux conditions optimales.

**Figure 2 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du 4R par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales.

**Figure 3 :** Effet de la concentration initiale du 4R par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales.

**Figure 4 :** Effet du pH sur l'adsorption du 4R par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales.

**Figure 5 :** Effet de la masse des biosorbants chitosane et le Chit-PAN sur l'adsorption d'AR42 aux conditions optimales.

**Figure 6 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption d'AR42 par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales.

**Figure 7 :** Effet de la concentration initiale du colorant par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales.

**Figure 8 :** Effet du pH sur l'adsorption d'AR42 par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales.

**Figure 9 :** Effet de la masse des biosorbants sur l'adsorption du 4R dans les mêmes conditions.

**Figure 10 :** Effet de la concentration initial du colorant 4R dans les mêmes conditions.

**Figure 11 :** Effet de la masse des composites sur l'adsorption d'AR42 dans les mêmes conditions.

**Figure 12 :** Effet de la concentration initial du colorant AR42 dans les mêmes conditions.

**Figure 13 :** Effet de la masse des adsorbants (Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG-2h, Chit-NPsMgO-EG-5h) sur l'adsorption d'AR42.

**Figure 14 :** effet du temps de contact des adsorbants (Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG-2h, Chit-NPsMgO-EG-5h) sur l'adsorption d'AR42.

**Figure 15 :** Modèle de Langmuir pour l'isotherme de biosorption du 4R par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN.

**Figure 16 :** modèle de Langmuir pour l'isotherme de biosorption de l'AR42 par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN.

**Figure 17 :** Modèle de Freundlich pour les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN par 4R.

**Figure 18 :** modèle de Freundlich pour les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN par AR42.

**Figure 19 :** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du 4R par le composite Chit-PAN et Chit.

**Figure 20 :** Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du 4R par le composite Chit-PAN et Chit.

**Figure 21** : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption de l'AR42 par le composite Chit-PAN et Chit.

**Figure 22** : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption de l'AR42 par le composite Chit-PAN et Chit.

**Figure 23** : Droite exprimant la régression de Y par rapport à x

**Figure 24** : Représentation des valeurs observées par expériences et prédictees par le modèle.

# **INTRODUCTION GENERALE**

## *Introduction générale*

---

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques. De plus, elle est un élément classé comme étant une source de vie et est depuis toujours une richesse irremplaçable.

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ainsi, sa gestion de manière durable est devenue aujourd'hui indispensable. La qualité de l'eau est par ailleurs affectée par des applications industrielles, agricoles et domestiques qui ont une immense influence sur la détérioration de cette ressource. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre

La pollution des eaux est un phénomène international résultant d'épanchements chimiques, microbiologiques ou de changements thermiques, provenant de sources ponctuelles ou non ponctuelles. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% d'eau consommée par l'industrie sont retournées à la nature sous forme d'eaux usées. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout l'industrie textile utilisant des colorants synthétiques qui polluent à une grande échelle les eaux [1].

Les effluents textiles sont des mélanges complexes contenant plusieurs substances polluantes : colorants, métaux lourds, et des additives chimiques utilisés au cours des opérations de teinture et d'impression [2]. Ces composés sont caractérisés par une très bonne stabilité à la lumière, à la température, aux détergents et aux attaques chimiques et microbiologiques. Les colorants dégagés dans le milieu aquatique sont caractérisés par leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...), ce qui pose un vrai problème à l'homme et à l'environnement. [2].

Face à ces problèmes récurrents, de nombreuses recherches ont été mises en œuvre, afin de diminuer d'une part le pouvoir polluant (toxicité ou rémanence) des colorants utilisés, et d'autre part de traiter les eaux polluées de façon efficace. Aujourd'hui, de nombreuses techniques existent pour traiter ces eaux polluées. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres, il s'agit le plus souvent de traitements chimiques (procédés d'oxydation variés) ou physiques : l'adsorption dont le principe est de piéger les polluants par un matériau adsorbant. Cependant, les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux usées, en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption, s'avèrent très coûteux de ce fait des alternatives moins onéreuses ont été imaginées. Les recherches sont axées sur l'utilisation des matériaux adsorbants naturels de faible coût, ayant une efficacité d'adsorption comparable à celle des charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux, pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux usées [3].

La littérature montre que la biosorption semble être une voie prometteuse [4, 5]. En effet, la biosorption sur des matériaux non-conventionnels dits biosorbants a été proposée comme une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est naturel, abondant et peu onéreux [6].

Les bioadsorbants utilisés dans ces bioprocédés de décontamination proviennent de substances naturelles. Ce sont des biopolymères ou polysaccharides comme l'amidon, la chitine, et leurs principaux dérivés. Le chitosane qui est le dérivé principal de la chitine a fait l'objet de nombreuses études, en raison de ses grandes capacités à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux allant des matières en suspension aux ions métalliques. Parmi ces produits ; les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries textiles et généralement rejetés dans les eaux résiduaires [7, 8].

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à préparer des biosorbants à base de chitosane et de chitosane modifié et de les appliquer dans l'élimination des colorants : tels que le rouge télon lumière et le jaune erionyl utilisés dans l'industrie textile au niveau du complexe Soitex de la Wilaya de Tlemcen. Notre étude est une contribution à mieux comprendre un certain nombre de paramètres gérant la capacité à piéger les molécules des polluants par ces biomatériaux.

La présente thèse est structurée en quatre chapitres.

Le premier consiste en la présentation d'une revue bibliographique sur la pollution de l'eau dans la nature en décrivant les différentes sources de pollution et leur origine, puis une

## *Introduction générale*

---

synthèse bibliographique sur les colorants textiles et leur impact environnemental suivie par les différentes méthodes de dépollution des eaux colorées par des biosorbants.

Le deuxième chapitre concerne la partie pratique ; nous donnons, en premier lieu les caractéristiques physico-chimiques des produits et des colorants utilisés. Ensuite nous présentons les différents protocoles adoptés pour la préparation des composites et leurs méthodes de caractérisations.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats et la discussion des caractérisations physico-chimiques des composites préparées.

Les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier les paramètres influençant le processus de la biosorption, tels que le pH du milieu, la concentration initiale du colorant, le temps de contact et la masse des biosorbants sont présentés et discutés dans la première partie du quatrième chapitre. La deuxième partie de celui-ci consiste en la présentation de la modélisation des résultats expérimentaux et de l'optimisation des paramètres par la méthode RSM.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives en termes d'application des composites élaborés pour traiter des effluents liquides.

# **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I-la pollution de l'eau**

Notre planète est actuellement confrontée à une hausse gigantesque des besoins en eau. Ceci commence à se faire sentir dans certaines régions du globe. Si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respecté à sa juste valeur. La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leurs accumulations dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leurs métabolites. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination de ces substances [9].

Le rythme accéléré du processus d'industrialisation en Algérie n'a pas permis de prendre en compte les aspects environnementaux des projets industriels. Faute d'études d'impact, la plupart des usines ont été mal implantées et posent actuellement des problèmes graves de santé publique. De nombreuses unités industrielles ont été ainsi implantées sur les terres les plus fertiles du pays, dans des zones vulnérables à la pollution ou aménagées sur des nappes d'eau souterraines très sensibles à la pollution. En conséquence, des complexes industriels qui émettent des polluants très dangereux pour la santé publique réalisés en zone périphérique urbaine se trouvent actuellement après l'extension des villes ; en plein centre urbain et leurs rejets dans l'air constituent une des pollutions les plus accablantes de l'atmosphère. En effet, les effluents d'origine industrielle sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables, leur impact sur la faune et la flore est très néfaste [9].

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi d'accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [9]. .

#### *1. Définition*

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [10].

### *2. Les différentes sources de la pollution*

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieu aqueux. Les différentes sources de pollutions sont :

#### *a. Source urbaine*

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les trois quarts des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi, au préalable un traitement afin d'atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [10].

#### *b. Source industrielle*

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [11]. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité) [12].

#### *c. Source agricole*

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [12]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

### *d. Source naturelle*

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique. On comprend ainsi qu'une concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [12].

### *e. Source microbiologique*

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [13].

### *3. Les différents types de polluants*

L'évaluation de la pollution peut être basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification la plus évidente est de répertorier les composés présents dans l'eau en fonction de leur taille [14]. En effet, les eaux à traiter contiennent de nombreux composés qui forment deux grandes catégories : pollution organique et pollution inorganique.

#### *a. Polluants organiques*

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune [15, 16]. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les microorganismes vont le chercher dans les sulfates dissous ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [17].

### *b. Polluants inorganiques*

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [15].

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes [18, 19]

## **II-les colorants**

### *1. Généralités*

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [12]. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [20, 21].

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [22, 23]:

- Dans l'industrie textiles, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigment);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques...;

- Dans l'imprimerie (encre, papier) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorant) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires),
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)

### 2. Groupe chromophore :

Le groupe chromophore est le groupe qui donne la couleur du colorant, il est donc contenu dans tous les colorants. Il est possible de classer les colorants suivant leur groupe chromophore : s'il peut s'agir de dérivés :

*a. Ethyléniques avec n ou plusieurs groupes (-C=C- ou CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)*

*b. Carbonylés (-C=O)*

*c. Nitrosés (-N=O)*

*d. Azotiques (-N=N-)*

L'influence des atomes chromophores est d'ailleurs renforcée si ceux-ci sont sous forme d'ions [30]. La classification des groupements chromophore et auxochrome par ordre croissant est donné par le tableau 1.

### 3. Groupe auxochrome :

Les groupes auxochromes, qui permettent la fixation des colorants sur les substrats, sont essentiellement :

*a. Des groupes acides (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH), permettent aussi une meilleure solubilité dans l'eau.*

*b. Des groupes basiques (-NH<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub><sup>-</sup> parfois).*

Pour fixer les atomes chromophores sur le substrat, les auxochromes peuvent par exemples utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire sous forme d'ion. En effet, leur électronégativité crée des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat.

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est d'intensifier la couleur ; c'est-à-dire d'élargir les bandes d'absorption. Ils peuvent le faire vers les petites longueurs d'ondes (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome) [24].

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

**Tableau 1 :** Groupes chromophores et auxochromes, classés par ordre croissant [25].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH <sub>2</sub> : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH <sub>3</sub> : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxyyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

**Tableau 2 :** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [26].

longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	Bleu vert
7300 (pourpre)	Vert

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 [27].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques,

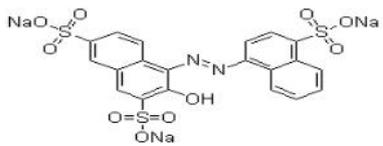
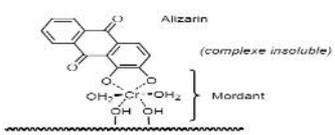
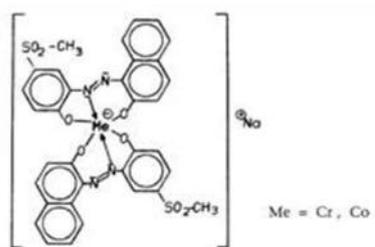
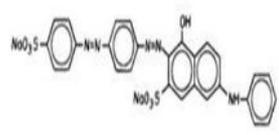
## Chapitre I : Synthèse bibliographique

anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p 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, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [28].

### 4. Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le tableau 3 suivant :

**Tableau 3:** Classification des colorants synthétiques

<i>Colorant</i>	<i>Application</i>	<i>Systèmes</i>	<i>Exemple</i>
Acides	polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	Azoïques	
Mordant	-laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	
Métallifères	-fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr,Co,Ni,C)	
Directs	-viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose	

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Basiques (cationiques)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	
Au soufre	coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	structure chimique exacte n'est pas toujours connue	
De cuve et leurs leuco- esters	teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinoniques	<p style="text-align: center;">Colorant de cuve</p> <p style="text-align: center;">Colorant leuco-esters</p>
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% -Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. <b>Caractéristiques :</b> l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	
Réactif		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr.	

### 5. Interaction entre colorants et supports

Les liaisons entre les colorants et les différents supports sont généralement classées en trois types [29].

*a. Colorants à liaisons physiques :* comme leur nom l'indique, ces colorants développent avec leur support des interactions faibles de type Vander Waals ou liaison hydrogène. Ce sont

des produits peu coûteux mais qui présentent l'inconvénient d'être peu résistants au lavage en raison de leur faible liaison avec le support. Ils sont utilisés sur des supports à base cellulosique comme le coton ou la viscose et le papier qui constitue sa principale utilisation.

*b. Colorants à liaisons ioniques* : il s'agit ici d'un type de colorant beaucoup plus répandu dans le monde de la teinture. En effet, les liaisons ioniques sont beaucoup plus fortes et permettent donc une meilleure fixation sur le support. Il existe deux types de colorants ioniques : les colorants anioniques et les colorants cationiques. Par exemple, les colorants anioniques possèdent un groupe chargé positivement et se fixe donc sur des supports possédant des groupes terminaux cationiques. On peut citer par exemple l'acide picrique qui, en milieu acide, se fixe sur la soie qui est un support cationique.

*d. Colorant à agrégats et précipités* : ce sont des colorants de nature spéciale car ne développant pas de liaisons avec leur support. Très cher, ces colorants justifient leur coût par une totale imperméabilité au lavage en raison de leur fonctionnement. En effet, le principe de ce type de colorant est le suivant :

-Le colorant est insoluble dans l'eau. On commence par ouvrir la fibre en utilisant un véhiculeur comme le biphényle.

- Le colorant est insoluble dans la fibre pénètre dans la fibre qui a été grossi par le véhiculeur.
- On évapore le véhiculeur par un chauffage, la fibre se referme et le colorant est emprisonné à l'intérieur.

### *6. Utilisation des colorants*

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'applications qui sont nombreux et variés [30]:

- Teinture et impression sur les fibres et les tissus.
- Teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Colorants pour les vernis à alcool, les résines et les vernis nitro-cellulosiques.
- Préparation des rubans de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur et crayons de couleur.
- Préparation des denrées alimentaires.

- Préparation des papiers carbone.
- Colorants pour les emplois médicaux.
- Teinture du papier.

### *7. Toxicité des colorants*

La toxicité des colorants azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [32, 33, 34].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [31] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [33]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [33]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes. Selon l'EPA, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [35].

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [36, 37] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [38]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [39]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol. Par conséquent le traitement par voie

biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [37].

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérrogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez le porc [40].

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins et Hawkins et al. Quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photoxydation légère dépendante, précédemment connu sous le nom d'action photodynamique. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère du colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

### *8. Mécanisme de teinture*

Le colorant est toujours dissout ou dispersé dans un milieu extérieur à la fibre. La teinture semble alors s'opérer en deux temps. Dans une première phase, il se produit une migration du colorant qui passe du milieu liquide sur la fibre et la deuxième phase consiste en la fixation de celui-ci au sein de la fibre. Deux cas alors peuvent se présenter :

- a. Si le colorant possède une grande affinité pour la macromolécule textile : il a tendance à rester à sa surface : c'est une réaction chimique.
- b. Si la fibre se gonfle dans l'eau ; il se forme des canaux de pénétration dans les quels progressent les molécules de colorants à condition qu'elles ne soient pas trop grosses.

Les interactions qui se produisent entre le colorant et la fibre sont des liaisons d'hydrogène ou de l'attraction électrostatique. Les phénomènes d'adsorptions ou d'absorption des colorants ne sont assurés qu'en présence des adjuvants connus qui facilitent en particulier la migration des colorants au sein des fibres.

### III-Méthodes de décontaminations des eaux colorées

Au cours des différents étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec des surface de teindre ou à colorer (tableau 4) donc ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

**Tableau 4:** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [43,44]

<i>Classe de colorant</i>	<i>Fixation (%)</i>	<i>Fibres utilisées</i>
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré 60 – 70	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [45, 46] :

### 1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

*a. Traitement aérobie* : des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [45,46].

*b. Traitement anaérobie* : en absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants [45,46].

### 2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- a. Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- b. Le prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- c. Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- d. Le post-traitement afin réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas

suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Des chercheurs ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium [47].

Parmi les méthodes chimiques on trouve *les procédés d'oxydation avancée (POA)* [49,50] :

*a. Procédé d'ozonation ( $O_3$ )* : Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par

b. Attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique [48].

*c. Procédé Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ )*

d. Procédé photochimique homogène UV

e. Procédé Electro-Fenton

*f. Photocatalyse hétérogène ( $TiO_2$ )*

### 3. Méthodes physiques

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes SA.

*a. Adsorption sur le charbon actif* : l'adsorption sur charbon actif et autres matériaux est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Le charbon actif est considéré comme un adsorbant efficace, mais ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [51, 52].

*b. Filtration sur membrane* : les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [53,54]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

*c. La coagulation-floculation* : c'est parmi tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [55, 56].

### **IV- L'adsorption sur les supports biologiques : la biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants [57, 58].

#### *1. Origines des biosorbants*

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x (H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la

sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [59,60]; la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [61]; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier [62]; déchet de thé [63], cendre d'enveloppe de riz [64]; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane [65], la sciure de bois [66], des écorces d'ail [67], marc de café [68], de papaye [69], des fibres marines [70].

En général, des biosorbants lignocellulosiques crus ont été modifiés par de diverses méthodes pour augmenter leurs capacités de sorption parce que la liaison d'un ion métallique aux biosorbants lignocellulosiques, peut souvent avoir lieu par le biais de groupements fonctionnels chimiques comme les groupements carboxylique, aminé, ou des composés phénoliques. Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant [71, 72,73].

En effet les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier les métaux lourds par donation d'une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution [74,75].

### *2. Propriétés des biosorbants*

#### *a. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique*

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivement. Le tableau 6 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (SBET) de 1100 et de 1006  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  obtenues par Kang [76] et Swiatkowski [77] respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre. Le faible

développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse [78].

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller [99], qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N<sub>2</sub>) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K.

**Tableau 5 :** Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs.

Matériau	SBET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vt pore (cm <sup>3</sup> /g)	(kg/m <sup>3</sup> )
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-
fibre de noix de coco	1.186x 10 <sup>25</sup>	3.9	0.62
Peau des tiges du tournesol	1.6–3.9	-	-
Ecorce de pin	22-25	-	-
écorce de cyprès	11-18	-	-
Déchet de maïs	37-43	0.31-0.65	-
Noyau d'olive	0.187	-	1.25
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038
écorce de bois dur	25-32	-	-
Coquilles de graine	614.01	0.4722	-

#### b..Propriétés chimiques des biosorbants

Les principaux éléments qui constituent quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau 6. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux

présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature [79], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbant suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

**Tableau 6 :** Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

Matériau	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46.1±0.04	6.1±0.04	/	1.2±0.02
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.3
Ecorce de bois dur	55.7	1.7	19.5	0.2
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93
Bagasse de canne de sucre	47	5.98	46.8	0.21
Coquilles de graine	36.623	5.785	49.501	1.625
Charbon actif	97.05	/	1.48	/
Charbon actif commercial	88.17	0.8	3.34	0.63
Écorce de manioc	43.7	5.5	48.8	1.9
Système vasculaire de manioc	50.6	5.9	42.8	0.7
Moelle de manioc	51.3	5.9	42	0.8

### c. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  compris entre 200 et 14000) [80].

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agir comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose [81].

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. La lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, une superficie élevée ( $180\text{m}^2/\text{g}$ ). Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15.000 g/mol. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonyle, qui lui confèrent une polarité élevée [82, 83].

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [84]. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves [85].

d. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) ou par la teneur en carbone organique dissous [86].

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [85].

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants. Le tableau 7 présente la capacité d'adsorption de quelques sous-produits agricoles.

**Tableau 7 :** Capacités d'adsorption de sous-produits agricoles disponibles pour l'élimination des ions de cuivre

Biosorbants	q (mg/g)	Biosorbants	q (mg/g)
Cendres volantes	1.39	Feuilles de tournesol	89.37
Scories activé	30	Ecorce de café	7.5
Boue rouge	19.72	Bois de papaye	19.9
Coque de soja	38.7	Ecorce de tabac	14.3
Coque de graine de	19.1	Bagasse de canne à	0.3
Coton	16.4	sucre	2.6
Tourbe de mousse	13.5	Coquille de noix de	10.5
de Sphaigne	10.8	coco	8
Moelle de banane	1.74	Fibre de tabac	3.7
		Coque d'arachide	

Déchet de pomme	11.7	Peau d'orange	70.67
Sciure	33.58	Peau d'orange modifié	4.8
Fougère d'arbre	50.94	Peau de banane	
Son de riz		Solide de moulin	5
Peau d'orange		d'olive	

### *3. Modèles de répartition des charges électriques à l'interface Solide-Liquide*

Ces modèles bien que plus anciens, ne contredisent pas directement le modèle précédent. Ils décrivent la distribution des ions à l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique. Leur fondement réside dans le fait que la charge électrique de surface des particules doit être compensée par une charge opposée qui se forme en solution, pour maintenir l'électro neutralité.

#### *a. Origine des charges électriques de surface*

La charge électrique totale d'un solide peut se décomposer en deux termes :

- La charge intrinsèque,
- La charge de surface variable.

Dans le premier cas la charge est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixe et indépendante de la composition de la solution [87]. Dans le deuxième cas, la charge créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupements fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution où ceux adsorbés peuvent déterminer le potentiel de charge, selon le fait qu'ils soient des ions constitutifs de la structure du solide ou des ions spécifiques. Ces derniers possèdent une affinité pour la surface, sont de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent s'adsorber sur une surface non chargée ou de signe opposé. Ils ont donc la capacité de déplacer le Point de Zéro charge (PZC), selon leur nature.

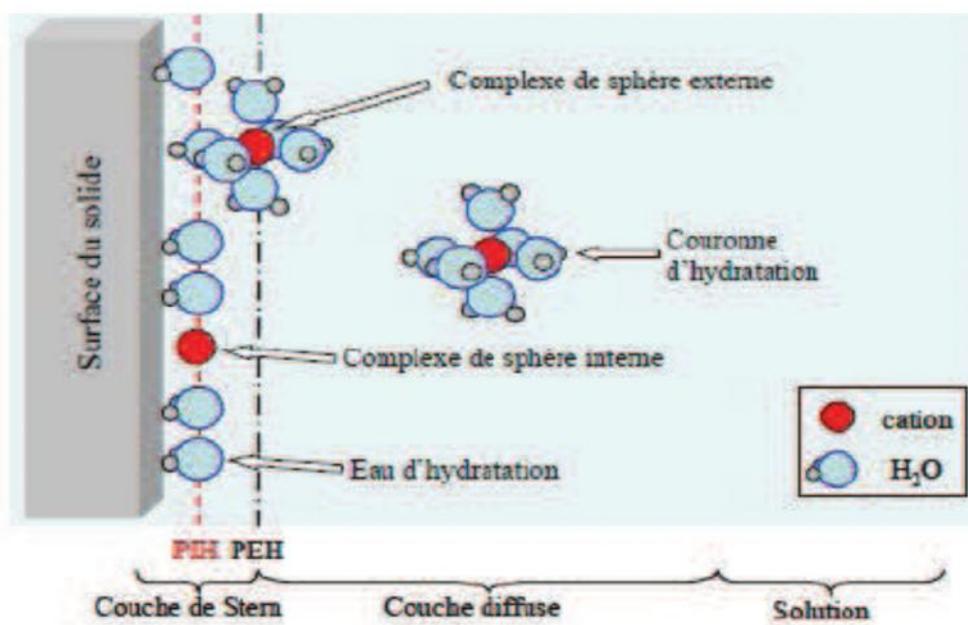
#### *b. Point de zéro charge PZC (point of zéro charge)*

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors

appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépendent de la charge nette totale des particules solides en suspension.

### c. Le potentiel zéta

Soumises à un champ électrique, les particules chargées d'une suspension acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements différents d'ions. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, peut être relié à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan externe de Helmholtz. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta. Il est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques [88].



**Figure 1 :** Modèle triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmholtz [88].

## V- Chitosane

De nombreuses recherches mettent en évidence l'incorporation de produits d'origine naturelle dans des peintures anti-salissures. Plusieurs de ces composés ont été isolés d'organismes marins, particulièrement d'invertébrés benthiques sessiles ayant développé, au cours de l'évolution, des systèmes de défense chimique variés contre le biofouling [89]. Des

extraits de bactéries marines [90,91] de plusieurs espèces de macro algues [92] et des composés naturels actifs dérivés d'éponges [93] de bryozoaires et de tuniciers ont déjà été testés [94,95].

Cependant, certains se sont révélés hautement toxiques et rares sont ceux qui ont pu démontrer un réel intérêt écologique. La plupart de ces composés ont été testés en laboratoire par des biotests sur un nombre limité d'espèces. De plus, l'obtention de quantités suffisantes et à faible coût de composés d'origine naturelle présente un obstacle supplémentaire à leur utilisation [89]. La chitine est un constituant essentiel de la paroi latérale qui entoure et protège les cellules fongiques de l'environnement. Ainsi, les résidus de certains champignons issus de l'industrie permettent la production de chitine [95].

Le chitosane est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- -D-glucopyranose liés en (1-4). C'est un polysaccharide qui obtenue par N-déacétylation de la chitine [97]. La Figure 1 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. Le procédé de N-déacétylation de la chitine consiste à hydrolyser les groupements aminoacétylés de la chitine en milieu alcalin fort. La chitine étant insoluble dans l'eau et de nombreux autres solvants, on ne peut l'utiliser que sous forme de chitosane [96,97].

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone, les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone et le carbone. La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [98].

### *1. Voie d'obtention*

Le chitosane est un dérivé désacétylé de la chitine, qui est un constituant de la paroi des crustacés (20 à 30 %) et des insectes. Il est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature.

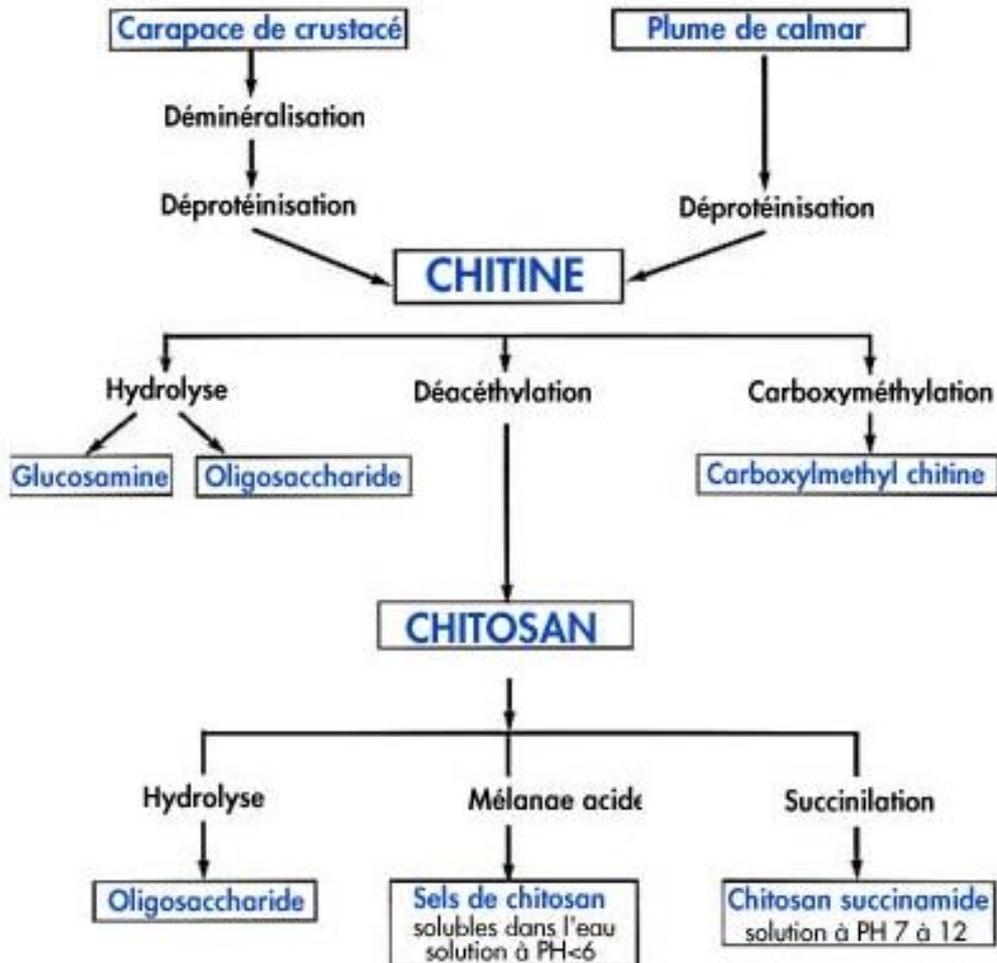
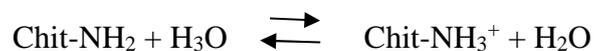


Figure 3: Schéma de desacétylation du chitosane.

## 2. Les propriétés 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 déacétylation (DDA) défini comme le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-gluco-pyranose de la chitine transformé en 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 [99]. 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 degré de déacétylation représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Dans le cas du chitosane, le DD est supérieur à 60 % pour les produits commerciaux. Cette valeur détermine également la limite de solubilité de ce polymère dans les solutions acides diluées ( $2 < \text{pH} < 6$ ). Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière [100].

### *3. Caractéristique du chitosane*

a. La cristallinité de la chitine et du chitosane est un paramètre important. Elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité aux sites internes dans la chaîne macromoléculaire, les propriétés de gonflement dans l'eau et les propriétés diffusionnelles. Les chaînes de polymères peuvent être agencées de différentes manières suivant l'origine du matériau [101, 102].

b. La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation (DDA) de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupement amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée) [103, 104].

c. Le chitosane est un matériau versatile qui prend des formes physiques modifiables [105]. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie en solution. Il possède un degré élevé de réactivité chimique due à ses groupes amines primaires libres. Il possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou des polymères. Le chitosane est un agent de floculation dans le traitement des eaux polluées à son association sélective avec les espèces anioniques. Il peut aussi former des complexes polyanion-polycation menant à la préparation de membranes [106].

d. C'est un biopolymère qui peut être modifié chimiquement afin d'élargir ses domaines d'applications. Sa modification chimique ne change ni le squelette de la macromolécule, ni ses propriétés physico-chimiques et biochimiques [106]. Sa modification a permis aussi d'augmenter sa solubilité en milieu neutre et basique sans affecter sa propriété polycationique

[107]. Des réactions de substitution par des groupes carbonyles permettent également d'obtenir des polymères avec des propriétés amphotères [108].

La polymérisation par greffage est la méthode la plus étudiée parmi les nombreuses méthodes existantes. Le greffage se fait par formation des liaisons covalentes avec des dérivés fonctionnels appelés, greffon, présents sur la longueur de la chaîne macromoléculaire. Il a deux groupements fonctionnels qui peuvent être greffés, les hydroxyles présents sur les carbones C-3 et C-6 et la fonction amine. La modification du chitosane par greffage permet d'augmenter ses caractéristiques telles que la solubilité, les propriétés bactériennes et antioxydantes [109,110].

Ce greffage modifie également le pouvoir de chélation, de complexation [111], d'adsorption et l'effet bactéricide de ce dernier. Cependant, ces modifications n'influent pas sur la biodégradabilité et la biocompatibilité de chitosane [112]. Il y a différentes méthodes de greffage de chitosane on peut citer :

- Greffage par copolymérisation : il nécessite l'utilisation d'un amorceur de la réaction. À l'heure actuelle, il existe plusieurs inhibiteurs tels que le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium, le nitrate d'ammonium citrique, le bromate de thiocarbonate de potassium, le dipériodatocupérate (III) de potassium. Les facteurs qui peuvent influencer le greffage par copolymérisation sont : la concentration en inhibiteur de la réaction, la concentration en monomère, température de la réaction, temps de réaction
- Greffage par irradiation : une attention particulière est accordée aux polymères d'origine naturelle en vue de remplacer les polymères issus des huiles industrielles avec un meilleur respect de l'environnement et une gestion améliorée des ressources naturelles. La technique radiochimique est une technique utilisée, récemment, pour le greffage de chitosane. Elle repose sur l'utilisation d'une source d'irradiation ( irradiation, ou micro-ondes). Les paramètres qui influent sur le taux de greffage par irradiation sont : la composition du solvant, la concentration en monomère à greffer, le taux de la dose de radiation et le temps de la radiation. A ce jour beaucoup de greffage ont été réalisés grâce à cette nouvelle technique.
- Greffage enzymatique : l'utilisation d'enzyme pour le greffage de chitosane est une méthode avantageuse, car les enzymes sont moins agressives contrairement aux réactifs chimiques. Cette technique permet un greffage sélectif de chitosane [113].

### 4. Quelques applications de chitosane

a. Traitement des eaux : les propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le traitement des eaux usées [114] de l'eau potable (coagulation, floculation, filtration, adsorption), des eaux de piscine (agent chélatant de cations),...etc. ses excellentes propriétés floculantes permettent l'élimination des matières minérales (colloïdes) et organiques (papeterie et textile) mais aussi des microorganismes et en font de lui un matériau de choix pour le traitement des eaux usées.

b. Agriculture : les matériaux encapsulés à base de chitosane se trouvent également dans des produits agricoles [115,116]. Le chitosane est utilisé comme ingrédient des certaines applications et comme film comestible pour protéger les aliments, agent émulsionnant, stabilisant de couleur, additifs alimentaires des animaux.

c. Médecine : les propriétés biologiques du chitosane ont permis la réalisation de quelques produits forts intéressants comme le traitement des ulcères variqueux, la fabrication de peau artificielle utilisée pour le traitement des grandes brûlures : à la fois perméable à l'air, hydratante, cicatrisante et bactériostatique [117, 118].

d. Cosmétique : l'excellente tolérance du chitosane, sa parfaite innocuité, son action sur la régénération cellulaire jointe à ses multiples propriétés en font un actif idéal pour des produits hydratants et soins régénérant et protecteurs [119,120].

e. Chimie, il est utilisé en tant que super absorbant [121,122], phase stationnaire pour la chromatographie [123], capteur ou encore support pour la catalyse. Un autre domaine potentiel est celui des peintures, il permet également d'économiser les additifs chimiques.

### VI-Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Sur le plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration de surface du complexe formé à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide,  $q_e$ , en  $\text{mol.g}^{-1}$  ou  $\text{g.g}^{-1}$  ou unités dérivées) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse ( $C_e$ , en  $\text{mol.L}^{-1}$  ou  $\text{g.L}^{-1}$  ou unités dérivées). La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [124]:

$$Q_e = (m/V) * (C_0 - C_e) + q_0 \quad (1)$$

$V$  : volume de solution,

$m$  : masse de solide adsorbant,

$C_0$  : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

$q_0$  : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll. [125], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [126] et de Limousin [127], présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, en distinguant les formes d'isothermes suivantes :

- La forme H, dite de « haute affinité »,
- La forme L, dite de « Langmuir »,
- La forme C, dite de « partition constante »,
- La forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes L et H sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme H est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide ; La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

### **VII-Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté**

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature, où les modèles distingués sont comme suit :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ;
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, T<sub>th</sub>, Redlich-Peterson) ;
- les modèles à quatre paramètres ou plus.

### 1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K \cdot C_e^n \quad (2)$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

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

$k$  : Constante de Freundlich (L/g).

$n$  : Intensité d'adsorption,

$n$  est généralement compris entre 0 et 1. La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [128] que des faibles valeurs de  $n$  ( $0.1 < n < 0.5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0.5 < n < 1$ ) ou faible ; pour  $n = 1$  : l'isotherme est linéaire donc de type C.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (3)$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $n$  et  $K$ .

### 2. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) et dont les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $Q_m$ ), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre  $K$  qui est le rapport  $\frac{|\text{complexes}|_{\text{éq.}}}{|\text{Sites libres}|_{\text{éq.}} \cdot |\text{Soluté}|_{\text{éq.}}}$ .

En remplaçant les activités par des concentrations et  $K$  par  $K_L$ , l'équation devient :

$$K_L = Q_e / (C_e (q_m - Q_e)) \quad (4)$$

$$Q_e / Q_m = (K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e) \quad (5)$$

Avec  $K_L$  la constante d'équilibre de Langmuir et  $q_m$  le taux de recouvrement de la surface.

Des développements de l'équation précédente ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/(K_L * C_e * Q_m) \quad (6)$$

$Q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

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

$Q_m$  : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

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

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$C_e / Q_e = 1 / (K_L * Q_m) + C_e / Q_m \quad (7)$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :  $C_e / Q_e = f(C_e)$ , ce qui nous permettra d'accéder aux constantes  $Q_m$  et  $K_L$ .

### *3. La cinétique adsorption/désorption*

Dans la littérature la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), est considérée comme comprenant cinétiquement trois étapes importantes ci-dessous, excluant le transport du soluté au sein de la solution est exclu, notamment quand le système est agité :

a. La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore diffusion externe ;

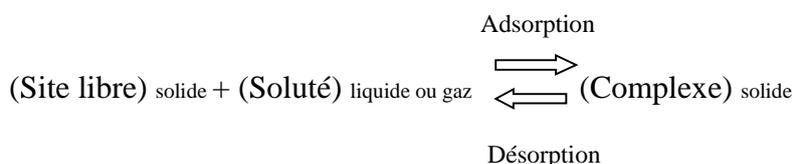
b. La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire ;

c. La réaction d'adsorption (et de désorption) dite réaction de surface.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [131, 132] ont considéré que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption. La désorption présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse, quand elle a lieu significativement ( $KL$  faible,  $n > 1$ ).

### 4. Approche Théorique De La Cinétique Globale

Comme déjà mentionné précédemment, la réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide) pour conduire à des complexes de surface entre le soluté et le solide peut être globalement schématisée par :



Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse  $k_{\text{ads}}$  ou  $k_1$ ) et de sa réaction inverse de désorption ( $k_{\text{des}}$  ou  $k_{-1}$ ), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre  $K^0$ .

#### a. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  [128]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit :

#### b. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$dq_t/dt = K_t (q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ] et à l'équilibre [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ], respectivement.

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln (q_t - q_e) = \ln q_e - K_1 * t \quad (9)$$

c. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre [133]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

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

Avec  $k_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ] et à l'équilibre [ $\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$ ], respectivement.

L'intégration de l'équation donne :

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

### VIII-Optimisation par plan d'expérience : méthode RSM

Un plan d'expériences (Design of Experiment) est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais en utilisant un modèle postulé. Les plans d'expériences sont apparus en 1925 avec les travaux de Fisher [134], les premières applications ont été pour l'agriculture dont l'importance était de réduire le nombre d'expériences (simulation) pour connaître l'influence de différents paramètres. Le Docteur G. Taguchi, dans les années 70, a su rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie où l'on peut les retrouver aujourd'hui à tous les niveaux. Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toute les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt  $Y$  et des variables  $X_i$ .

La méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs :

- La réponse : qui correspond à la grandeur physique étudiée ;

- Les facteurs : qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensées influencer sur les variations de la réponse. La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant  $N$  de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale mais aussi homogène, les  $p$  inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude. La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

- Les études de criblage ou screening,
- Les études de surface de réponse (RSM).

Dans une application de la méthodologie de surface de réponse (RSM), les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative, le but étant de déterminer comment la réponse varie.

### *1. Méthodologie des plans d'expériences*

Pour l'élaboration d'un plan d'expériences, on passe généralement par les trois étapes suivantes [135] :

#### a. La recherche des facteurs influents

Cette étape consiste à répondre à un ensemble de questions concernant l'influence des facteurs considérés sur le phénomène étudié : Parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur la réponse, lesquels ont une influence significative ?

Une fois les facteurs influents sont bien déterminés et leurs influences est quantifiées, on passe au second stade :

#### b. La modélisation

Dans cette phase, on cherche quelle est la forme de l'influence définie dans la première étape : linéaire, courbe.... et quelle est l'équation mathématique régissant, avec une précision donnée, la variation du phénomène en fonction des facteurs influents.

La modélisation d'une réponse se fait en choisissant des points expérimentaux dont le nombre est au moins égal à la somme des effets, des interactions et des effets quadratiques. Ainsi on définit une matrice de  $n$  lignes et  $k$  colonnes, où  $n$  est le nombre d'expériences et  $k$  est le nombre des effets.

### c.L'optimisation

Après la détermination de la forme graphique et analytique de notre réponse, il est primordial d'aller chercher les conditions expérimentales donnant le meilleur résultat. Cette étape nécessite préalablement une connaissance assez profonde du phénomène étudié.

#### *2. Concept de surface de réponse*

La réponse d'un système mécanique à des variables aléatoires stimuli peut être obtenue par modèles physiques successifs (appelée surface de réponse physique par la suite), ou par ajustement d'une fonction mathématique (appelée surface de réponse analytique), en général de forme polynomiale, sur une base de données. Cette partie propose de présenter les techniques et outils de construction de ces surfaces de réponse en mécanique et de les situer dans le cadre plus général de la fiabilité des structures.

#### *3. Méthode des surfaces de réponse (M.S.R) : principes et définitions*

Dans le cas général, on appelle surface de réponse, la représentation géométrique de la réponse d'un processus physique spatio-temporel aléatoire à des variables stimuli. La propriété étudiée, ou réponse  $Y$ , résulte alors du transfert par une fonction de réponse explicite, ou fonction de transfert, des variables d'entrée du système, le changement de valeurs de ces variables entraînant un changement de la valeur de la fonction de réponse. Les modèles expérimentaux des surfaces de réponse prennent en considération le choix des variables stimuli, la définition des périodes d'observation et le calcul d'erreur. Les variables d'entrée, stimuli représentatifs du phénomène, sont notées  $X_i$  ( $i = 1; \dots; n$ ), et sont appelées aussi variables de base du phénomène. Elles sont caractérisées par un ensemble d'informations statistiques notées  $\rho_j$  ( $j = 1; \dots; p$ ) (fonctions de distribution indépendantes ou corrélées, moments normalisés, ...). Dans le cas général, les variables  $X_i$  sont des processus spatio-temporels, dits stochastiques ramenés à des vecteurs aléatoires lorsqu'on fixe les indices de temps et d'espace. En général, la forme explicite de cette fonction de transfert en fonction des variables de base est inconnue, et la recherche d'une approximation, appelée fonction de réponse, devient nécessaire. Le plus souvent, elle appartient à une famille de fonctions usuelles linéaires ou non, caractérisées par des paramètres  $x_k$  ( $k = 1; \dots; l$ ), aléatoires ou déterministes. L'ajustement de la réponse, basée sur une base de données expérimentales (expérimentation physique ou numérique) et une métrique pour le calcul d'erreur, permet de déduire les paramètres  $x_k$  [136].

Pour construire une surface de réponse, il faut donc fournir :

- $X = (X_1; \dots; X_n)$ , ensemble représentatif et ordonné des variables de base,
- $\mu = (\mu_1; \dots; \mu_p)$ , ensemble d'informations statistiques sur le vecteur  $X$  (fonctions de distributions indépendantes ou corrélées, moments normalisés, . . .),
- $(X/\mu)$  approximation de la réponse  $Y$ , formulée explicitement en fonction de  $X$  sachant les données statistiques  $\mu$ , et obtenue soit par ajustement des paramètres  $x$  (surface de réponse analytique), soit par modèles physiques successifs (surface de réponse physique),
- $\rho$  une métrique dans l'espace des variables de base et de la réponse. Cette métrique permet de mesurer la qualité de l'ajustement de l'approximation à la réponse  $Y$ .

#### *4. Historique de la méthode des surfaces de réponse*

La Méthode des Surfaces de Réponse (RSM) s'est développée dans différents domaines scientifiques, citons en particulier : la biologie, la chimie, les sciences humaines et l'agronomie. La construction de courbes de croissance en biologie animale et végétale, l'étude de fertilisation des sols et l'agronomie durant les années 30, sont les premiers domaines dans lesquels l'approche des surfaces de réponse a été utilisée. Au cours des années 50 les chimistes Box et Wilson ont développé le concept de surface de réponse en s'appuyant sur les techniques de régression analytique et la conduite d'expériences. Le choix des variables stimuli et l'affectation de leur poids relatif étaient des points essentiels dans la méthodologie M.S.R durant cette période et elle a été enrichie par la définition des périodes d'observation et les calculs d'erreurs. La construction des fonctions de réponse de type analytique, sous certaines conditions de régularité est essentiellement basée sur des formes polynômiales. De nombreux modèles potentiels sont apparus durant les dernières décennies, et le modèle de référence, qui constitue un apport théorique bien structuré, est le modèle optimal sous contraintes dans le cas de fonctions linéaires.

Des modèles non linéaires ont également été développés, un essor particulier étant observé avec le développement des moyens de calcul informatiques. Pour le secteur pétrolier offshore, c'est durant les années 80 que les programmes internationaux visant au développement de méthodologies de calcul de fiabilité des ouvrages en mer ont été lancés. Cela a conduit à la réalisation de logiciels de calcul de ces ouvrages. La méthodologie de surfaces de réponse est largement utilisée en mécanique probabiliste qui est une extension de l'approche déterministe. Elle est un outil de dimensionnement des structures sollicitées par des chargements aléatoires comme c'est le cas pour les structures marines, où la prise en compte des incertitudes et des aléas en termes de modélisation est nécessaire. La RSM permet une approche rationnelle des

études de sensibilité et fournit des outils d'aide à la décision qui intègre le risque structural et le risque socio-économique. Les questions de sécurité des ouvrages ont été soulevées durant les années 90, la RSM étant alors un outil performant pour l'évaluation des risques et la requalification des ouvrages pétroliers [136].

### 5. Notion de modélisation mathématique

La méthode des plans d'expériences repose essentiellement sur la création et l'exploitation de modèles de la fonction objective (réponse). Il est donc naturel d'analyser dans les détails cette composante primordiale [137].

On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = B_0 + \sum_{I=1}^n B_I X_I + \sum_{I=1}^n \sum_{J>I}^p B_{IJ} X_I X_J + \sum_{I=1}^n B_{II} X_I^2 + \epsilon$$

Y : Est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

X<sub>I</sub> : Représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

B<sub>0</sub>, B<sub>I</sub>, B<sub>II</sub>, B<sub>IJ</sub> : Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Le coefficient a<sub>0</sub> représente toujours la moyenne des réponses mesurées y des N expériences du plan.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle à priori".

### 6. Analyse bidimensionnelle

#### a. La régression

La régression est la mise en équation de la relation entre deux variables X et Y. on cherche à déterminer.

### *b. Coefficient de corrélation*

Le coefficient de corrélation traduit la liaison entre deux variables X et Y, il est possible de faire une première analyse des corrélations grâce à deux méthodes, de façon analytique avec la valeur numérique du coefficient de détermination (que l'on appelle force de liaison), ou de façon graphique avec l'observation de l'allure du nuage de points en fonction des valeurs des coefficients de corrélation [134].

### *c. Covariance*

L'objectif de la covariance est de quantifier la liaison entre deux variables X et Y, de manière à mettre en évidence le sens de la liaison et son intensité.

**Signification :** La covariance mesure la tendance des deux variables à être simultanément au-dessus ou en dessous de leurs espérances respectives. Elle modélise une liaison monotone. La covariance d'une variable avec elle-même est la variance, la relation est toujours positive.

#### • **La force de liaison**

La valeur absolue du coefficient de corrélation permet de mesurer le risque d'erreur, en affirmant qu'il existe une liaison statistiquement significative entre les deux variables concernées, mais, il ne permet pas d'évaluer directement la force de cette liaison. Pour connaître l'importance de variable x sur y, il faut calculer le coefficient de détermination R<sup>2</sup>, cet indice exprime directement la part en pourcentage de la variance de y expliquée par celle de x

### *7. Optimalité*

La précision des coefficients, et donc la précision des valeurs de la modélisation, dépendent uniquement [138] :

- De la valeur de la variance de régression
- Du placement des points d'expériences (matrice d'expériences X) ;
- Du type de modèle utilisé (matrice d'expériences X).
- Des valeurs mesurées de la réponse n'intervenant pas (le terme pour un type de modèle donné, on recherchera donc le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible. On gardera à l'esprit que, dans tous les cas, un critère d'optimalité ne s'applique que pour une situation bien définie, c'est-à-dire pour laquelle on a fixé : le nombre d'expériences du plan et le modèle d'interpolation choisi.

**Partie  
expérimentale**

L'objectif de ce chapitre est de décrire la méthodologie adoptée dans ce travail pour élaborer les composites à base de chitosane : Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, et de nanocomposites Chit-NPsMgO dissous dans le NaOH avec un taux de calcination de 2h, Chit- NPsMgO dissous dans l'éthylène glycol avec les taux de calcination de 2h et de 5h, de présenter les différentes techniques d'analyse utilisés pour caractériser ces matériaux et enfin détailler la technique de décontamination de deux colorants de nature acide utilisée en montrant les paramètres susceptibles d'influencer leur taux d'élimination.

### I-Produits utilisés et leurs propriétés

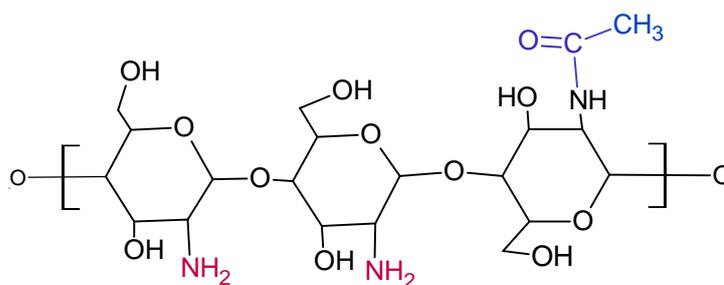
#### 1. Produits utilisés

Les matériaux utilisés tout au long de ce travail sont : Le chitosane, l'acide chlorhydrique (37-38%), l'hydroxyde de sodium, l'acide acétique (99,8%), le persulfate d'ammonium, l'aniline, le glutaraldéhyde, l'aniline, l'épichlorohydrine, l'éthylènediamine, le nitrate de magnésium, le rouge télon lumière AR42 et le jaune erionyl 4R.

#### 2. Propriétés des produits

##### a. Chitosane

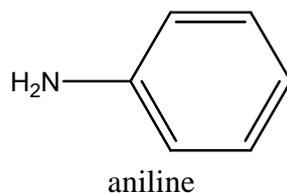
Le chitosane est un polysaccharide cationique de structure linéaire de N-acétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine liés en - (1-4).



**Figure 1** : Structure chimique du Chitosane

##### b. L'aniline et la polyaniline

L'aniline est un monomère liquide de formule chimique C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, de masse molaire M= 96,12 g/mole et de masse volumique  $\rho = 1.02$  g/ml. Il est miscible avec le chloroforme, l'éthanol, l'éther éthylique, le benzène, l'acétone, les lipides et dans HCl.



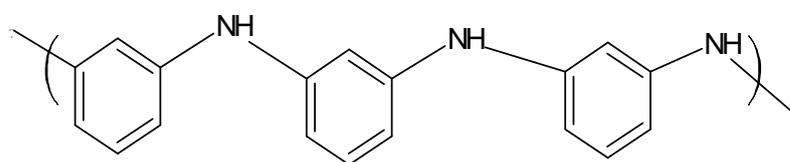
**Figure 2 :** Structure chimique de l'aniline

La polyaniline est un polymère conducteur aux multiples applications en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée, de la facilité de sa synthèse et de son dopage. Il est obtenu par la polymérisation chimique qui est la principale méthode commerciale de production.

La polyaniline existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote. Les 3 états principaux sont :

- la leucoéméraldine : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- l'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la polyaniline.
- la pernigraniline : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [139].

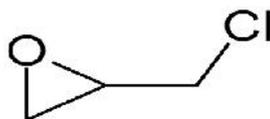
La forme conductrice de la polyaniline est un sel d'éméraldine qui peut être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimique ou électrochimique, comme pour la plupart des polymères  $\pi$ -conjugués. Lors du dopage redox, le nombre d'électrons de la chaîne varie alors que le nombre de protons reste inchangé.



**Figure 3 :** Structure de la polyaniline

### *c.Épichlorohydrine*

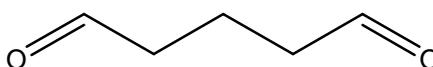
L'épichlorohydrine de formule chimique C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO est un liquide incolore à forte odeur, de masse molaire M= 92,52 g/ mole et de densité d= 1.183. Sa solubilité est de 6.59 g/100 ml dans l'eau à 25 °C il est miscible dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le trichloroéthylène et le tétrachlorure de carbone.



**Figure 4 :** Structure de l'épichlorohydrine

### *d. Le glutaraldéhyde*

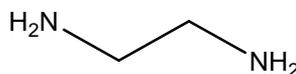
Le glutaraldéhyde de formule chimique  $C_5H_8O_2$  est un liquide incolore très odorant, d'aspect huileux, de masse moléculaire  $M = 100.12$  g/mole, de densité  $d = 1.061$  et de pureté 98%. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et dans le benzène.



**Figure 5 :** Structure du glutaraldéhyde

### *e. Éthylènediamine*

L'éthylènediamine de formule chimique  $C_2H_8N_2$  est un liquide incolore, de masse moléculaire  $M = 60.21$  g/mole, de densité  $d = 0.899$  et de pureté 99%. C'est un précurseur largement utilisé pour divers polymères. Elle est miscible à l'eau et est hygroscopique.



**Figure 6 :** Structure de l'éthylènediamine

### *f. Nitrate de magnésium*

Le nitrate de magnésium de formule chimique  $Mg(NO_3)_2(H_2O)_6$  et de masse moléculaire de 256 g/mole, est un sel hygroscopique et soluble dans l'eau et dans l'éthanol.

### *g. Persulfate d'ammonium*

Le persulfate d'ammonium  $(NH_4)_2S_2O_8$  est un oxydant fort de masse moléculaire 228 g/mole et sa masse volumique  $\rho = 1.9$  g/cm<sup>3</sup>.

### *h. Le rouge télon lumière*

Le nom chimique est le sel (acide 2-naphthalène sulfonique, 6-amino-4-hydroxy-5-((2-(phénylsulfonyl) phényl) azo) de sodium, connu sous le nom commercial le rouge télon lumière AR42. C'est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants soluble dans l'eau et destiné à la teinture des textiles, de formule moléculaire  $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$ , de



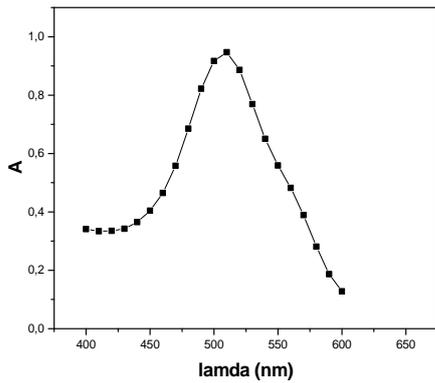


Figure 9 : Balayage spectrale de l'AR42.

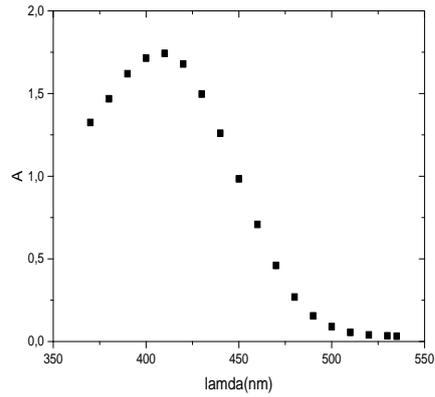


Figure 10 : Balayage spectrale du 4R

On remarque sur les figures 9 et 10 que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$  et  $410 \text{ nm}$  pour le AR42 et 4R respectivement. A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour les deux colorants. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Les résultats obtenus sont donnés par les figures 11 et 12 :

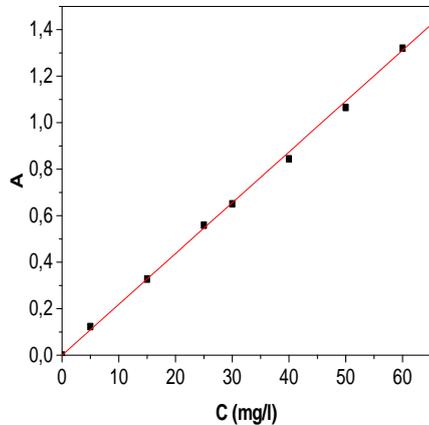


Figure 11 : Courbe d'étalonnage du colorant AR42.

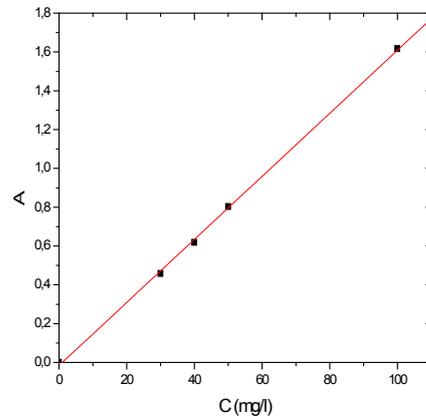


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du 4R.

### III-Préparation des composites

#### 1. Préparation du composite Chit-PAN

##### a. Protocole expérimental

D'une part, une masse de 2 g de Chit est solubilisée dans 80 ml d'acide acétique à 2% (V/V) et le mélange obtenu est mis sous agitation magnétique pendant 24h. D'autre part, une quantité de 0,0165 mol d'aniline est solubilisée dans 80 ml de HCL à 1 M et laissé sous agitation magnétique pendant 15 min. Les deux solutions ainsi préparées sont ensuite mélangées et gardées sous agitation magnétique pendant 30 minutes. En outre, une quantité de 0,02 mole de persulfate d'ammonium sous flux d'azote est ensuite introduite dans le mélange. Le rapport molaire entre l'oxydant et le monomère est égal à 1,2. Le mélange est laissé sous agitation pendant 12 h. Le produit obtenu est alors filtré puis lavé à l'eau distillée plusieurs fois, puis à l'éthanol jusqu'à la décoloration totale du précipité. Après filtration, le composite obtenu est stocké dans des boites de pétri qui sont laissées sécher à l'étuve à 60°C pendant 24h ; le matériau ainsi obtenu est alors finement broyé [139].

##### b. Structure de greffage

La structure de greffage du chitosane par la polyaniline que nous proposons est donné par la figure 13 :

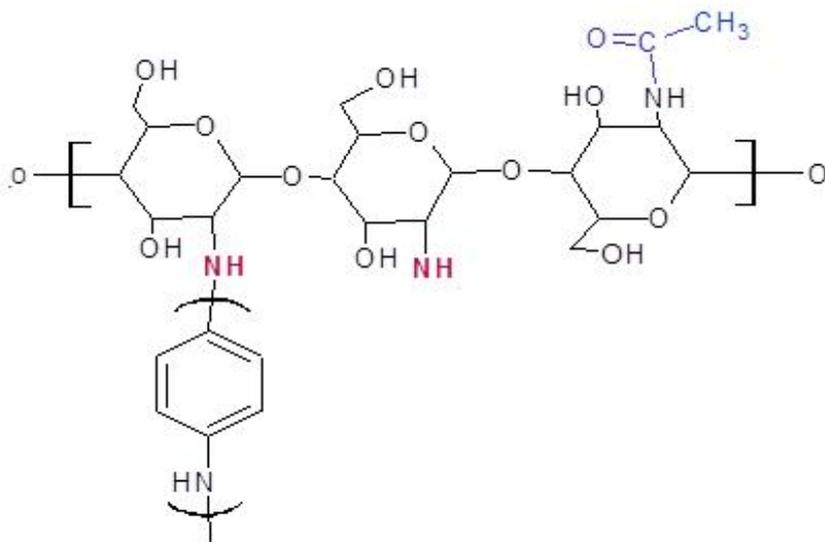


Figure 13 : Structure de greffage Chit-PAN [139].

### *2. Préparation des composites Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-EDA-PAN*

#### *a. Protocole expérimental*

Le composite Chit-GLA-PAN est préparé en dissolvant une masse de 1 g de Chitosane en poudre dans 40 ml d'une solution d'acide acétique à 2 % (V/V), et laissé sous agitation magnétique pendant 24 h. Après cela, 10 ml de GLA sont ajoutés à la solution précédente avec un rapport GLA/Chit égal à 5 ml/g. Le mélange est maintenu à la température de 4 °C pendant 24 h, puis lavé à l'eau distillée et transféré dans un bécher.

D'autre part, la quantité de 0,0165 mole d'aniline est solubilisée dans 20 ml de HCL à 0,5 M ; le tout est gardé sous agitation magnétique moyenne continue en vue de bien l'homogénéiser. Ce dernier est alors ajouté à la solution du chitosane-GLA qui a été préparée précédemment et le produit obtenu est alors agité pendant 2 h. Ensuite la quantité de 0,02 mole de persulfate d'ammonium est introduite dans le mélange réactionnel, avec une température fixée à 4 °C, pendant 12 h. Après réticulation, le mélange est neutralisé par le NaOH à 5%. Le produit obtenu est filtré puis lavé à l'eau distillée plusieurs fois et ensuite au méthanol. Ce composite est stocké dans des boîtes de petri et laissé sécher dans une étuve à 50°C pendant 48h. Enfin, le matériau final est broyé finement au moyen d'un mortier pour obtenir le composite Chit-GLA-PAN [140,141, 142, 143].

#### *b. Structure du composite Chit-GLA-PAN*

La structure du composite Chit-GLA-PAN que nous proposons sont donnée par la figure 14 :

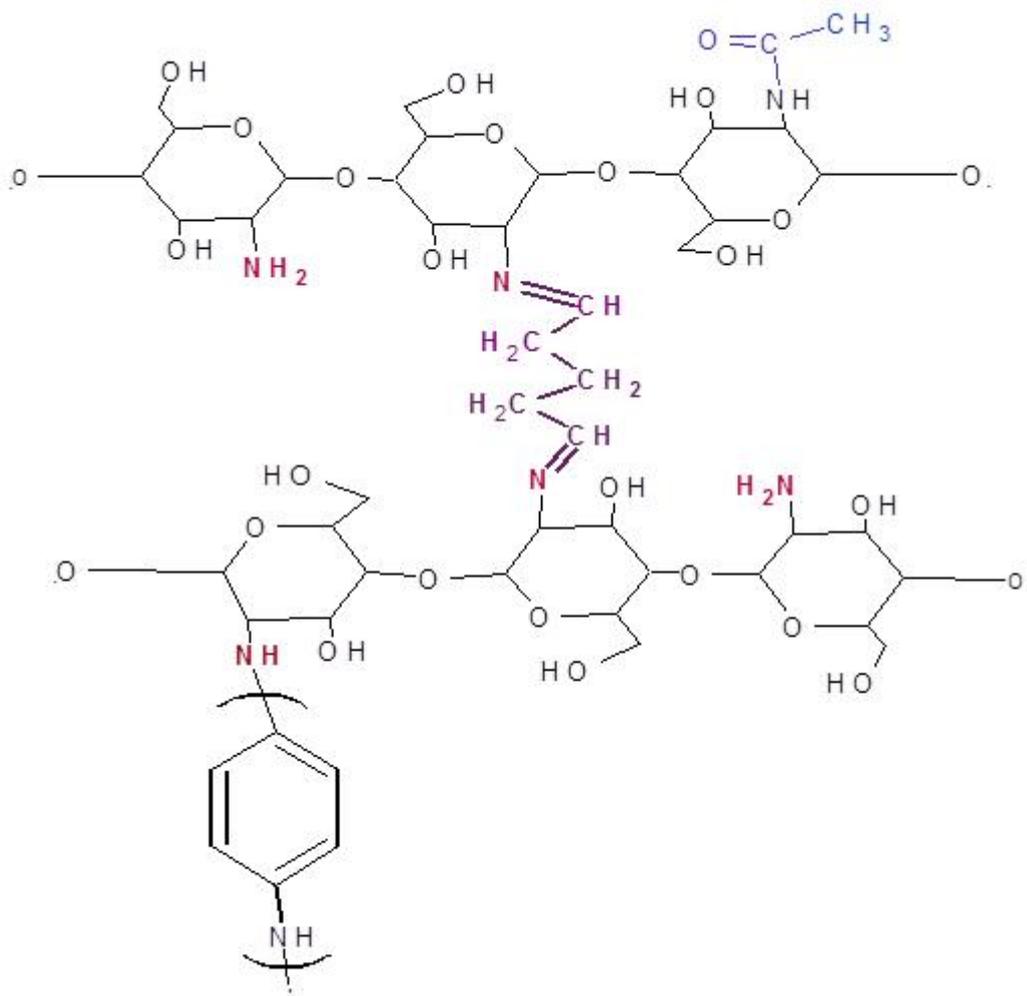


Figure 14 : Structure du Chit-GLA-PAN [140, 141, 142,143].

### 3. Préparation du nanocomposite Chit-NPsMgO

#### a. Préparation des nanoparticules MgO dissous dans le NaOH

Pour préparer les nanoparticules de MgO nous procédons :

Tout d'abord, le nitrate de magnésium est solubilisé dans 250 ml de NaOH pendant 30 minutes. Le produit obtenu est précipité dans 250 ml d'une solution de NaOH à 0,4M sous agitation moyenne et continue. Le pH final de la solution est ajusté à la valeur 12. Le mélange obtenu est centrifugé et le précipité récupéré est lavé à l'eau distillée et au méthanol ; il est ensuite séché dans une étuve à 80 °C, pendant 24 h. Le composé inorganique de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  qui en résulte est alors calciné dans un four à 800 °C, pendant 2h. Enfin, les nanoparticules MgO récupérées sont dissoutes dans une solution de NaOH, après un temps de calcination de 2 h [144].

### *b. Préparation des nanoparticules MgO dissous dans l'éthylène glycol*

Une masse de 12.3 g de nitrate de magnésium est dissoute dans 25 ml d'éthylène glycol, sous agitation magnétique, ensuite une solution de carbonate de sodium y est ajoutée et le mélange obtenu est placé dans un bain à ultrasons, pendant 2h. Ce dernier est laissé reposer pendant 5h, et est ensuite filtré puis lavé à l'eau distillée. Le précipité recueilli est alors séché à l'étuve à 50 °C, pendant 24h. Après séchage, le produit est calciné dans un four à 800 °C, pendant une durée de 2h. Enfin, des nanoparticules MgO dissoutes dans l'éthylène glycol sont obtenues, après un temps de calcination de 2 h [145].

La même procédure a été suivie pour la préparation des nanoparticules MgO dissoutes dans l'éthylène glycol, après un temps de calcination de 5 h.

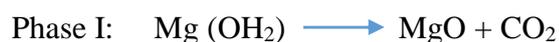
### *c. Préparation du composite Chit-NPs MgO*

Une masse de 1 g de nanoparticules MgO est d'abord dissoute dans 100 ml d'acide acétique à 1%. Ensuite, une masse de 1 g de chitosane est alors ajoutée au soluté précédent et le tout placé dans un bain à ultrasons, pendant 1h jusqu'à avoir une solution claire. Après, une quantité de NaOH à 1M est ajoutée goutte à goutte au mélange précédent jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur 10. Ce mélange est chauffé à 80°C pendant 5 h. Le produit ainsi obtenu est récupéré, filtré et lavé à l'eau distillée plusieurs fois. Après filtration, le composite recueilli est stocké dans des boîtes de petri et laissé sécher à l'étuve à 60°C, pendant 24h ; le matériau est finalement broyé finement au moyen d'un mortier [145]. A la fin, le composite de Chit-NPsMgO dissout dans la solution de NaOH est obtenu, après un temps de calcination 2h.

La même procédure a été suivie pour préparer le composite Chit-NPsMgO dissout dans l'éthylène glycol, après un temps de calcination de 5h.

### *d. Proposition du mécanisme*

Les étapes de la préparation des nanoparticules de MgO sont :



## **IV-Adsorption des colorants**

L'élimination ou l'adsorption des colorants est effectuée par la méthode physique. Le taux d'élimination peut être influencé par plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant en solution, le pH et la masse de l'adsorbant.

### *1. Cinétiques d'adsorption des colorants*

En vue de déterminer expérimentalement les cinétiques de la biosorption, une solution de 50 ml de colorant avec une concentration donnée est mise en contact dans un bécher avec une quantité connue de biosorbant, à la température ambiante. L'ensemble est mis sous agitation magnétique afin d'assurer un contact maximal entre les deux constituants et une grande homogénéisation de la solution ; la vitesse d'agitation est maintenue fixe (vitesse moyenne de l'agitateur). Après un temps  $t$ , le mélange est centrifugé, et le filtrat obtenu est analysé par spectrophotométrie UV-visible.

La quantité de produit adsorbée est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant et est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad (12)$$

Avec,

$Q_e$  : La quantité de colorant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : La concentration initiale de la solution colorée ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  : La concentration de la solution colorée à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  : Le volume de l'adsorbat (L)

$m$  : La masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $Q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ).

### *2. Influence du pH*

Le pH des solutions du colorant varie entre 2 et 12 et est ajusté en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1M ou une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1M. Le pH du mélange est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre ; ce mélange est ensuite centrifugé et le filtrat obtenu est analysé par spectrophotométrie UV-visible.

### *3. Influence du de concentration*

Dans le but de démontrer l'effet de la concentration des colorants sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations du colorant ; ces dernières étaient comprises entre 20 et 300 mg/L, avec un volume total fixé à 50 mL. Le pH de toutes les solutions utilisées a été ajusté au pH optimal.

### *4. Effet de la masse de biosorbant sur l'adsorption*

Un certain nombre d'expériences ont été effectuées avec différentes masses du biosorbant afin d'étudier l'effet de la masse du biosorbant sur l'adsorption. Les concentrations étaient comprises entre 20 et 60 mg/L avec un volume total fixé à 50 mL. Le pH des solutions préparées a été ajusté au pH optimal. Les concentrations des solutions et le temps de contact ont été fixés aux valeurs optimales.

## **V-Méthodes de caractérisations**

Dans notre étude nous avons utilisé les méthodes de caractérisations suivantes : le spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZE au niveau de laboratoire de chimie inorganique et environnement -Tlemcen , la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR – 8400 de marque SHIMADZU ( laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement-Tlemcen, la diffraction de rayon X de marque BRUKER AXS (l'université de Tlemcen), l'Analyse Thermogravimétrique ATG de marque SDT Q 600 ( l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay- France ICMMO), le Microscope Optique à Balayage de marque Grimm supra 55 VP ( l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay- France ICMMO), l'Analyse Thermique Différentielle DSC de marque Q 2000 et le Zéta Sizer (Laboratoire de Recherche Macromoléculaire –Tlemcen).

### *1. Spectrométrie UV-visible*

La spectrométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 nm et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en information sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le spectre UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qu'on traitera plus loin. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une adsorption dans le visible mais également aux composés qui sont obtenus par une réaction chimique présent une telle absorption [146].

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur  $I$  (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu. L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale [146].

L'absorbance est une grandeur la plus utilisée et elle est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ .

### *2. La microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI<sup>e</sup> siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm. Le MEB fonctionne sous vide de l'ordre de  $10^{-3}$ Pa, avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière [147]. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistré sur un film photographique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. La microscopie Electronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ [147].

### 3. Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. L'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (et donc de longueur d'onde supérieure à celle du rouge qui va de 500 à 780 nm). La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et 1 000 000 nm (ou encore entre 0,78  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ). L'infrarouge est subdivisé en :

-IR proche (PIR : de 0,78  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ ),

-IR moyen (MIR : de 1,4 à 3  $\mu\text{m}$ )

-IR lointain (de 3  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ).

Cette classification n'est cependant pas universelle : les frontières varient d'un domaine de compétence à l'autre sans que l'on ne puisse donner raison à qui que ce soit. Le découpage peut être lié à la longueur d'onde (ou à la fréquence) des émetteurs, des récepteurs (détecteurs), ou encore aux bandes de transmission atmosphérique [148].

La région infrarouge du spectre électromagnétique se situe juste au-delà de la partie rouge du visible, d'où son nom. L'unité commensurable à l'énergie que l'on utilise est le nombre d'ondes par centimètre ( $\text{cm}^{-1}$ ). La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique d'analyse qui est liée aux propriétés de vibration des liaisons interatomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. La spectroscopie infrarouge est généralement utilisée sur les diamants pour identifier leur type. Dans le cadre de cette étude, elle nous permettra également d'identifier les éventuelles impuretés [149].

### 4. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. Cette technique est non destructive et nécessite la mise en jeu d'une faible masse d'échantillon (environ 30 mg). Elle est systématiquement utilisée pour identifier les phases présentes dans le solide et déterminer les caractéristiques structurales de celle-ci. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D8 utilisant K de cuivre. L'identification des phases formées est faite à partir des diagrammes de

poudre de diffraction des rayons X simulés pour les zéolithes [149]. La DRX permet d'autre part d'évaluer, au cours et en fin de synthèse, le pourcentage de cristallinité par rapport à un échantillon étalon (100% cristallin). Ce rapport se calcule en faisant le pourcentage de la somme des intensités de certains pics caractéristiques de l'échantillon synthétisé à celle des pics correspondant à l'échantillon standard dans les mêmes conditions.

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargées électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, ou les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes.

### *5. Thermogravimétrie (ATG)*

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée. Au cours d'une expérience de thermogravimétrie, la variation du poids (de la masse) d'un échantillon est mesurée durant un programme de température donné. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire à côté des décompositions. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance. Chaque accident dans le thermogramme correspond à une réaction donnée et peut être attribuée à la formation d'une substance donnée. L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte : Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène). L'objectif principale de cette méthode est de caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz. La plage de température d'essai comprise entre 100°C et 950°C. La décomposition de l'échantillon se fait en plusieurs étapes : Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape (figure14).

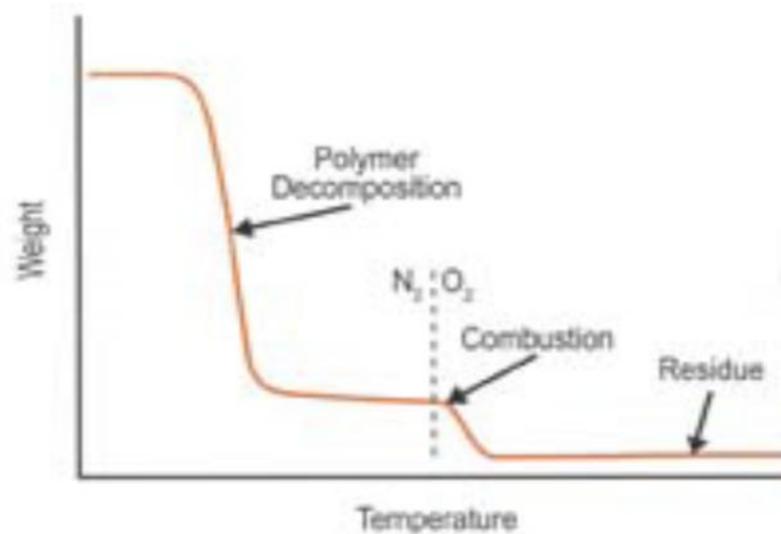


Figure 14 : Analyse thermogravettrique ATG

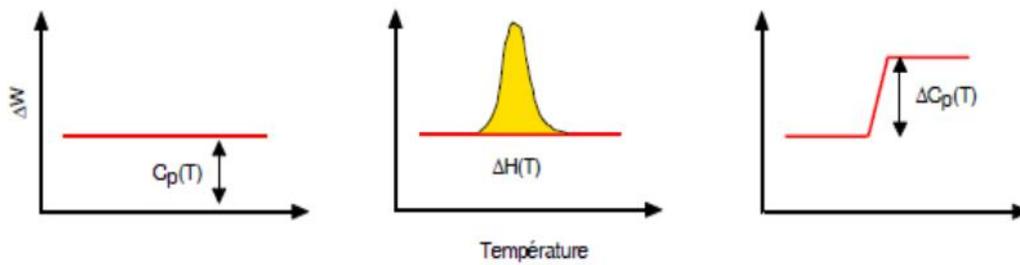
Etape 1 : Pertes d'huiles de molécules d'eau et d'oligomères

Etape 2 : Dégradation plus intense des liaisons chimiques

Etape 3 : Combustion sous oxygène, récupération des cendres.

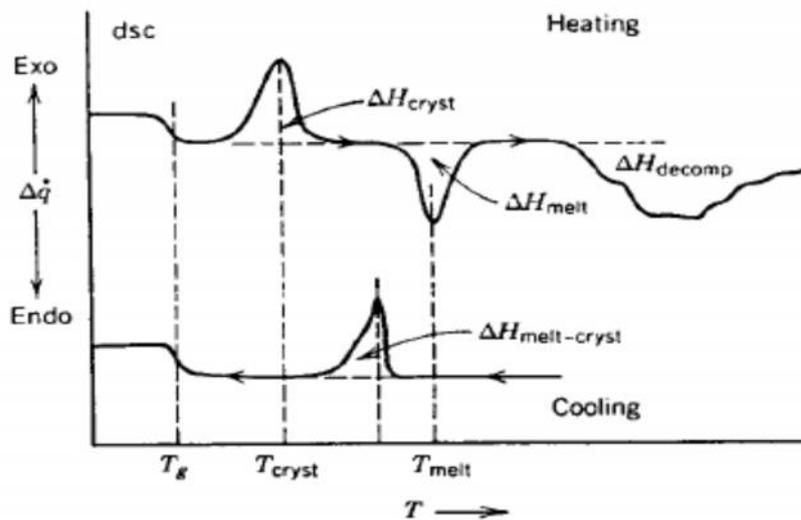
#### 6. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1er ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2ème ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de  $C_p$ ) comme le montre la figure 15.



**Figure 15** : Variation de  $c_p$  en fonction de la température pour un échantillon inerte (sans transition), avec transition thermodynamique de 1er ordre (ex. Fusion) et 2eme ordre (ex. Transition vitreuse).

Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée à la figure 12 où l'on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion. A des températures suffisamment élevées, le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnante (inerte ou oxydative).



**Figure 16** : Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin.  $T_g$  : température de transition vitreuse,  $T_{cryst}$ : Température de cristallisation,  $T_{melt}$ : température de fusion,  $H_{cryst}$ : enthalpie de cristallisation,  $H_{melt}$  : enthalpie de fusion,  $H_{decomp}$ : chaleur de dégradation

### *7. La diffusion dynamique de la lumière*

La série des Zeta Sizer Malvern mesure la taille des particules et des molécules d'en dessous du nanomètre jusqu'à plusieurs microns en utilisant la diffusion dynamique de la lumière. Elle mesure aussi le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique par électrophorèse laser Doppler et la masse molaire grâce à la diffusion statique de la lumière.

Le phénomène le plus connu et le plus exploité pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous un champ électrique. Il représente la charge moyenne à la surface hydrodynamique des particules en suspension dans un liquide.

Le potentiel zêta permet de prédire la stabilité d'une suspension colloïdale, car la répulsion électrostatique entre les particules est y proportionnelle. Lorsque la valeur absolue du potentiel zêta est plus grande que 30 mV, la suspension est considérée stable et les nanoparticules ne devraient pas s'agréger ni précipiter. Par contre, si la valeur absolue est plus petite que 30 mV, la suspension n'est pas stable et les risques d'agglomération, de floculation et de précipitation sont grands [150].

**Caractérisation  
physico-chimique**

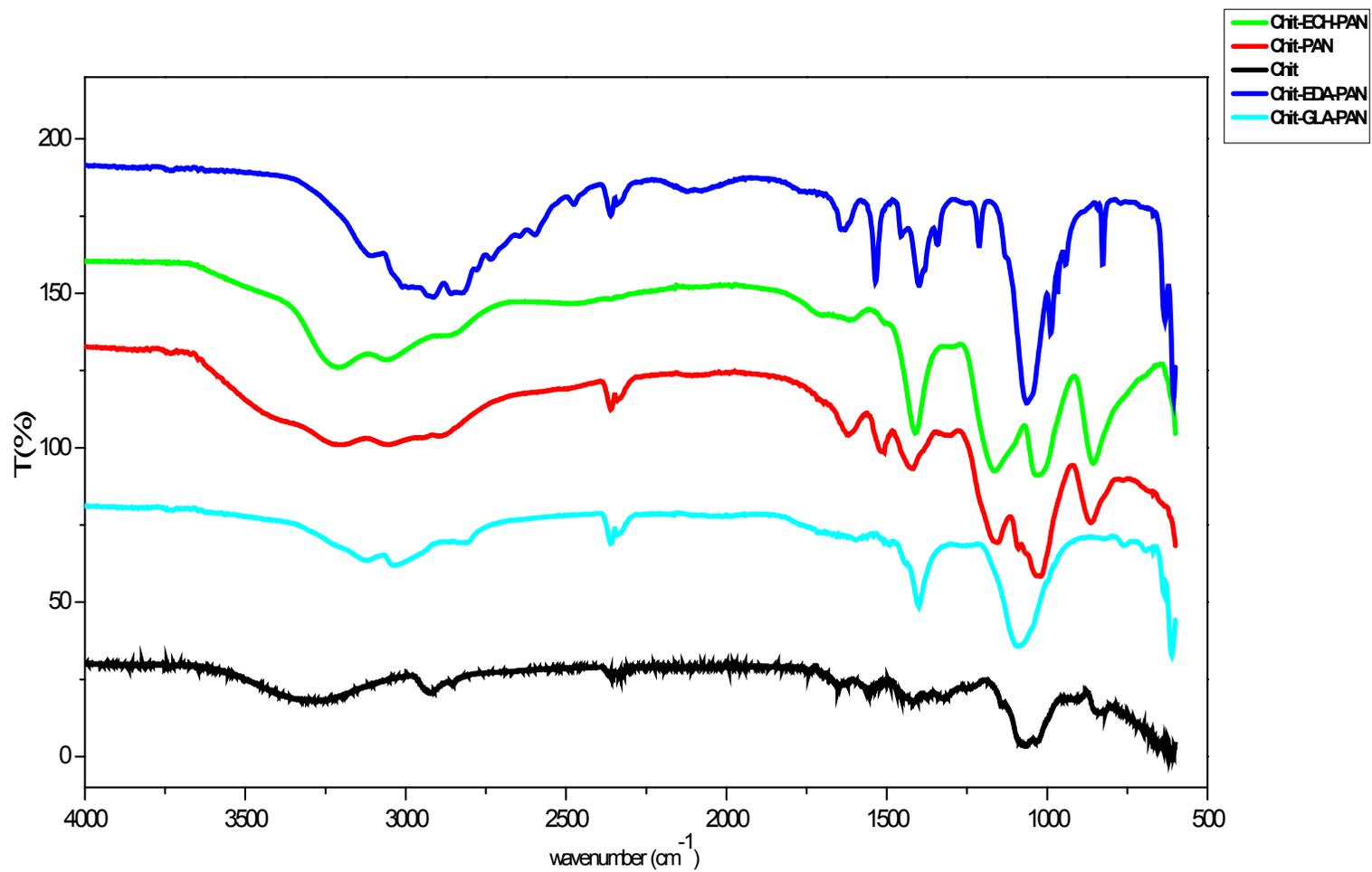
Nous présentons dans ce chapitre la caractérisation des composites élaborés par les différentes méthodes d'investigations : l'Analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier FTIR, la Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC, la diffraction de rayons X DRX, l'Analyse Thermogravimétrique ATG, l'Analyse par Microscope Electronique à Balayage MEB et l'Analyse Zéta Sizer.

Ce chapitre est divisé en deux parties : la première est consacrée à la caractérisation du Chit et Chit réticulé : Chit-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-EDA-PAN et Chit-ECH-PAN et la deuxième partie consiste à la caractérisation des nanocomposites à base de chitosane : NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-NaOH, NPsMgO-EG 2 heures, Chit-NPsMgO-EG 2heures, NPsMgO-EG 5 heures et Chit-NPsMgO-EG 5 heures.

#### **I-Caractérisation du Chitosane et Chitosane réticulé**

##### *1. Caractérisation par FTIR des composites : Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN*

La figure 1 représente le spectre infrarouge des différents composites : Chit, Chit-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN. Les principales bandes caractéristiques des différents adsorbants sont regroupées dans le tableau 1.



**Figure 1 :** Spectre infrarouge des composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN et le Chit.

Le spectre du chitosane seul montre une bande d'absorption large et forte à  $3285\text{ cm}^{-1}$  qui est provoqué par des vibrations d'étirement O-H, N-H et une liaison d'hydrogène intermoléculaire, une bande faible à  $2920\text{ cm}^{-1}$  dûe à la vibration d'élongation de C-H, une bande caractéristique de la fonction amide à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , une bande à  $1556\text{ cm}^{-1}$  est due à la flexion de  $\text{NH}_2$ . A  $1070\text{ cm}^{-1}$  une bande d'adsorption caractéristique du groupe hydroxyle secondaire sur la molécule de chitosane.

Dans les spectres du chitosane réticulé (PAN-ECH-Chit, PAN-GLA-Chit, PAN-EDA-Chit, Chit-PAN), les bandes d'adsorption caractéristiques du chitosane sont restés inchangés.

Pour les composites (PAN-ECH-Chit, PAN-Chit) une bande d'absorption large entre  $3631\text{--}2832\text{ cm}^{-1}$ , pour le composite PAN-GLA-Chit une bande large entre  $3320\text{--}2723\text{ cm}^{-1}$  par contre pour le composite PAN-EDA-Chit une bande large entre  $3337\text{--}2404\text{ cm}^{-1}$  ceci est due aux vibrations d'élongation N-H et O-H. Des bandes à  $1617\text{ cm}^{-1}$ ,  $1625\text{ cm}^{-1}$ ,  $1604\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la flexion du NH, une bande large pour le composite PAN-GLA-Chit à  $1654\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison  $\text{N}=\text{C}$  ce qui confirme la réticulation du glutaraldehyde sur le composite. Un pic intense pour le composite Chit-EDA-PAN à  $1538\text{ cm}^{-1}$  ceci est due au greffage de l'éthylenediamine sur le composite, par contre cette bande est très faible pour les composites Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN et Chit-PAN à  $1519\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1519\text{ cm}^{-1}$  cette dernière est lié à la structure de l'azote quinone [151]. Des bandes à  $1405\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1404\text{ cm}^{-1}$  sont des bandes caractéristiques du cycle benzoïde pour les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN [152, 153]. Des bandes d'absorptions intenses à  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $1063\text{ cm}^{-1}$ ,  $1064\text{ cm}^{-1}$  et  $1032\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations caractéristiques de l'étirement C-O cette dernière est plus large pour le composite Chit-ECH-PAN ce qui indique que l'épichlorohydrine est bien réticulé. La région entre  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation du cycle aromatique et aux vibrations de la liaison C-H.

Le déplacement de la bande  $1166\text{ cm}^{-1}$  vers un nombre d'onde inférieur pourrait être attribué à la liaison d'hydrogène entre le Chit et le groupe imine de la chaîne greffé du PAN. Une bande large pour le composite PAN-GLA-Chit à  $1654\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison  $\text{N}=\text{C}$  ce qui confirme éventuellement la réticulation du Chit par le glutaraldehyde. Un pic intense est constaté dans le spectre du composite Chit-EDA-PAN à  $1538\text{ cm}^{-1}$ , est due éventuellement

### *Chapitre III : Caractérisation physico-chimique*

à la réticulation de l'éthylendiamine sur le composite. La bande centrée à  $1064\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des liaisons C-O formées lors de la réticulation, cette dernière confirme le processus de réticulation du Chit par l'épichlorhydrine. La région entre  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation du cycle aromatique et aux vibrations de la liaison C-H [151, 152,153].

Par conséquent, l'étude par FTIR suggère clairement la réticulation du EDA, ECH et GLA sur le Chit ainsi que le greffage du Chit par PAN.

**Tableau 1** : les bandes caractéristiques des différents échantillons élaborés.

<b>Echantillons</b>	<b>Bande d'absorption</b>	<b>Attribution</b>
Chit	$3285\text{ cm}^{-1}$ $2920\text{ cm}^{-1}$ $1650\text{ cm}^{-1}$ $1556\text{ cm}^{-1}$ $1070\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'étirement O-H, N-H Vibration d'élongation C-H Bande caractéristique d'amide flexion $\text{NH}_2$ H-C-OH
Chit-PAN	$3631\text{-}2832\text{ cm}^{-1}$ $1615\text{ cm}^{-1}$ $1519\text{ cm}^{-1}$ $1404\text{ cm}^{-1}$ $1032\text{ cm}^{-1}$ $868\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'étirement O-H, N-H Flexion $\text{NH}_2$ Bande N=Q=N de l'azote quinone Bande C=C, C=N du cycle benzoïde Bande H-C-OH Bande forte de déformation -C=
Chit-EDA-PAN	$3337\text{-}2404\text{ cm}^{-1}$ $1625\text{ cm}^{-1}$ $1538\text{ cm}^{-1}$ $1410\text{ cm}^{-1}$ $1064\text{ cm}^{-1}$ $814\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'étirement O-H, N-H Flexion $\text{NH}_2$ Bande N=Q=N de l'azote quinone Bande C=C, C=N du cycle benzoïde Bande H-C-OH Bande forte de déformation -C=
Chit-ECH-PAN	$3631\text{-}2832\text{ cm}^{-1}$ $1630\text{ cm}^{-1}$ $1519\text{ cm}^{-1}$ $1404\text{ cm}^{-1}$ $1064\text{ cm}^{-1}$ $859\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'étirement O-H, N-H Flexion $\text{NH}_2$ Bande N=Q=N de l'azote quinone Bande C=C, C=N du cycle benzoïde Bande H-C-OH Bande forte de déformation -C=

### Chapitre III : Caractérisation physico-chimique

Chit-GLA-PAN	3320-2723 cm <sup>-1</sup>	Vibration d'étirement O-H, N-H
	1600 cm <sup>-1</sup>	Flexion NH <sub>2</sub>
	1654 cm <sup>-1</sup>	Vibration de N=C
	1500 cm <sup>-1</sup>	Bande N=Q=N de l'azote quinone
	1400 cm <sup>-1</sup>	Bande C=C, C=N du cycle benzoïde
	1064 cm <sup>-1</sup>	Bande H-C-OH

#### 2. L'analyse thermique ATG et DSC des composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN et du Chit

Les thermogrammes obtenus lors de l'analyse thermogravimétrique ATG et l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage DSC des échantillons sont représentés sur les figures 2 et 3 respectivement.

Sur ces figures on constate un processus de perte de poids similaire pour le chitosane et ses composites, il y a une diminution de la masse des composites lorsque la température augmente.

L'allure de la courbe du Chit représente deux stades de décomposition, le premier se situe entre 50°C et 250°C relatif d'une part à l'évaporation de l'eau contenue dans le composite et d'autre part à la désorption du gaz d'azote [154], le deuxième stade de décomposition se situe entre 300°C et 500°C est dû à la dégradation du chitosane, au-delà de 500°C le pourcentage de décomposition du chitosane et la température varient linéairement. La décomposition totale du chitosane est située aux alentours de 970°C.

La dégradation du composite Chit-GLA-PAN se fait en trois étapes. La première se situe entre 50 °C et 180 °C lié à la disparition de l'eau, les oligomères et l'élimination des monomères n'ayant pas réagi ainsi que début de la composition de la polyaniline. Ceci peut être confirmé par le pic endothermique observé sur le thermogramme de l'analyse DSC, la deuxième étape se situe entre 180 °C et 380 °C est due à la dégradation totale de la polyaniline, la troisième étape de décomposition se situe entre 380 °C et 690 °C est attribuée à la dégradation du chitosane au-delà la dégradation du composite Chit-GLA-PAN est stable. La dégradation des composites Chit-EDA-PAN et Chit-ECH-PAN se fait en deux stades, le premier se situe entre 50 °C et 350 °C relatif d'une part à l'évaporation de l'eau contenue dans les composites et d'autre part à la dégradation de la polyaniline et ceci peut être confirmé par le pic endothermique observé sur le thermogramme de l'analyse DSC, le deuxième stade de décomposition se situe entre 350 °C 620 °C est dû à la décomposition totale des

composites Chit-EDA-PAN et Chit-ECH-PAN. La dégradation du composite Chit-PAN se fait en trois étapes. La première se situe entre 50 °C et 225 °C lié à la disparition de l'eau et la dégradation de la polyaniline et ceci peut être confirmé par le pic endothermique observé sur le thermogramme de l'analyse DSC, la deuxième étape se situe entre 225 °C 330 °C est due à la dégradation totale de la polyaniline, la troisième étape de décomposition se situe entre 330°C et 590 °C est attribuée à la dégradation totale du composite Chit-PAN. Par exemple à 375 °C les composites (Chit-GLA-PAN, Chit-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-EDA-PAN) perdent environ 63%, 29%, 15%, 24% respectivement en poids ainsi que à 700 °C la dégradation des composites (Chit-EDA-PAN, Chit-PAN, Chit-ECH-PAN) est totale par contre il reste environ 33 % en poids pour le composite Chit-GLA-PAN. On peut conclure que le composite Chit-GLA-PAN est le plus stable thermiquement, les composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN ont la même résistance et le composite Chit-PAN est le plus fragile [154, 155].

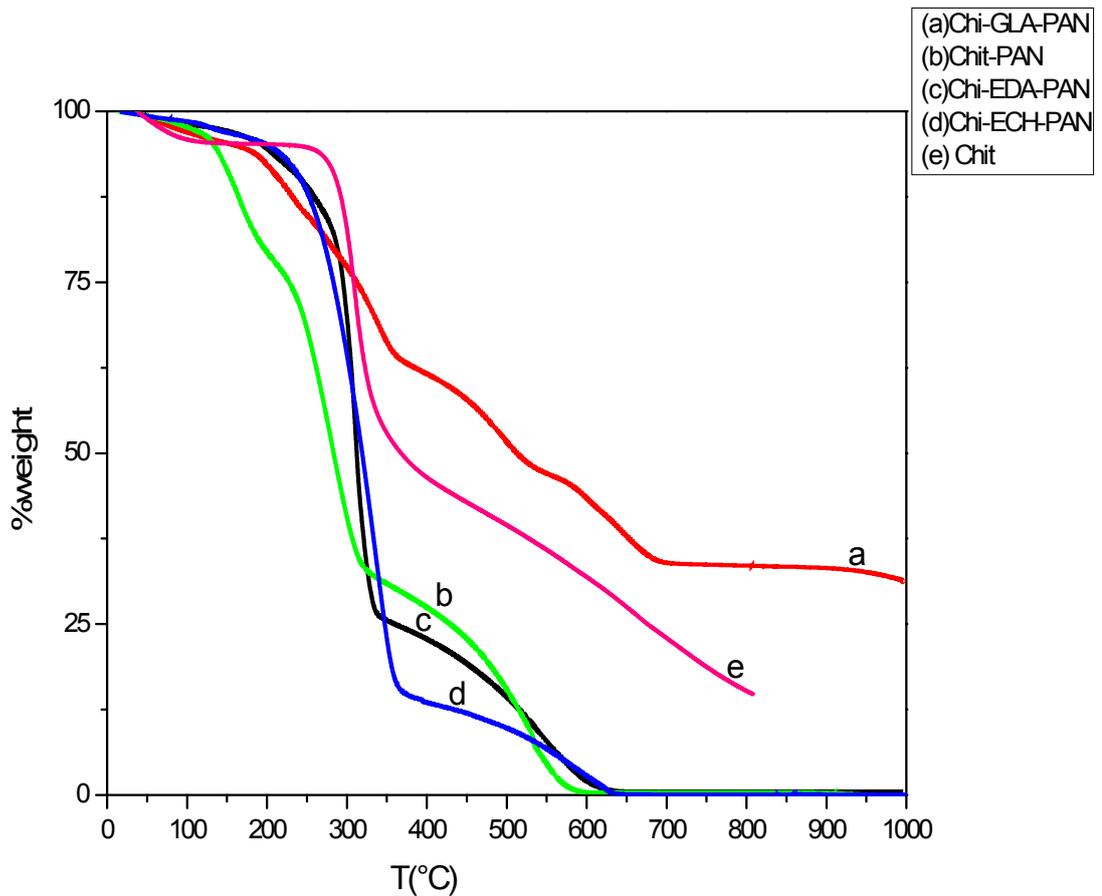
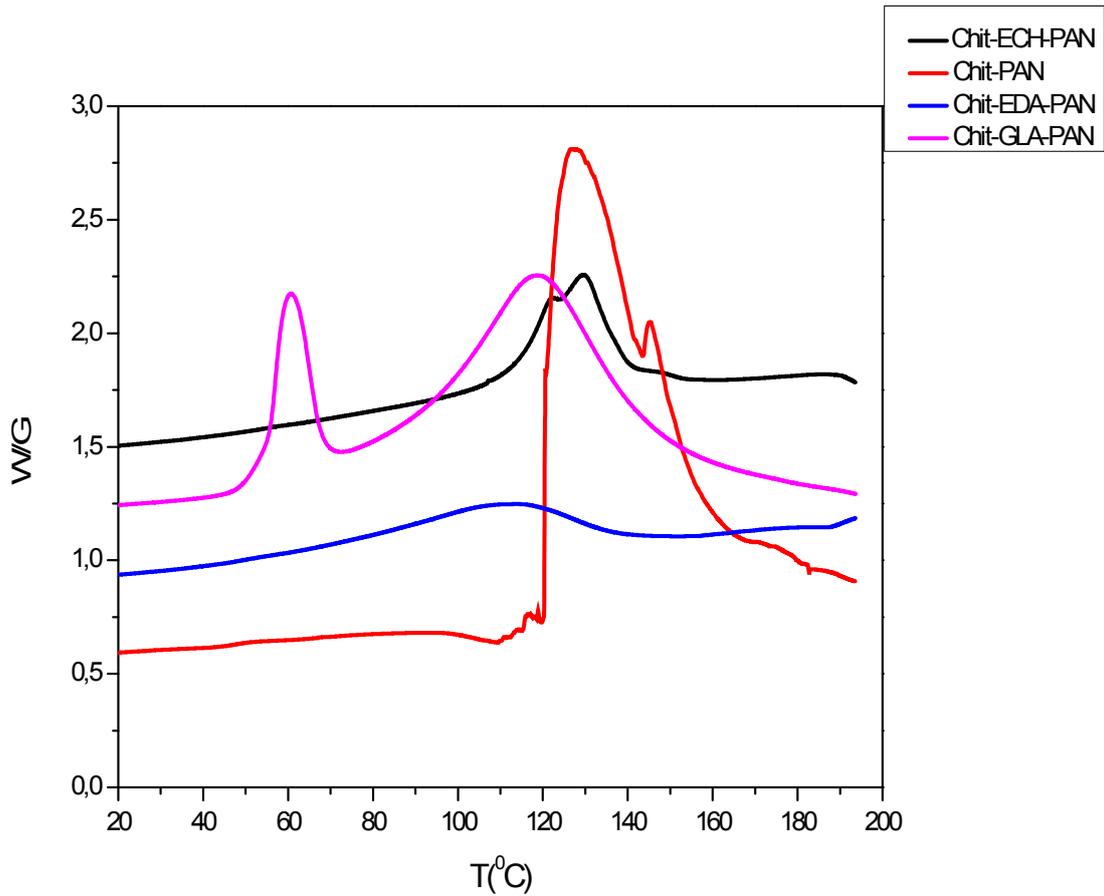


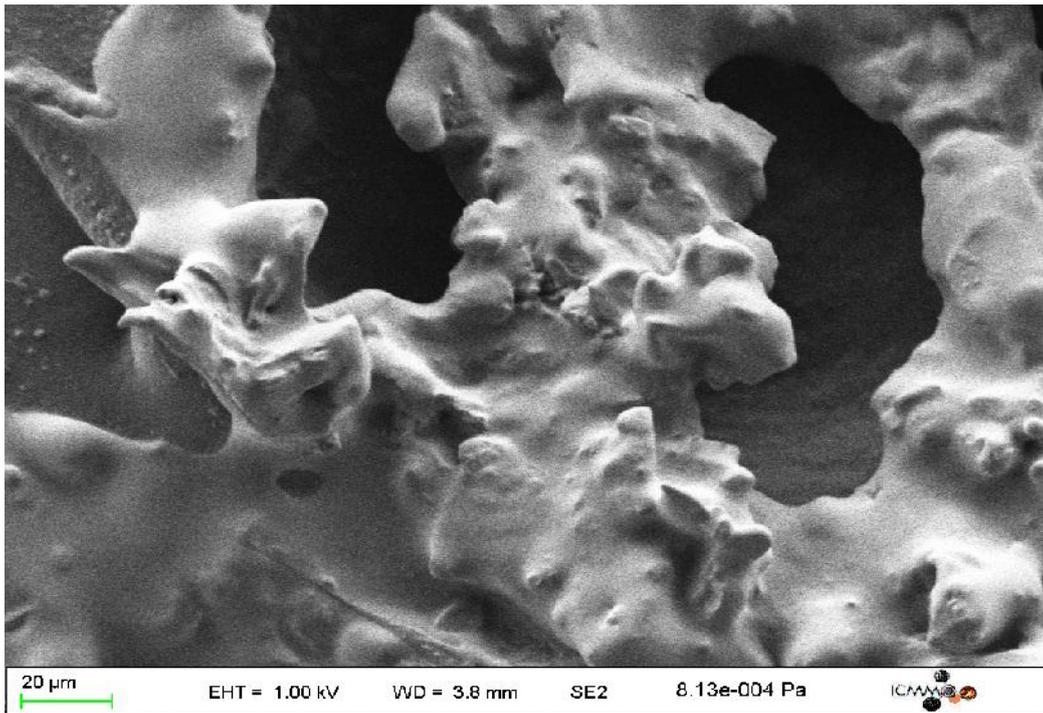
Figure 2 : Courbes thermogravimétries ATG des composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit- GLA-PAN, Chit-PAN et Chit.



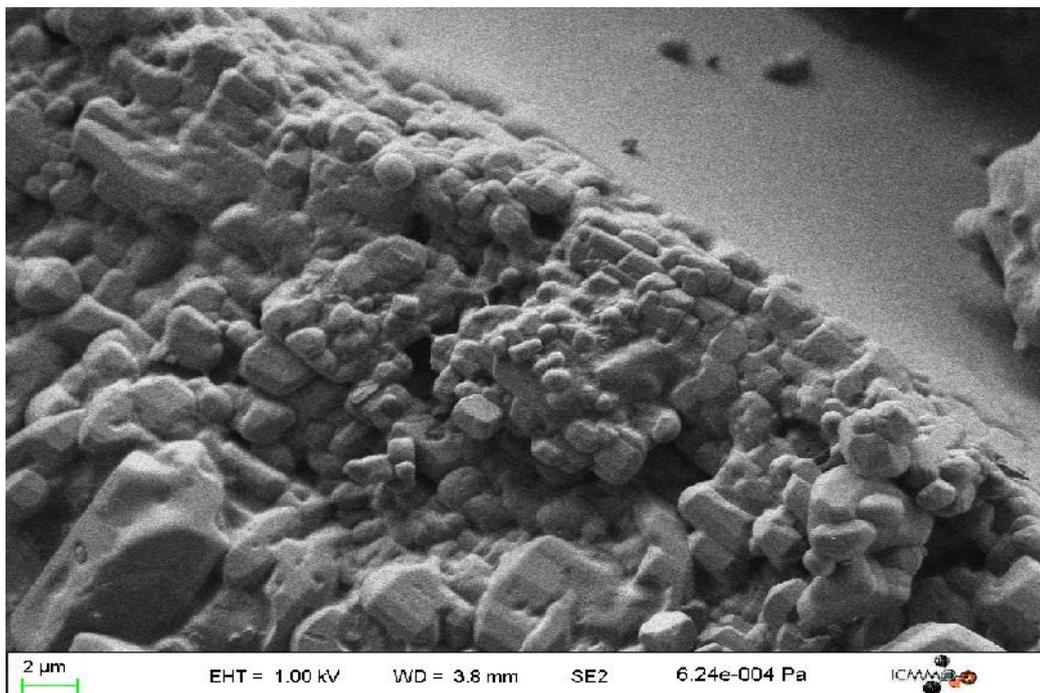
**Figure 3 :** Thermographe DSC des composites : Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN.

3. *Caractérisation des composites du Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN par MEB*

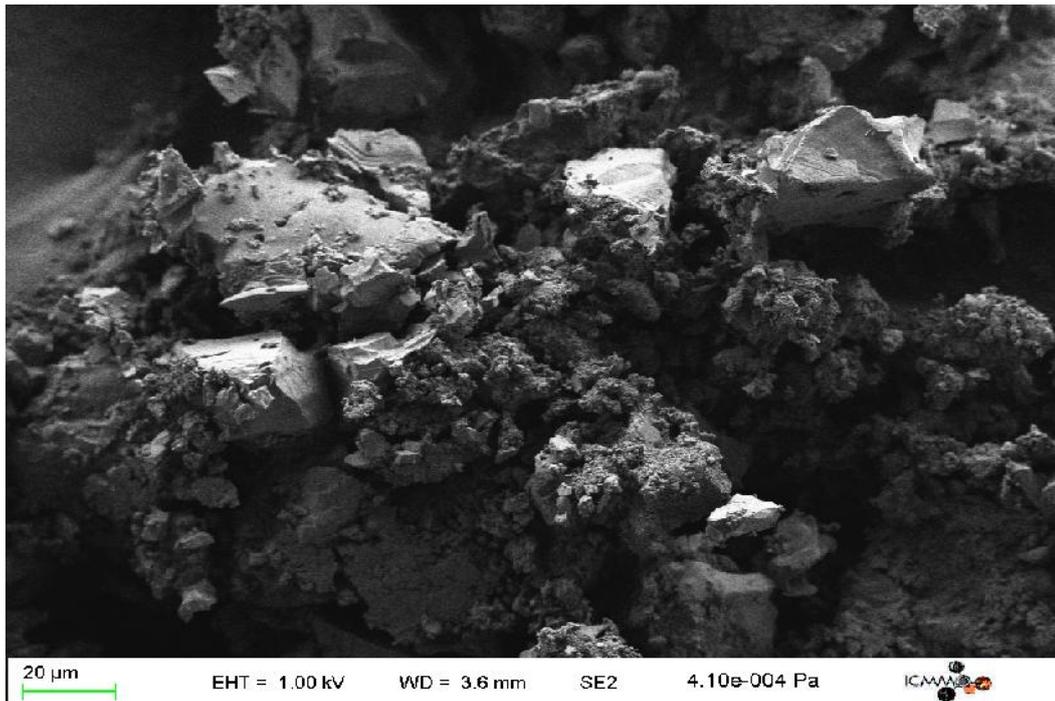
Les morphologies de surface des (a) Chit-PAN, (b) Chit-EDA-PAN (c) Chit-ECH-PAN et (d) Chit-GLA-PAN ont été étudiées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.



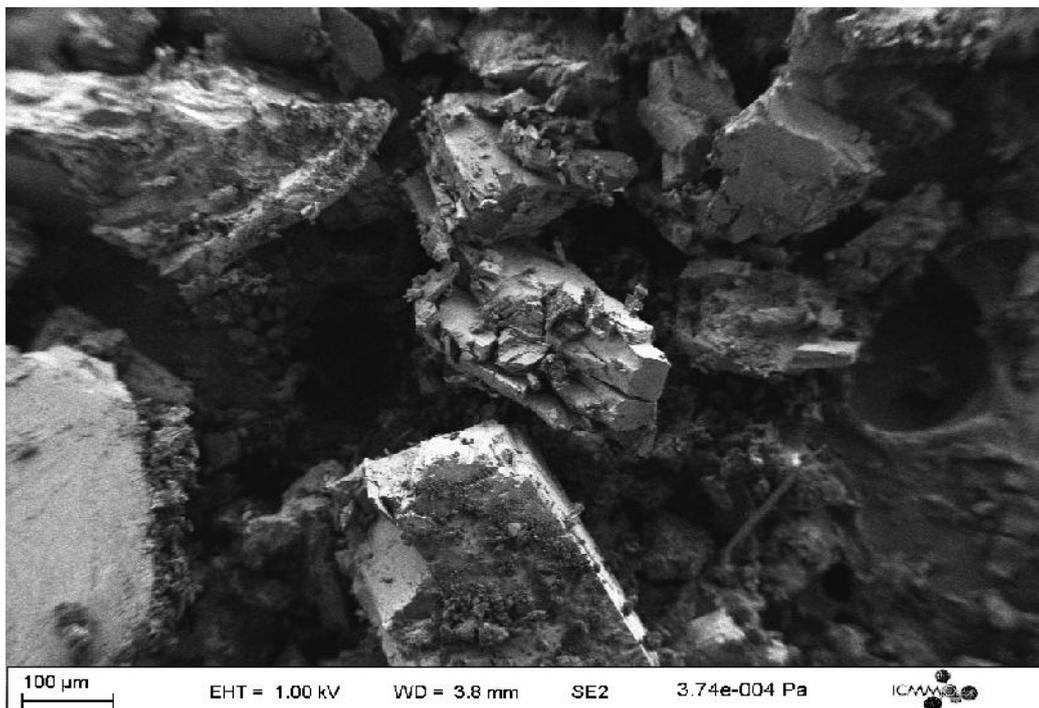
**a**



**b**



c



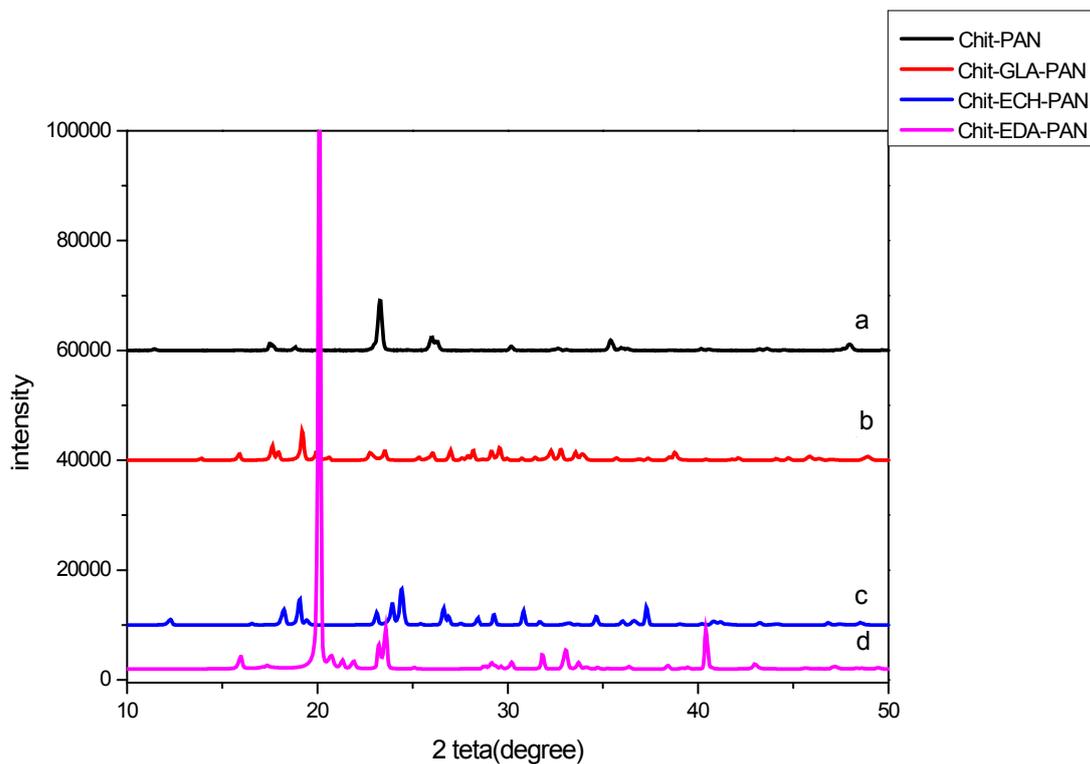
d

**Figure 4 :** Micrographie MEB de (a) Chit-PAN, (b) Chit-EDA-PAN, (c) Chit-ECH-PAN, (d) Chit-GLA-PAN.

Nous remarquons que la photographie du Chit-PAN montre une grandes agglomérations de particules du chitosane à l'intérieur de la matrice ainsi que la chaîne de polyaniline est dissoute dans la matrice [153]. Les micrographies MEB des composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN et Chit-GLA-PAN sont présentées dans la figure 4 (b-c-d), elle montrent la présence de trous sur la surface spécifique qui correspondent aux pores présents sur les trois composites, ainsi que ceux présents sur la surface du Chit-EDA-PAN sont plus nombreuses et plus intense que ce qui se trouvent sur la surface des composites Chit-ECH-PAN Chit-GLA-PAN. Ceci qui indique que le composite Chit-EDA-PAN est plus poreux que les composites Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN. La surface spécifique du composite Chit-GLA-PAN représente des trous plus nombreux et réguliers que celle du composite Chit-ECH-PAN.

#### 4. Caractérisation par DRX

Les spectres de diffractions des rayons X pour les composites Chit-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-EDA-PAN sont regroupés sur la figure 5.



**Figure 5** : Diffractogramme des rayons X des composites : Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-PAN.

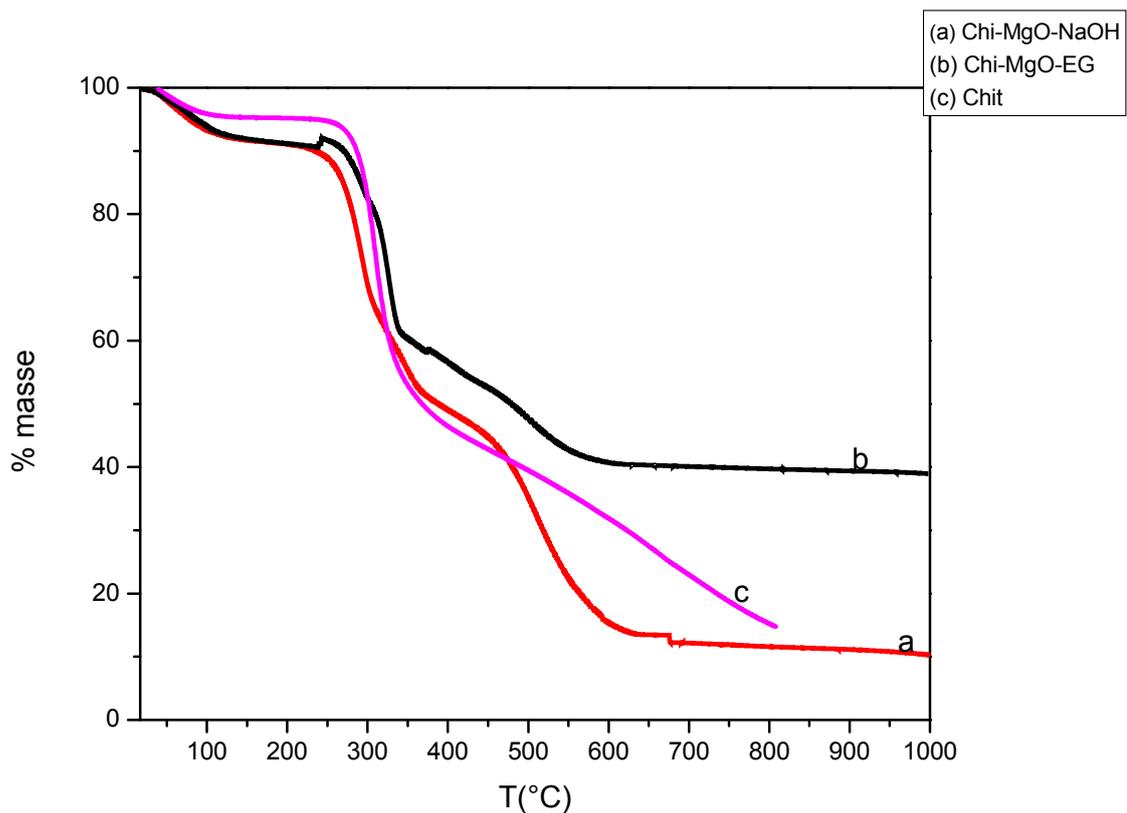
Les pics de diffraction pour PAN-Chit ont été observés à  $2\theta = 17,64^\circ, 23,31^\circ, 25,81^\circ, 35,54^\circ$  et  $48,22^\circ$  ; pour le Chit-PAN-ECH, ils ont été observés à  $2\theta = 18,13^\circ, 19,13^\circ, 24,36^\circ, 31^\circ$  et  $37,40^\circ$ . Pour Chit-PAN-EDA, un pic de diffraction intense a été observé à  $2\theta = 20^\circ$  et les autres pics ont été observés à  $2\theta = 16^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 33,15^\circ$  et  $40,40^\circ$ . Pour le Chit-PAN-

GLA, les pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 17^\circ, 19,2^\circ, 22,8^\circ, 29,34^\circ$  et  $38,64^\circ$ . En comparant ces derniers avec celle du composite Chit-PAN, les pics de Chit-PAN-ECH, Chit-PAN-EDA et Chit-PAN-GLA sont déplacés vers les angles inférieurs, ceci confirme que le processus de réticulation du Chit par l'épichlorhydrine, l'éthyldiamine et le glutaraldéhyde ainsi que le greffage par la polyaniline est réussi [156, 157].

## II-Caractérisation des nanocomposites de MgO à base du Chit

### 1. L'analyse thermogravimétrique du Chit et de ses composites : Chit-NPsMgO dissous dans NaOH et dans l'éthylène glycol

La stabilité thermique et le comportement de la dégradation du chitosane et de ses nanocomposites Chit-NPsMgO-NaOH et Chit-NPsMgO-EG ont été étudiés par TGA et les thermogrammes résultants sont illustrés sur la figure 6



**Figure 6 :** Thermogrammes ATG du Chit, NPsMgO-Chit-NaOH et NPsMgO-Chit-EG.

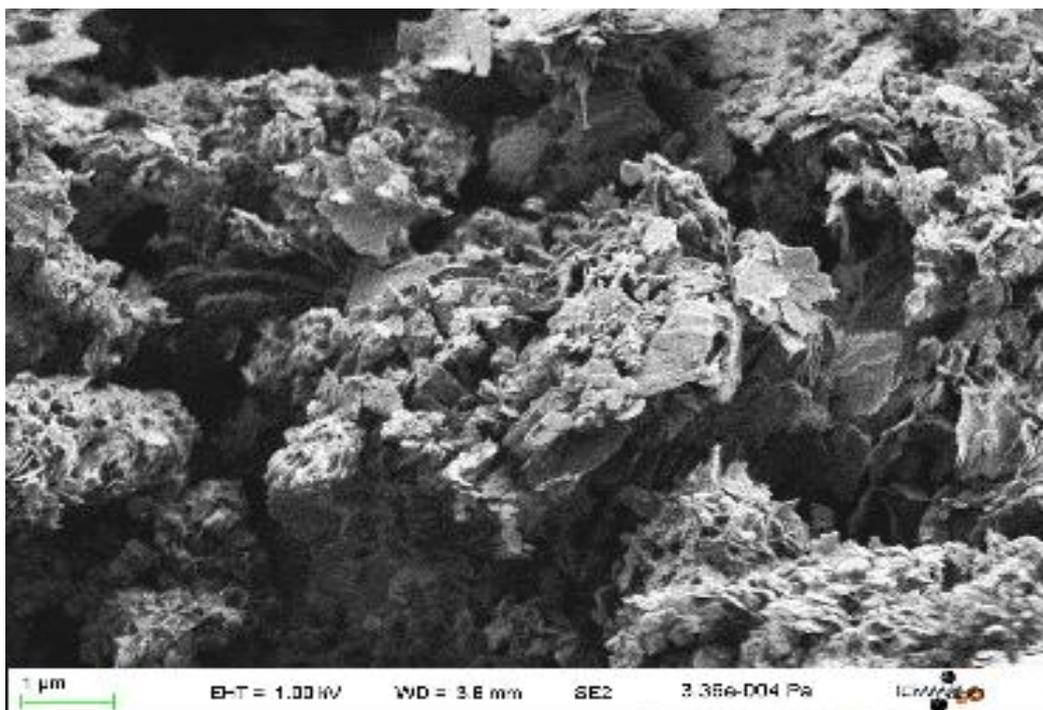
On assiste à un processus de perte de poids similaire pour tous les composites. La première perte de masse à  $100^\circ\text{C}$  pourrait être attribuée à l'élimination de l'humidité absorbée et aux résidus de solvant, tandis que la deuxième perte de masse située entre  $200 -$

300 ° C pourrait se produire en raison de la chaleur de décomposition des groupes amine et -CH<sub>2</sub>OH du Chit et troisième perte de masse à 500 – 650 °C pourrait être dû à la dégradation du cycle glucosamine. L'ajout de MgO a amélioré la stabilité thermique du Chit. La température de dégradation du composite Chit-MgO-EG augmente avec l'ajout de MgO par rapport à celui du Chit. Par exemple, pour une perte de masse de 50%, la température de dégradation de Chit est de 368 ° C et elle est passée à 387 °C et à 479 °C pour NPsMgO-Chit-NaOH et NPsMgO-Chit-EG, à 650 °C il se dégrade 87 % et 60 % des composites NPsMgO-Chit-NaOH et NPsMgO-Chit-EG respectivement ce qui indique que le composite NPsMgO-Chit-EG est le plus stable thermiquement.

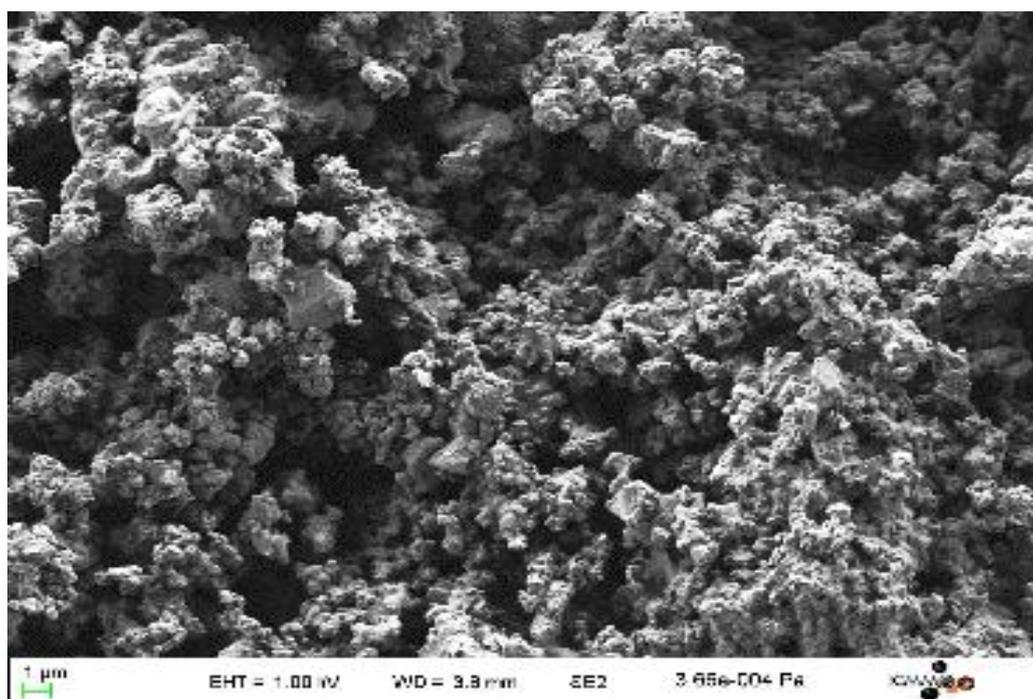
Cette amélioration est attribuée à la haute résistance thermique et la stabilité du MgO ainsi que l'homogénéité de la distribution des nanoparticules de MgO.

#### *2. Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage MEB*

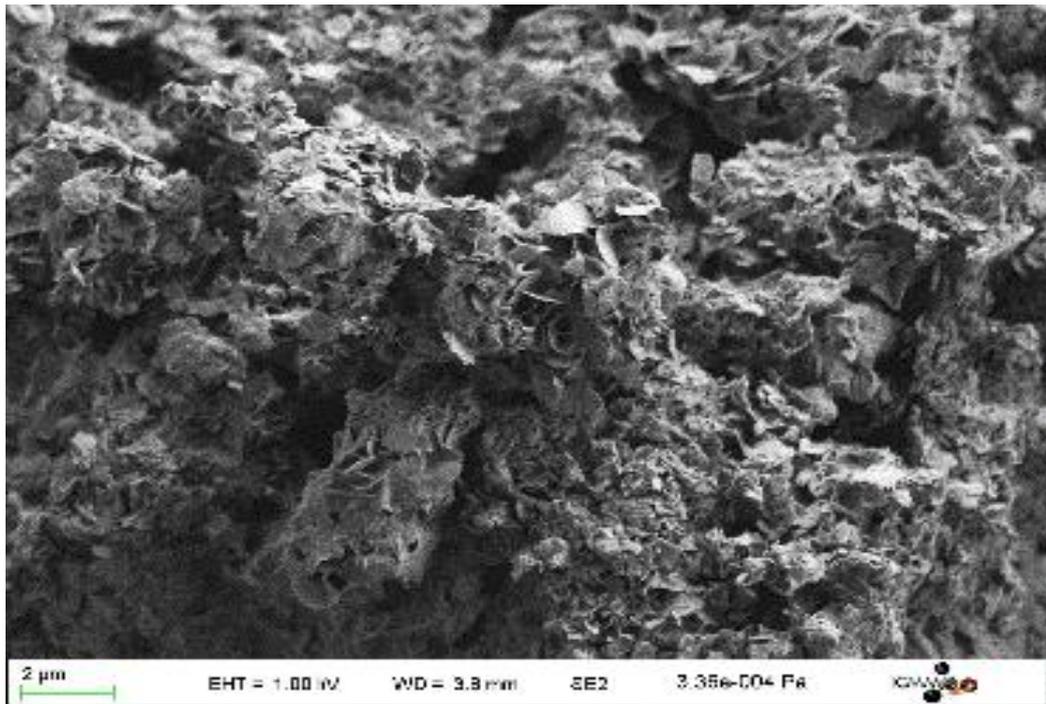
La figure 7 représente la morphologie de surface des nanocomposites: Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO, Chit-NPsMgO-EG2, Chit-NPsMgO-EG5.



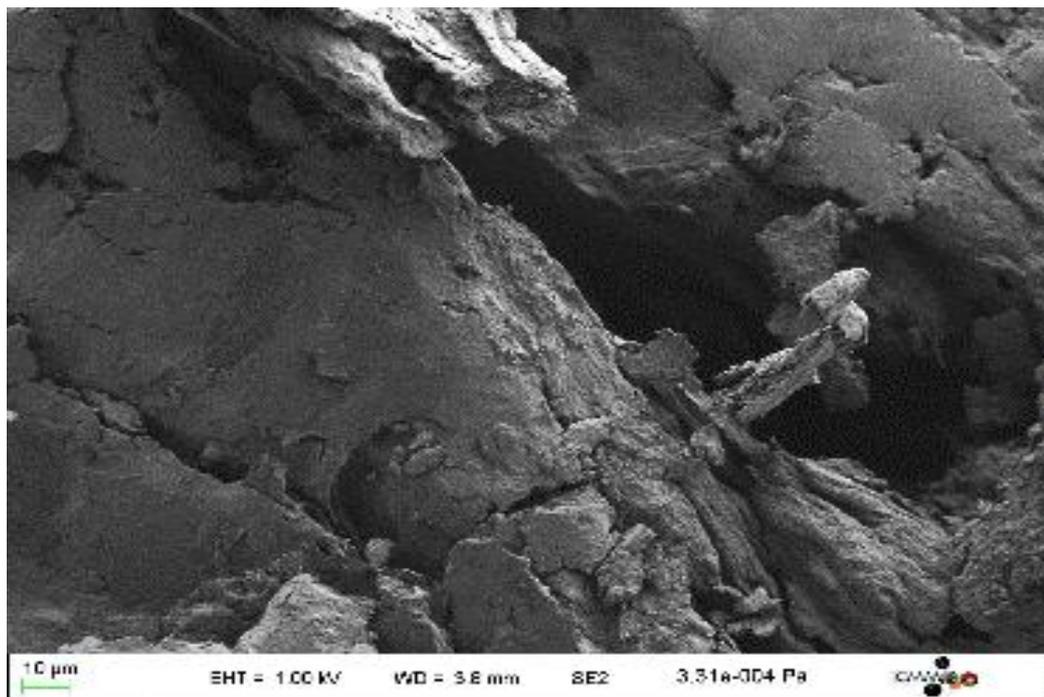
a



b



c



d

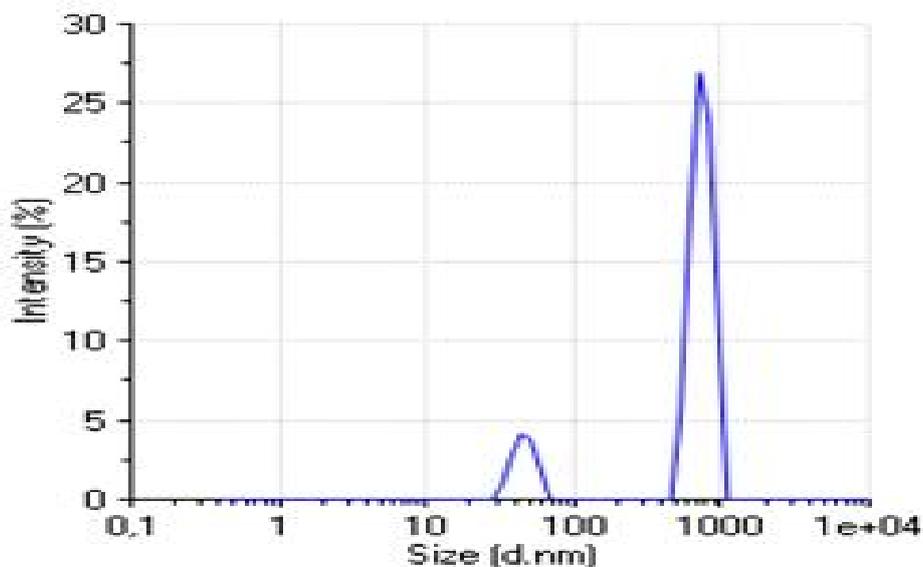
**Figure 7 :** Micrographie MEB de (a) Chit-NPsMgO-NaOH, (b) NPsMgO-NaOH, (c) Chit-NPsMgO-EG 2h, (d) Chit-NPsMgO-EG 5h..

Les photographies (a), (b),( c) et (d) représentent la morphologie des composites du Chit-MgO-NaOH, MgO-NaOH, Chit-MgO-EG 2h et Chit-MgO-EG 5h préparés respectivement, elles montrent la présence de trous qui correspondent aux pores présents sur les matériaux. Nous remarquons que ceux présents sur la surface du Chit-MgO-NaOH sont plus nombreuses et plus intense que ce qui se trouvent sur la surface Chit-MgO-EG 2h et Chit-MgO-EG 5h, ceci permet de déduire que le composite Chit-MgO-NaOH est plus poreux que les composites Chit-MgO-EG 2h et Chit-MgO-EG 5h,

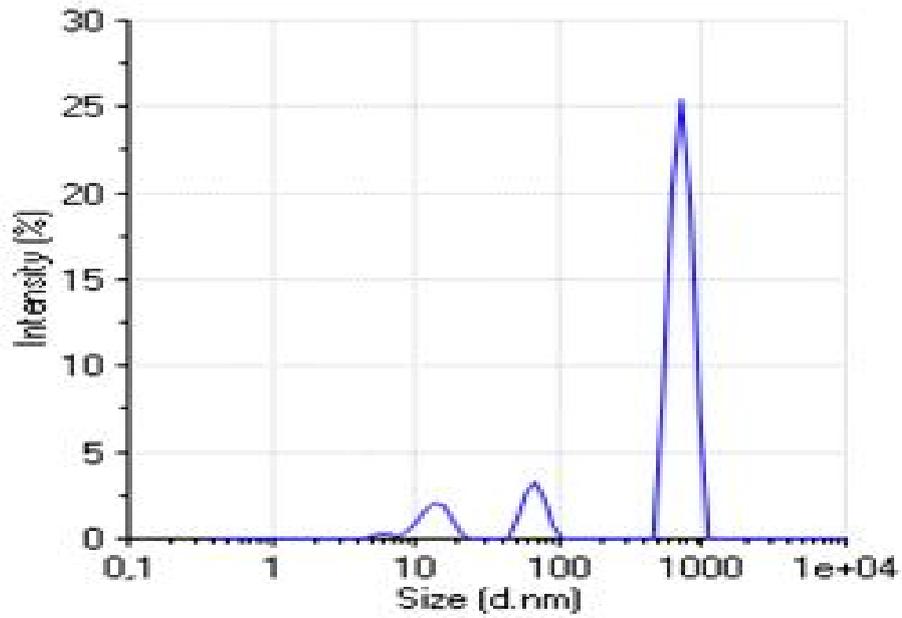
Par contre la surface spécifique du composite Chit-MgO-EG 2h représente des trous plus nombreux et réguliers que celle du composite Chit-MgO-EG 5h.

### 3. *L'analyse de la diffusion dynamique de la lumière*

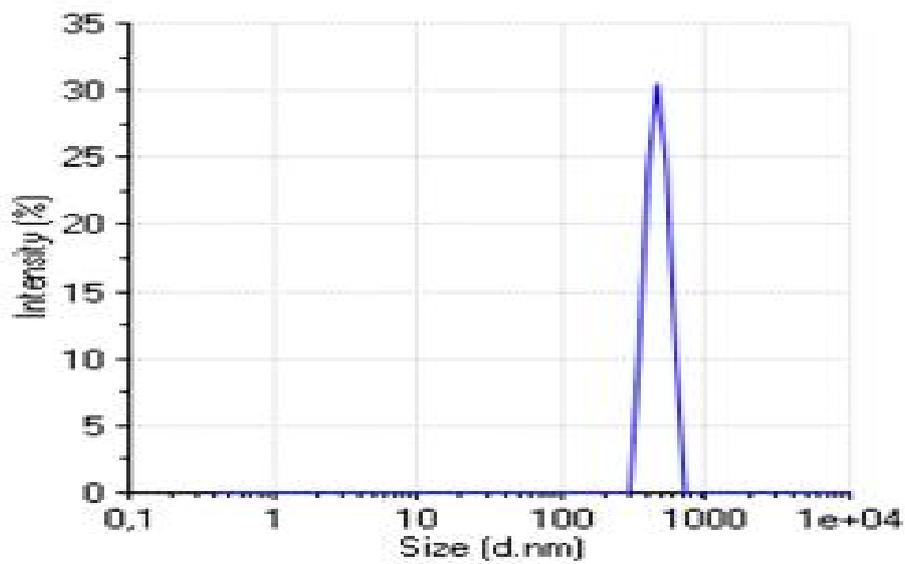
La distribution de la taille et le potentiel des nanoparticules obtenues pour les composites NPsMgO-Chit-NaOH, NPsMgO-Chit-EG 2h, NPsMgO-Chit-EG 5h ont été déterminés par le zeta Size et les résultats sont représentés sur les figures 8 et 9 respectivement.



**a**



b



c

**Figure 8** : Distribution de la taille des NPs : (a) Chit-MgO-NaOH, (b) Chit-MgO-EG 2h, (c) Chit-MgO-EG 5h.

La distribution de la taille des nanoparticules dans le composite NPs MgO-Chit-NaOH est donnée par deux populations à 712 nm (27%) et 43 nm (3%), pour le composite NPs MgO-Chit-EG 2h est donné par trois populations à 718 nm (25%), 67 nm (3.5%) et 13 nm (2.5%) Cependant, pour le composite NPs MgO-Chit-EG 5h est donné par une population à 466 nm (30%), la taille des nanoparticules est plus importantes ceci est due aux agglomérations.

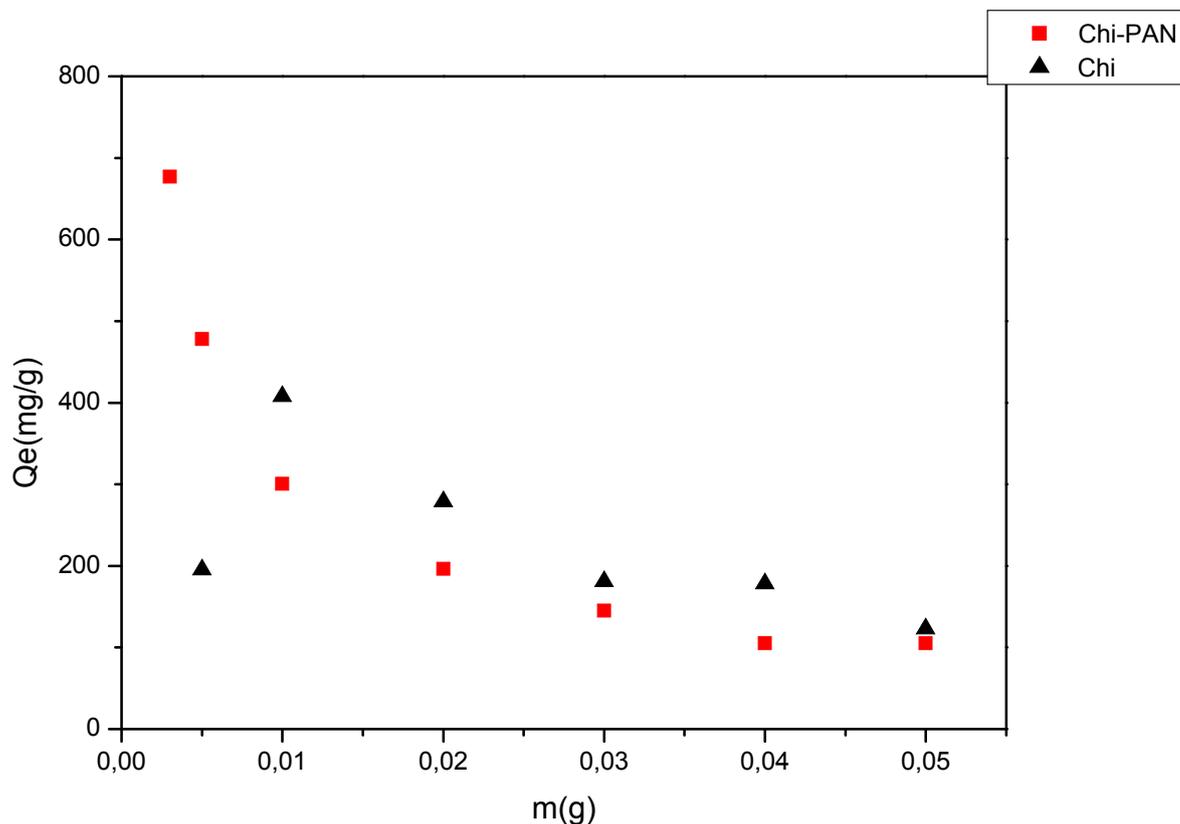
Les valeurs du potentiel zêta des composites NPs MgO-Chit-NaOH, NPs MgO-Chit-EG 2h et NPs MgO-Chit-EG 5h sont : 0.518 mv, 0.759 mv et -0.589 mv respectivement. Les nanoparticules de MgO dissout dans l'éthylène glycol avec un temps de calcination de 5 h ne sont pas stable et forme des agglomérations, par contre pour que les nanoparticules de MgO dissout dans l'éthylène glycol avec un temps de calcination de 2 h sont plus stable par rapport aux autres composites.

# **Résultats et discussions**

## I-Adsorption du 4R par : le Chit et le composite Chit-PAN

### 1. Effet de la masse des biosorbants sur l'adsorption du 4R

La figure 1 représente l'effet de la masse des biosorbants : Chit et le composite Chit-PAN sur l'adsorption du 4R.



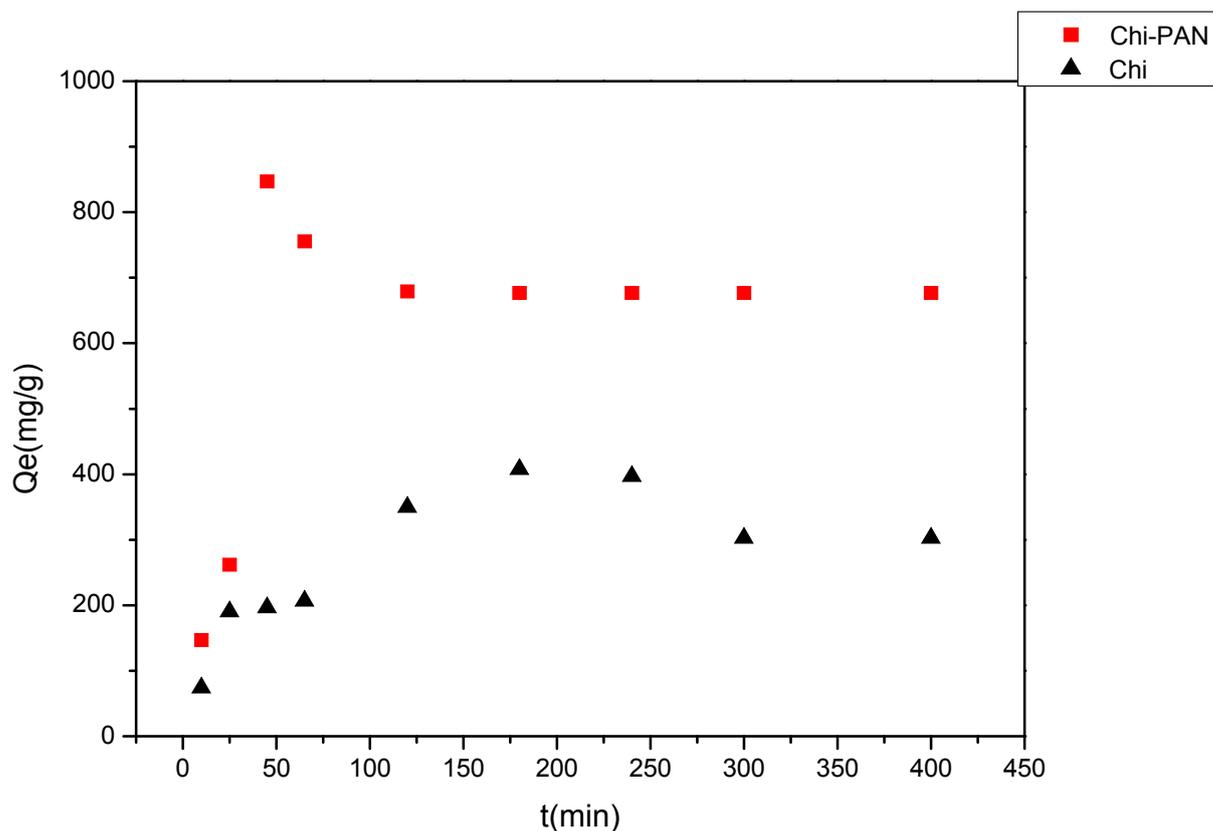
**Figure 1 :** effet de la masse des biosorbants Chit et Chit-PAN sur l'adsorption du 4R aux conditions optimales : Chit-PAN (pH=2, [4R]=100 mg/l, t=3h), Chit (pH=6, [4R]=200 mg/l, [4R]=100 mg/l t=3h).

Ces courbes montrent que les quantités retenues sont maximales pour les faibles quantités des biosorbants, celles-ci sont égales à 676.8 mg/g pour une quantité de 3 mg en Chit-PAN et de 407.8 mg/g pour une quantité de 10 mg en Chit, ensuite elles diminuent rapidement avec l'augmentation de la quantité du support pour se stabiliser à partir de 30mg. Cette variation peut être expliquée par une augmentation de l'aire superficielle libre des composites pour les faibles quantités. En effet, la diminution de la concentration de la suspension des supports, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse, par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites

libres du support à la molécule et l'ajout de la polyaniline améliore la capacité de biosorption du colorant.

### 2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du 4R

La figure 2 présente les cinétiques d'adsorption du 4R par le Chit et le composite Chit-PAN.



**Figure 2 :** effet du temps de contact sur l'adsorption du 4R par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales : Chit-PAN (pH=2, [4R]=100 mg/l,  $m_{\text{Chit-PAN}}=3$  mg), Chit (pH=6, [4R]=200 mg/l,  $m_{\text{Chit}}=10$  mg).

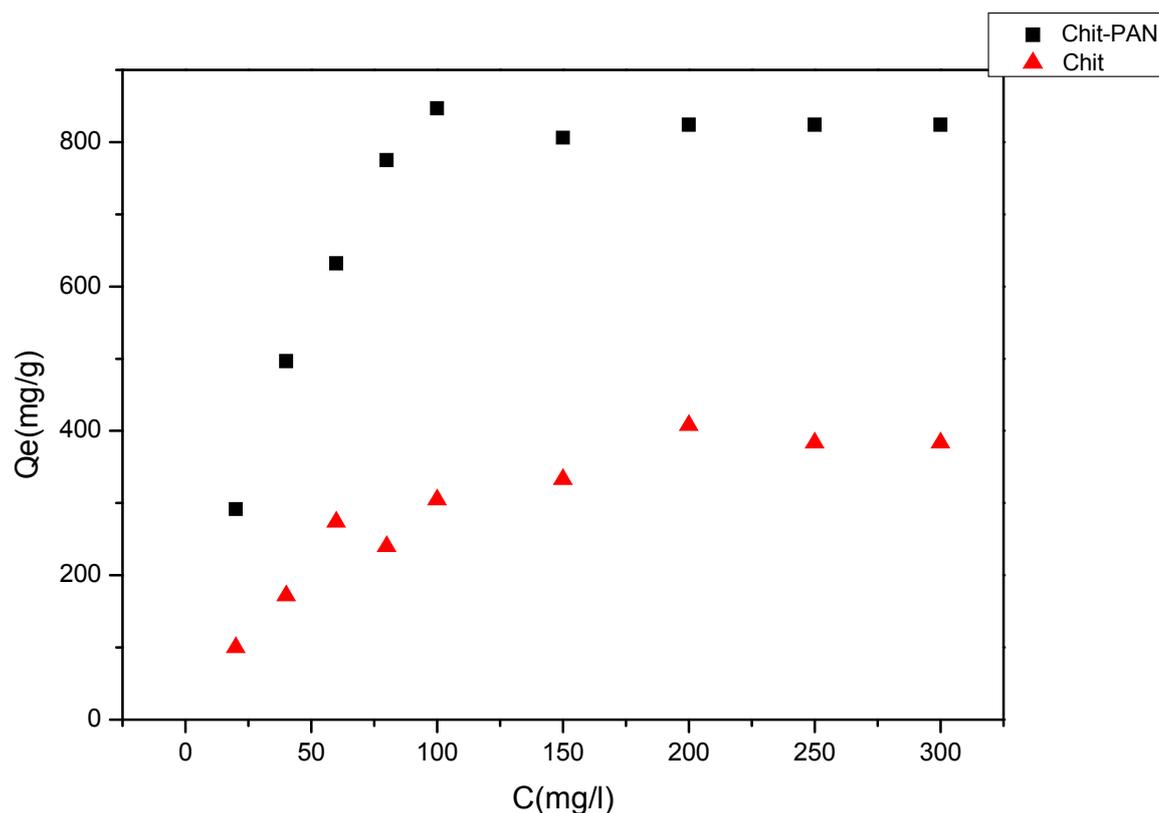
On constate sur cette figure que l'adsorption est importante pendant les premières minutes de contact colorant-adsorbant pour les deux supports puis atteint une quantité maximale de 856 mg/g et 400mg/g pour le composite Chit-PAN et Chit respectivement, ensuite il y a une légère diminution de la quantité adsorbée en tendant vers la saturation (palier d'équilibre). La biosorption du colorant par le composite Chit-PAN est meilleure que celle par le Chit. Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles à la molécule colorante d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la

période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores des biosorbants et l'ajout de l'agent de réticulation améliore le processus d'adsorption.

### 3. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du 4R

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du biosorbant. La figure 3 représente l'effet de la concentration initiale du 4R par le Chit et le composite Chit-PAN.

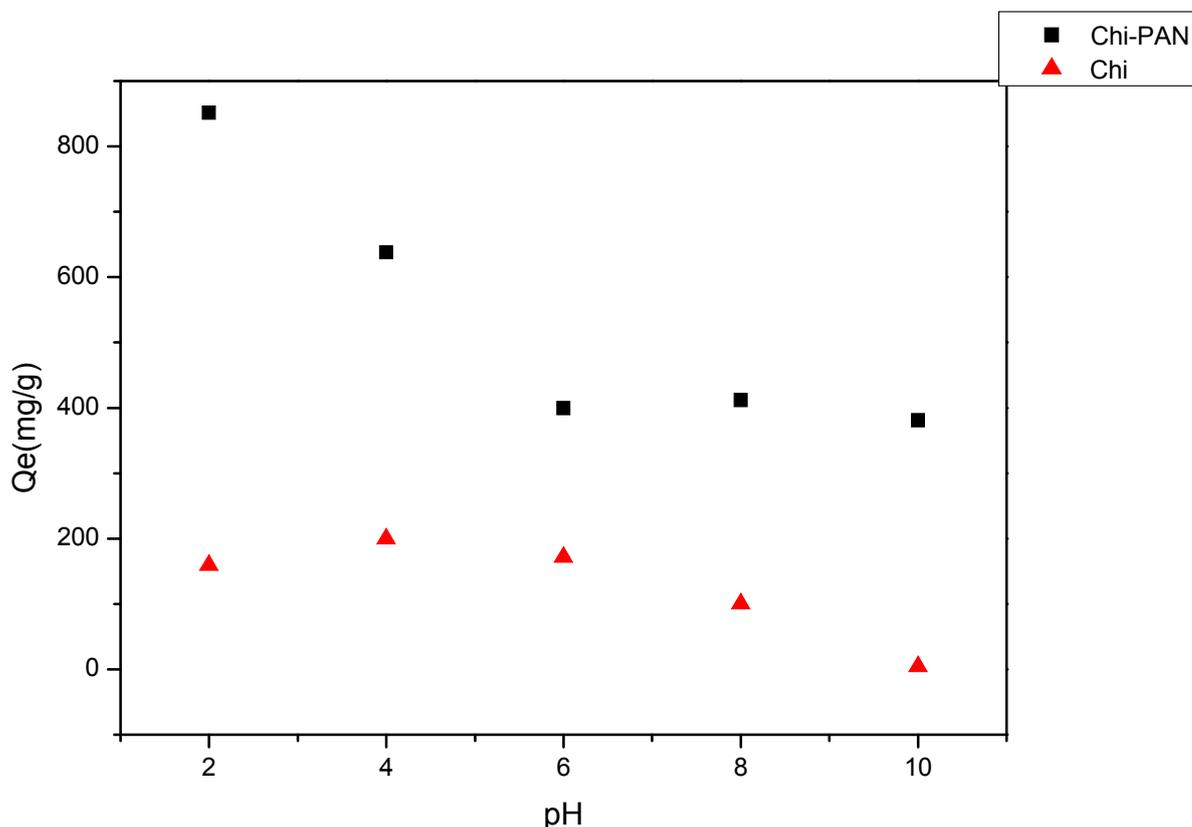
Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des biosorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant ensuite elle atteint le palier d'équilibre. L'adsorption du composite Chit-PAN par le 4R est plus forte que celle du Chit, cela peut être expliqué par la réticulation du chitosane par la polyaniline améliore ainsi l'adsorption.



**Figure 3** : effet de la concentration initiale du 4R par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimale : Chit-PAN (pH=2, t= 45 min,  $m_{\text{Chit-PAN}}=3$  mg), Chit (pH=6, t=3h,  $m_{\text{Chit}}=10$  mg).

### 4. Effet du pH sur l'adsorption du 4R

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption du colorant. Nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption du colorant pour une concentration initiale de 100 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.



**Figure 4 :** effet du pH sur l'adsorption du 4R par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales Chit-PAN ([4R]=100 mg/L,  $t = 45$  min,  $m_{\text{Chit-PAN}} = 3$  mg), Chit ([4R]=40 mg/l,  $t = 3$  h,  $m_{\text{Chit}} = 10$  mg).

Les courbes de la figure 4 montrent que pour le Chit le pH n'a pas d'effet sur l'adsorption en milieu acide, cependant on note une nette diminution de la quantité adsorbée au-delà de  $\text{pH} = 6$ . Pour le composite Chit-PAN, la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH jusqu'à un pH égal à 10.

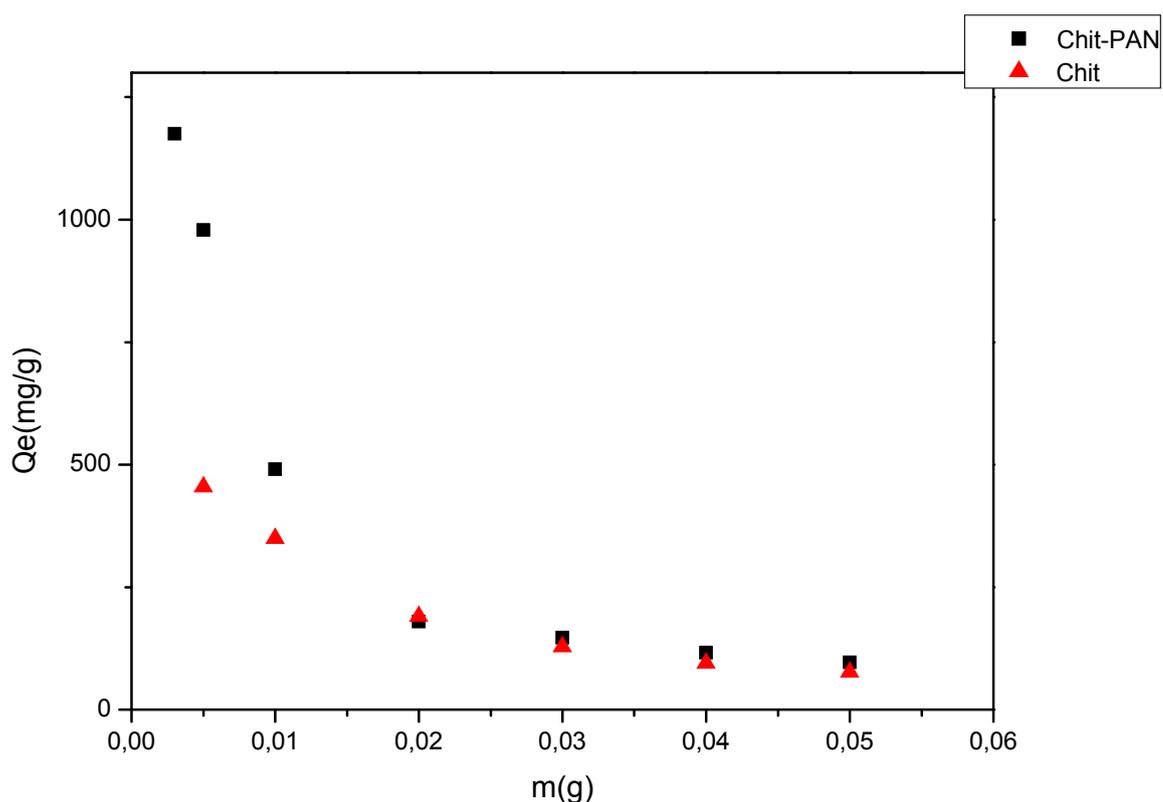
Le point de charges nulles du Chit est de  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8$  [158]. Pour des valeurs de pH supérieures à 8, la surface des particules du Chit se charge négativement et pour des valeurs de pH inférieurs, elle se charge positivement. Alors que, l'adsorption du 4R dans le milieu basique est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les groupements  $-\text{SO}_3^-$  de la

molécule du colorant, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface du Chit chargée négativement ; ce qui explique la diminution des quantités adsorbées.

## II-Adsorption du AR42 par : le Chit et le composite Chit-PAN

### 1. Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption du AR42

La figure 5 représente l'effet de la masse des biosorbants à savoir le Chit et le composite Chit-PAN sur l'adsorption d'AR42.

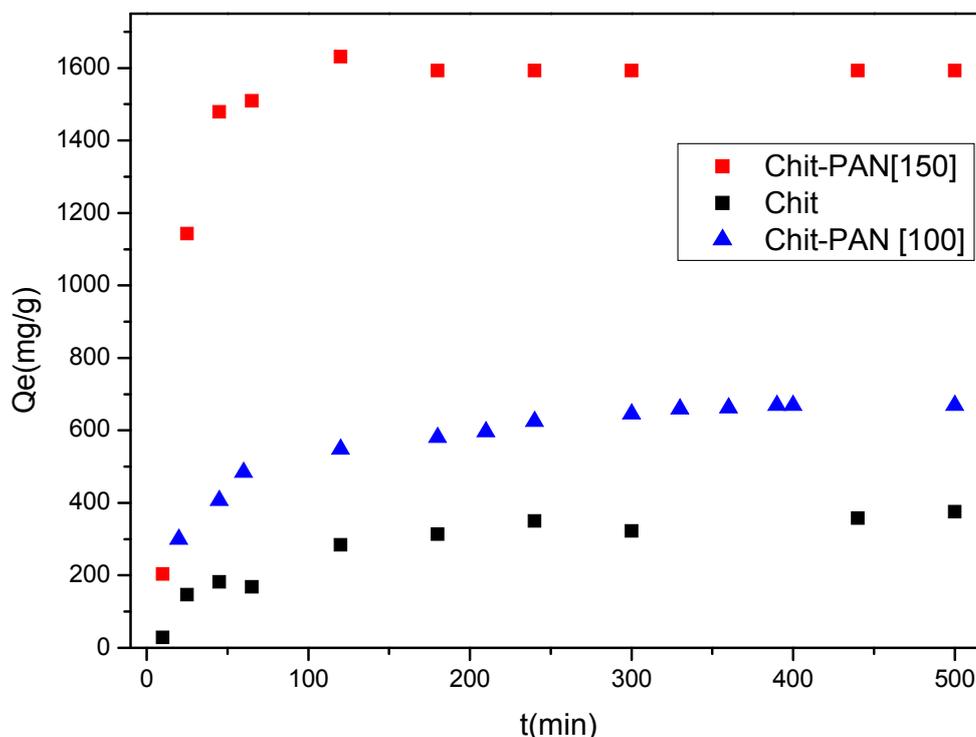


**Figure 5 :** effet de la masse des biosorbants Chit et le Chit-PAN sur l'adsorption de l'AR42 aux conditions optimales :Chit-PAN (pH=2, t= 3 h, [AR42]=100 mg/l), Chit (pH=6, t=3h, [AR42]=40 mg/l)..

On constate sur cette figure que pour des valeurs supérieures à 10 mg il y a superposition des points c'est-à-dire l'adsorption du colorant est la même pour les deux biosorbants, cela signifie que les pores d'adsorption seront saturés en colorant. Par contre pour des petites quantités en masse l'adsorption par le composite Chit-PAN est plus grande que celle du Chit cela peut être expliqué par la diffusion plus rapide.

### 2. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AR42

La figure 6 représente l'effet de temps de contact sur l'adsorption de l'AR42 par le Chit et le Chit-PAN.

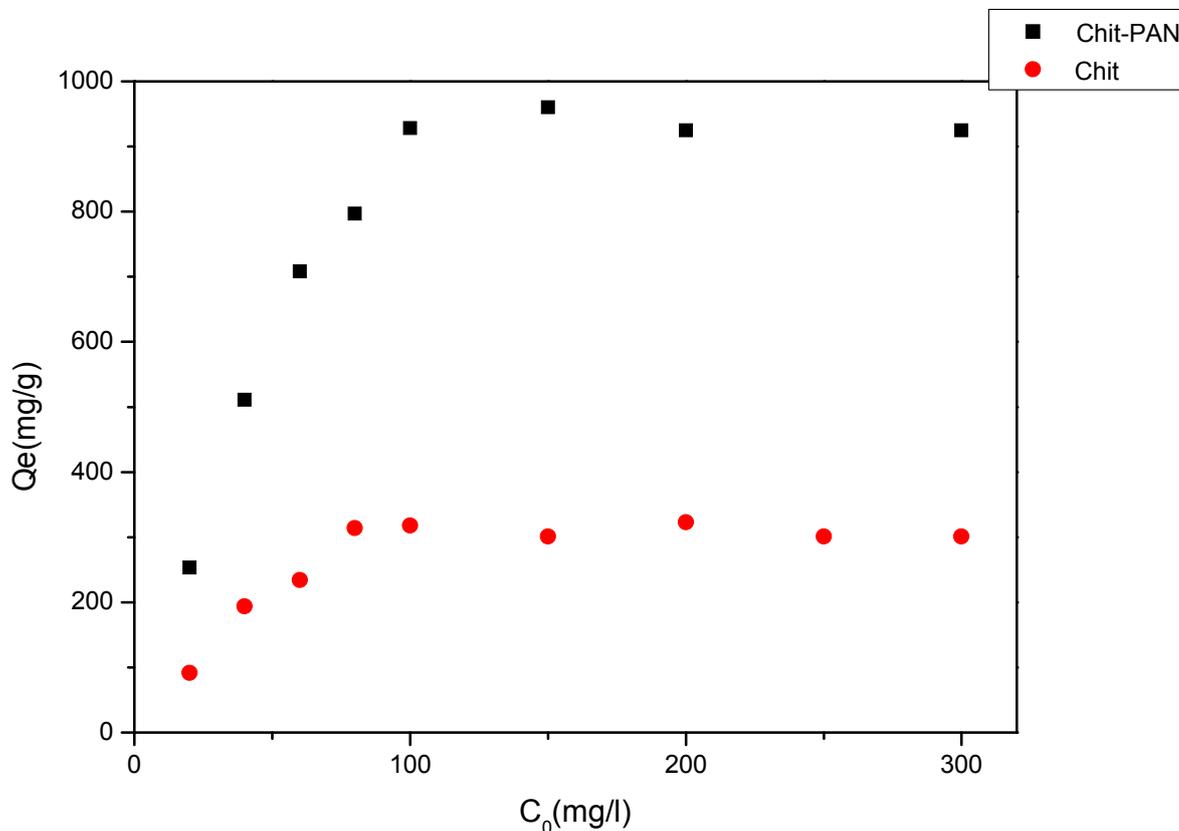


**Figure 6 :** effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AR42 par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales : Chit-PAN (pH=2, [AR42]=150 et 100 mg/l,  $m_{\text{Chit-PAN}}=3$  mg), Chit (pH=6, [AR42]=80mg/l,  $m_{\text{Chit}}=10$  mg). .

D'après les résultats représentés sur la figure 6, elle montre des allures similaires caractérisées par une augmentation rapide de la quantité de biosorption du colorant dès les premières minutes de contact solution-biosorbants, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. La quantité adsorbée pour le Chit-PAN est supérieure à celle du Chit et atteint 1600 mg/g pour un temps de 180 minute et de concentration 150 mg/l, par contre elle est égale à 600 mg/g pour une concentration de 100 mg/l ce qui indique que les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés. Le processus d'adsorption est très faible pour le Chit ceci explique la modification chimique de Chit qui joue un rôle important pour l'amélioration de ce dernier.

### 3. Effet de la concentration initiale du AR42

La figure 7 représente l'effet de la concentration initiale du colorant par les deux biosorbants Chit et le composite Chit-PAN.

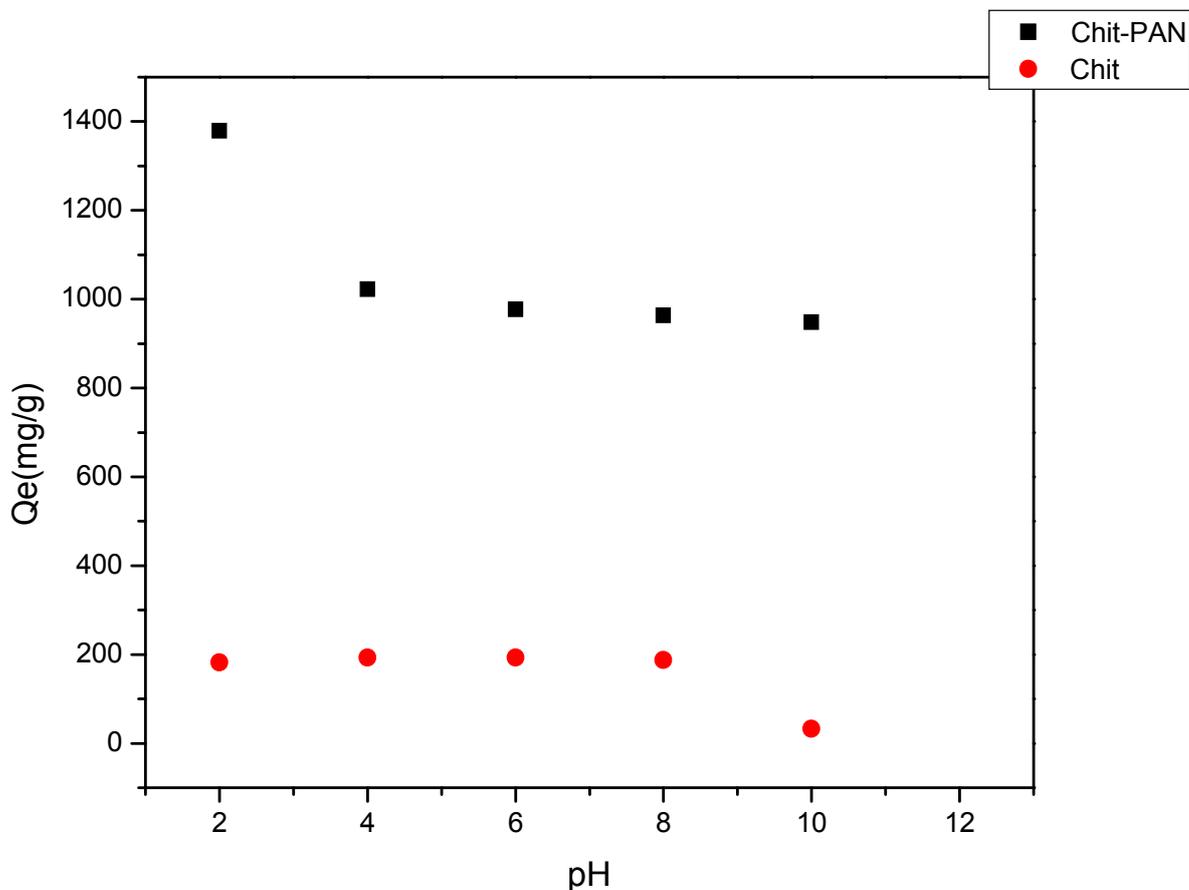


**Figure 7 :** effet de la concentration initiale du colorant par le Chit et le Chit-PAN aux conditions optimales : Chit-PAN (pH=2, t= 3h,  $m_{\text{Chit-PAN}} = 3$  mg), Chit (pH=6, t=3h,  $m_{\text{Chit}} = 10$  mg)..

La figure 7 montre que les courbes ont la même allure caractérisée par une augmentation rapide de l'adsorption dès les premières minutes de contact adsorbant-solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Nous remarquons que l'adsorption du composite Chit-PAN est meilleure que celle du Chit, elle atteint une quantité maximale de 925 mg/g. l'ajout d'un agent de réticulation au Chit améliore la capacité d'adsorption.

### 4. Effet du pH sur l'adsorption du AR42

Pour comparer l'influence de pH sur l'adsorption du colorant par les deux biosorbants Chit et Chit-PAN on a reporté les deux figures sur le même graphe qui est représenté sur la figure 8.



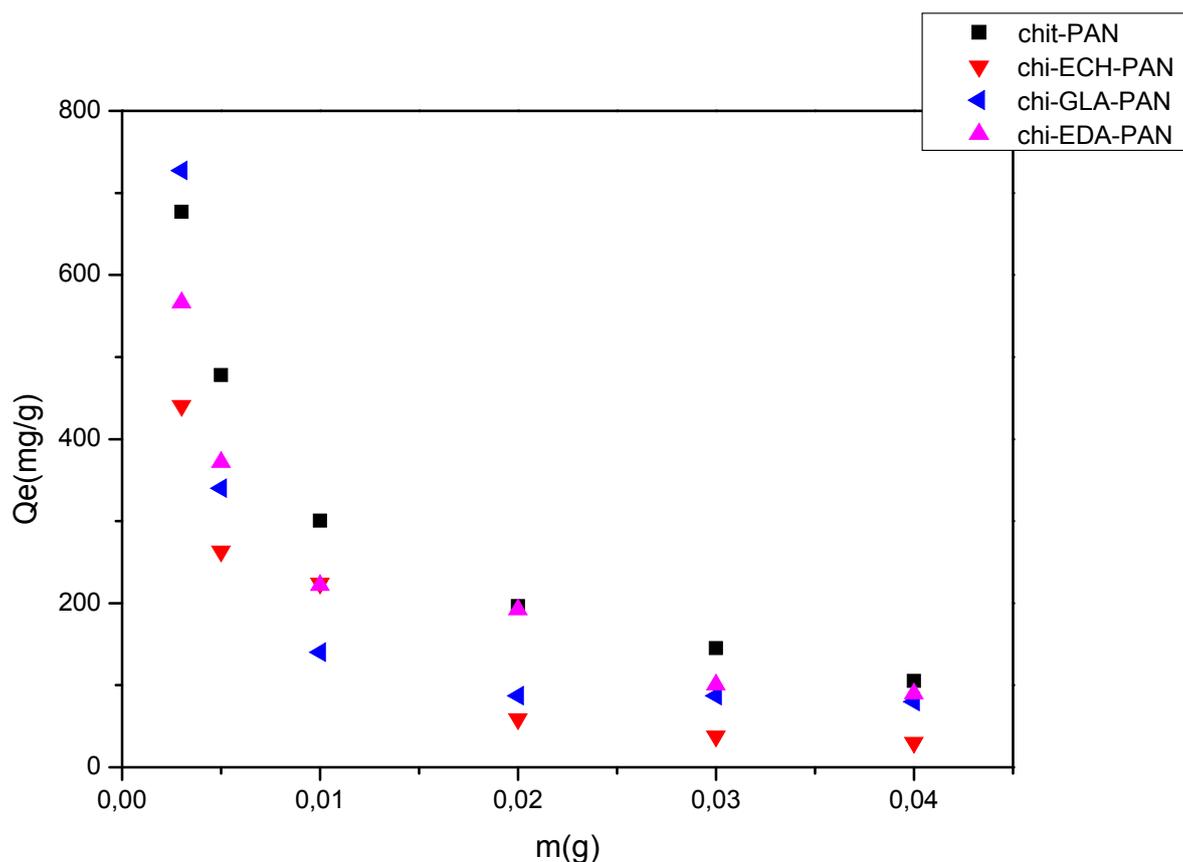
**Figure 8** : effet du pH sur l'adsorption de l'AR42 par le Chit et le Chit-PAN pour les conditions optimales.

La figure 8 montre qu'il y a une forte adsorption de l'AR42 par le composite Chit-PAN à un pH égale à 2, ensuite elle diminue et atteint un état d'équilibre. Par contre dans le cas du Chit la variation de l'adsorption en fonction de pH reste constante et au-delà du pH égal à 8 elle diminue. La quantité maximale est atteinte par le composite Chit-PAN qui est de 1400 mg/g, par contre pour le Chit elle est de 200 mg/g. Ceci est dû éventuellement par les forces répulsives qui existent entre les groupements de la molécule du colorant, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface du Chit chargée négativement.

### III-Adsorption par les composites : Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN sur l'adsorption du 4R

#### 1. Effet de la masse des composites sur l'adsorption du 4R

Afin d'étudier l'influence de la masse des composites Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN sur l'adsorption du 4R, nous avons suivi la quantité adsorbée du colorant en fonction de la masse des adsorbants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 9.



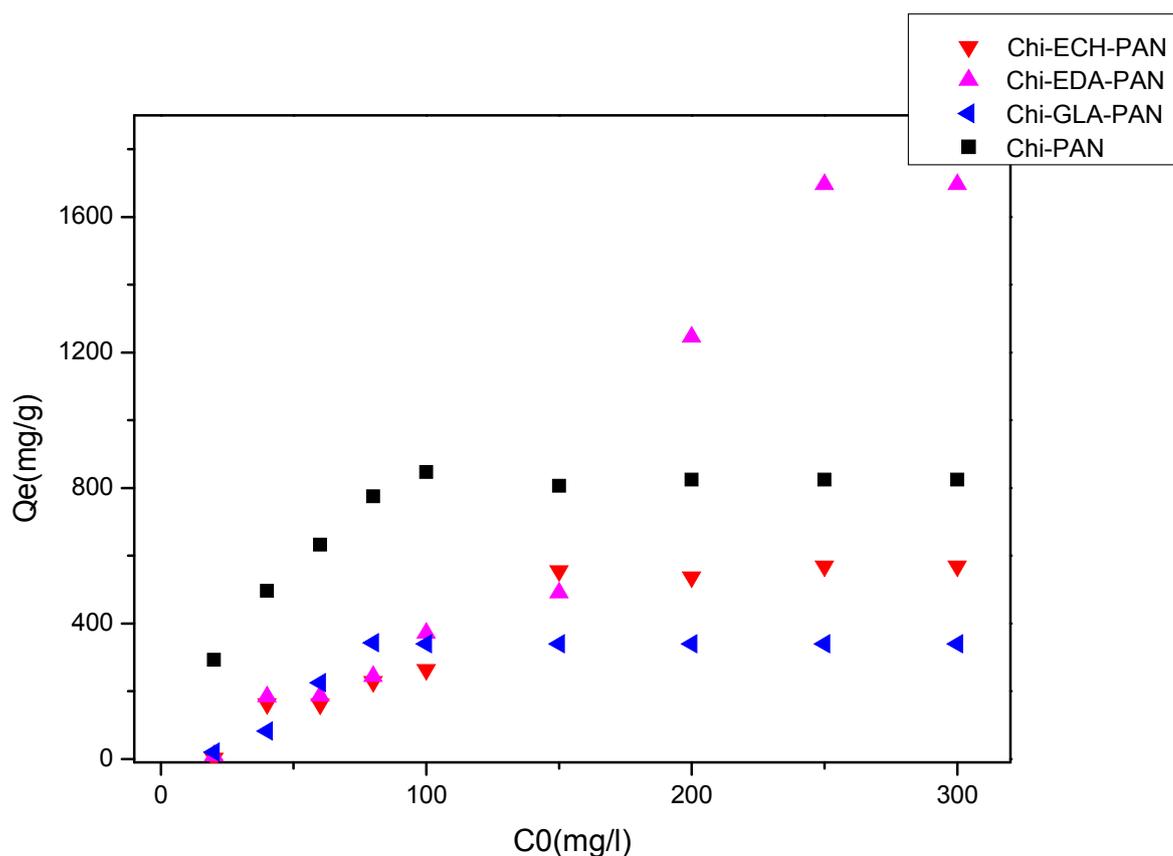
**Figure 9** : effet de la masse des biosorbants sur l'adsorption du 4R dans les conditions : pH=2, [4R]=100mg/h et t=2h.

Comme il est montré sur la figure 9. La quantité d'adsorption diminue lorsque la masse d'adsorbant augmente. La quantité adsorbée du 4R est maximale et de 727 mg/g lorsque la quantité d'adsorbant est de 3 mg dans le cas du Chit-GLA-PAN, mais pour Chit-EDA-PAN et Chit-PAN elles sont respectivement 566 et 676 mg/g. Pour le Chit-ECH-PAN la quantité adsorbée du 4R est de 263 mg/g lorsque la quantité d'adsorbant est de 5 mg. Ceci peut être

attribué au recouvrement des sites d'adsorption, qui mènent à une diminution de la superficie adsorbante totale disponible et à une augmentation de longueur de trajet de diffusion [159].

### 2. Effet de la concentration initiale du 4R

Pour étudier l'influence de la concentration initiale du colorant sur la cinétique de la biosorption par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN et Chit-GLA-PAN, nous avons choisi les concentrations initiales suivantes : 20, 60, 100, 200 et 300 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 10. Cette dernière montre que les courbes ont la même allure caractérisée par une augmentation rapide de la quantité biosorbée du colorant dès les premières minutes de contact biosorbant-solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Cela peut être expliqué de la façon suivante, à des faibles concentrations en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont facilement occupés par les anions  $SO_3^-$  ce qui implique une très grande efficacité d'adsorption. Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.

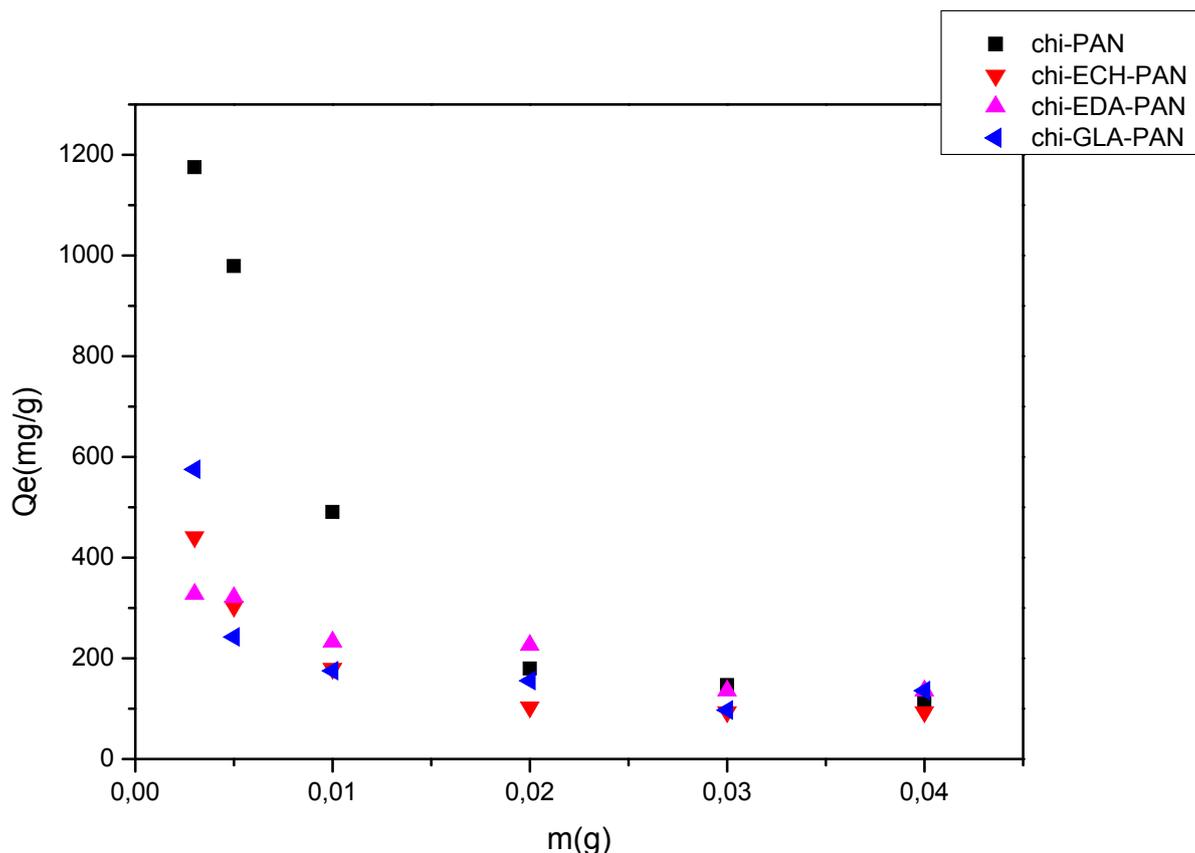


**Figure 10** : effet de la concentration initial du colorant 4R dans les conditions  $t=2h$ ,  $m=5mg$ ,  $pH=2$ .

## VI-Adsorption du AR42 par les composites : Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN

### 1. Effet de la masse des composites sur l'adsorption du AR42

Nous avons suivi la quantité adsorbée du colorant par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN et Chit-GLA-PAN, les résultats obtenus sont représenté sur la figure 11.



**Figure 11** : effet de la masse des composites sur l'adsorption de l'AR42 dans les conditions : [AR42]=100mg/l, pH=2, t=2h..

La figure 11 montre que les courbes ont la même allure caractérisée par une diminution rapide de la quantité biosorbée du colorant pour se stabiliser à partir de 30 mg. Les graphes l'adsorption du colorant AR42 par le Chit-PAN est supérieurs à celle des autres composites et atteint 1200 mg/g pour une masse du biosorbant est égale à 3 mg. Par contre pour les supports Chit-GLA-PAN ; Chit-ECH-PAN ; Chit-EDA-PAN les quantités adsorbées sont comme suit : 600 mg/g, 425mg/g, 300 mg/g respectivement. Cela peut être du à, plus la surface spécifique

est grande plus les sites actifs seront dispersés sur toute la surface par contre plus la surface spécifique est petite plus les sites seront accumulés.

### *2. Effet de la concentration initiale du colorant AR42*

La figure 12 représente l'effet de la concentration initiale du colorant par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN et Chit-GLA-PAN. Elle montre des allures similaires caractérisées par une augmentation rapide de la quantité de biosorption du colorant dès les premières minutes de contact solution-biosorbant, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Les quantités maximales du colorant biosorbé à l'équilibre par les composites Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN et Chit-GLA-PAN sont 483.3 mg/g, 83.3 mg/g, 642.3 mg/g et 1175 mg/g respectivement. L'adsorption du colorant par le composite Chit-PAN a donné des meilleurs résultats par rapport aux autres composites. Ceci est dû éventuellement à l'adsorption qui devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores des biosorbants. On remarque aussi que la quantité de colorant adsorbée par le composite Chit-ECH-PAN est plus faible que celle par les composites Chit-EDA-PAN et Chit-GLA-PAN, en effet, la réticulation des chaînes du Chit provoquée par l'ajout de l'épichlorhydrine empêche les interactions des groupes  $\text{SO}_3^-$  du colorant avec les charges positives présentes sur le composite.

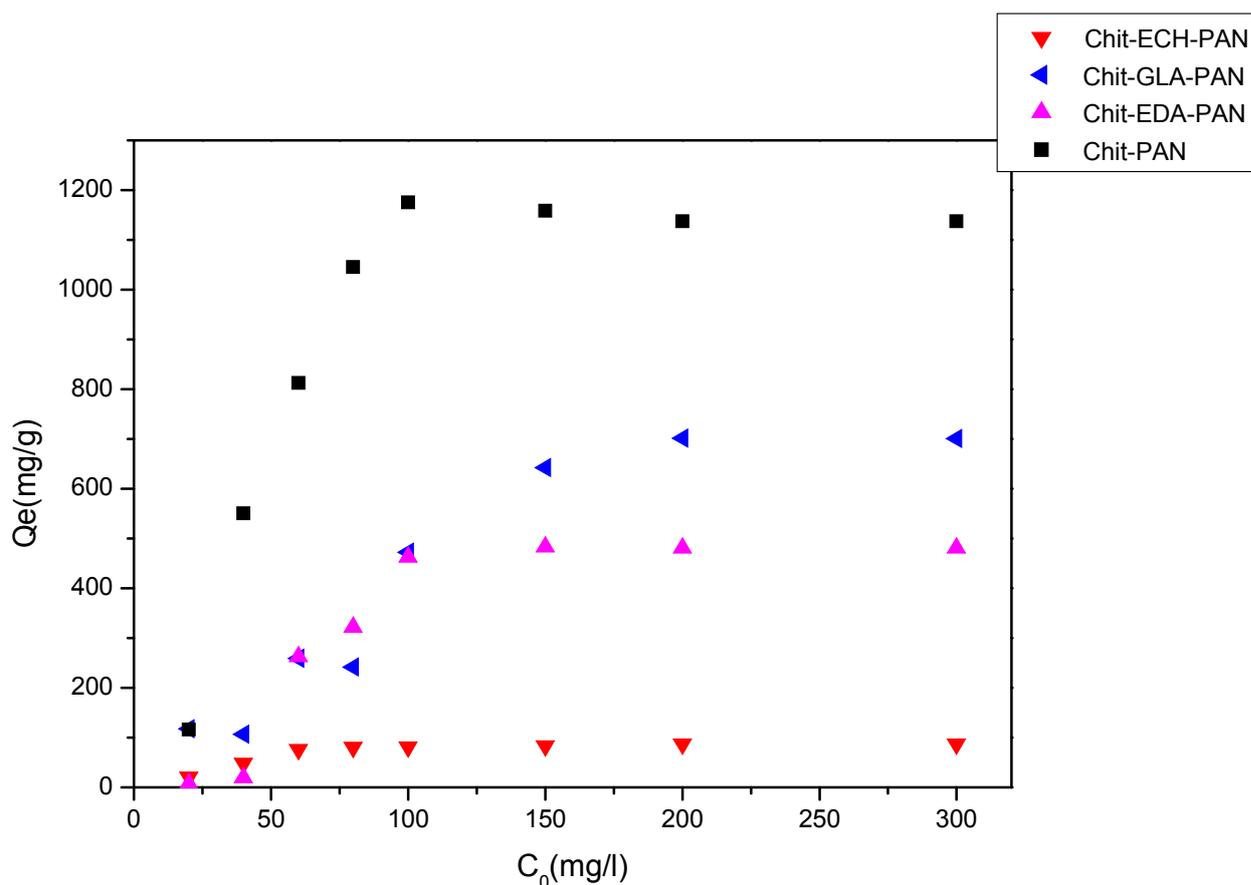
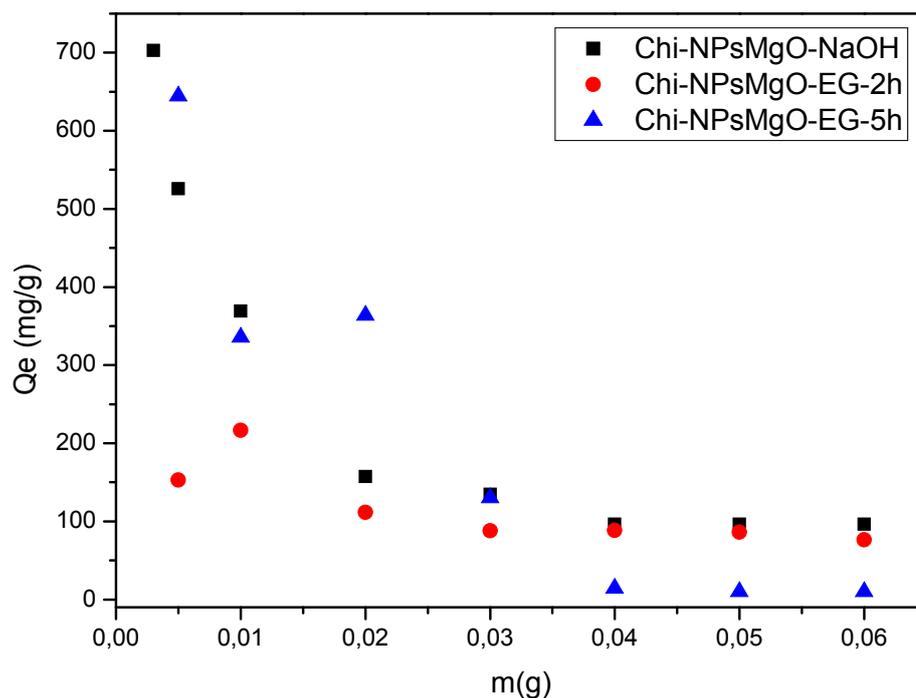


Figure 12 : effet de la concentration initiale du colorant dans les mêmes conditions.

### V-Adsorption du AR42 sur les composites : Chit-NPs MgO-NaOH, Chit-NPs MgO-EG-2h, Chit-NPs MgO-EG-5h

#### 1. Effet de la masse des composites sur l'adsorption de l'AR42

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de la masse des biosorbants à savoir les NPs MgO-Chit dissout dans NaOH, NPs MgO-Chit dissout dans l'éthylène glycol avec un taux de calcination de 2h et 5h sur l'adsorption du AR42 sont représentées sur la figure 13 :

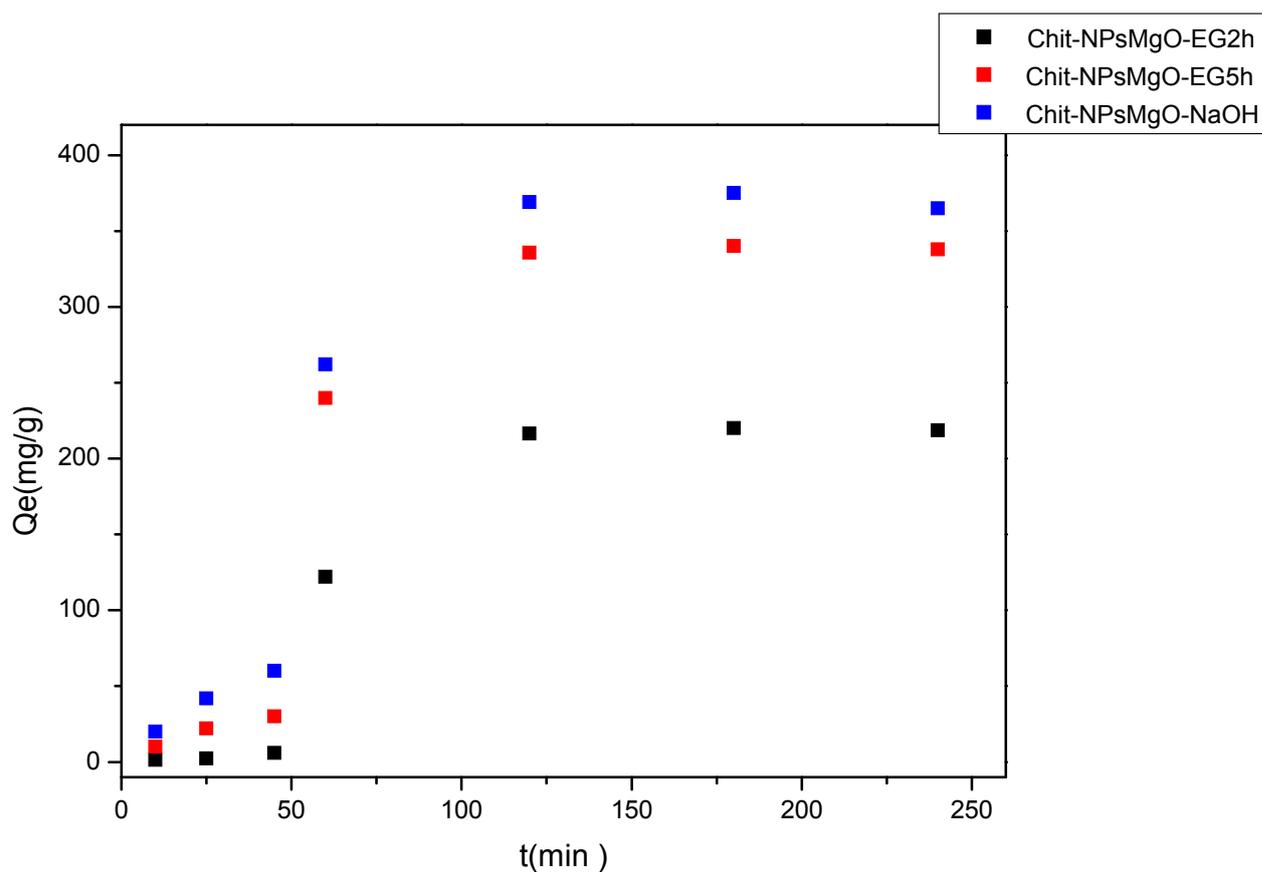


**Figure 13 :** effet de la masse des adsorbants (Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG-2h, Chit-NPsMgO-EG-5h) sur l'adsorption de l'AR42.

On constate sur cette figure que d'une part la quantité du colorant adsorbé  $Q_e$  diminue lorsque la masse du biosorbant augmente, elle passe de 700 mg/g pour une masse d'adsorbant de 5 mg à un  $Q_e$  de 100 mg/g pour une masse de 60 mg/g, d'autre part la quantité adsorbée dépend du temps de calcination et de la nature du solvant dans lequel MgO est dissout. Les biosorbants Chit-NPsMgO-NaOH et Chit-NPsMgO-EG 5h donnent de bons résultats par rapport au Chit-NPsMgO-EG 2h.

## 2. Effet du temps de contact des composites sur l'adsorption de l'AR42

La figure 14 représente l'effet de temps de contact sur l'adsorption de l'AR42 par les composites Chit-NPsMgO-EG2h, Chit-NPsMgO-EG5h et Chit-NPsMgO-NaOH.



**Figure 14 :** effet du temps de contact des adsorbants (Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG-2h, Chit-NPsMgO-EG-5h) sur l'adsorption de l'AR42.

D'après les résultats représentés sur la figure 14, elle montre des allures similaires caractérisées par une augmentation rapide de la quantité de biosorption du colorant dès les premières minutes de contact solution-biosorbants, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. La quantité adsorbée pour le composite Chit-NPsMgO-NaOH est maximale et atteint 367 mg/g pour un temps de 120 minute, par contre elle est égale à 334 mg/g pour le composite Chit-NPsMgO-EG5h ce qui indique que les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés. Le processus d'adsorption est très faible pour le composite Chit-NPsMgO-EG2h.

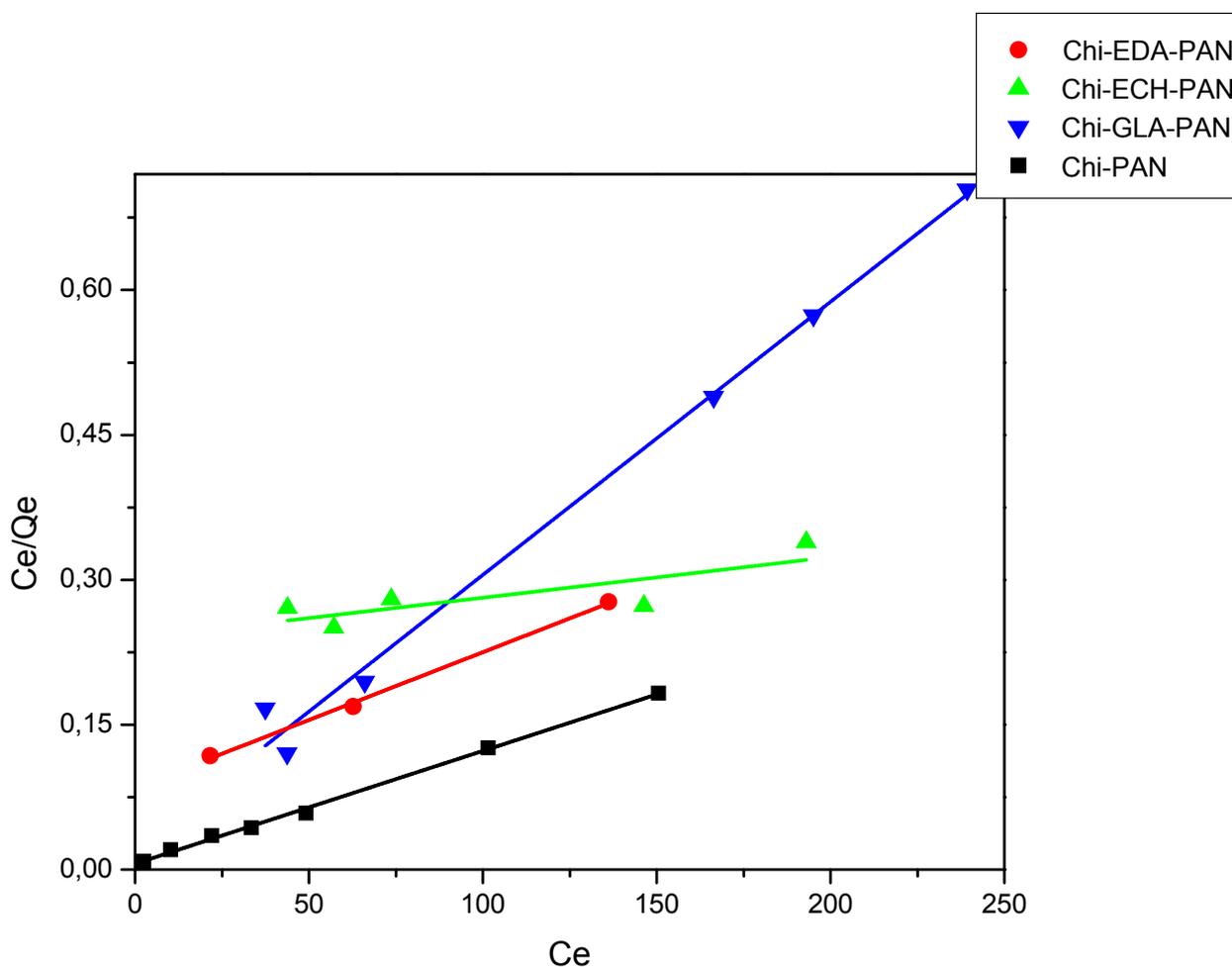
### X-Modélisation

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de l'adsorption du 4R et AR42 sur les composites chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN sont déterminées par deux modèles très utilisés dans la littérature tels que le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

### 1. Modèle de Langmuir

L'étude de la modélisation de l'isotherme de biosorption du 4R et AR42 par les composites a été réalisée avec la forme linéarisée suivante :  $C_e/q_e = f(C_e)$ , et dont les résultats sont représentés sur les figures 15 et 16. Les paramètres  $b$  et  $q_m$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  établis à partir de la courbe de modélisation sont regroupés dans le tableau 1 (annexe I).

D'après les figures 14 et 15 ainsi que le tableau 1, nous remarquons que la linéarisation de l'isotherme de biosorption du 4R et AR42 est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation. Les capacités maximales ( $q_m$ ) de biosorption de l'AR42 par les composites sont supérieures à celle du 4R.



**Figure 15** : modèle de Langmuir pour l'isotherme de biosorption du 4R par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN.

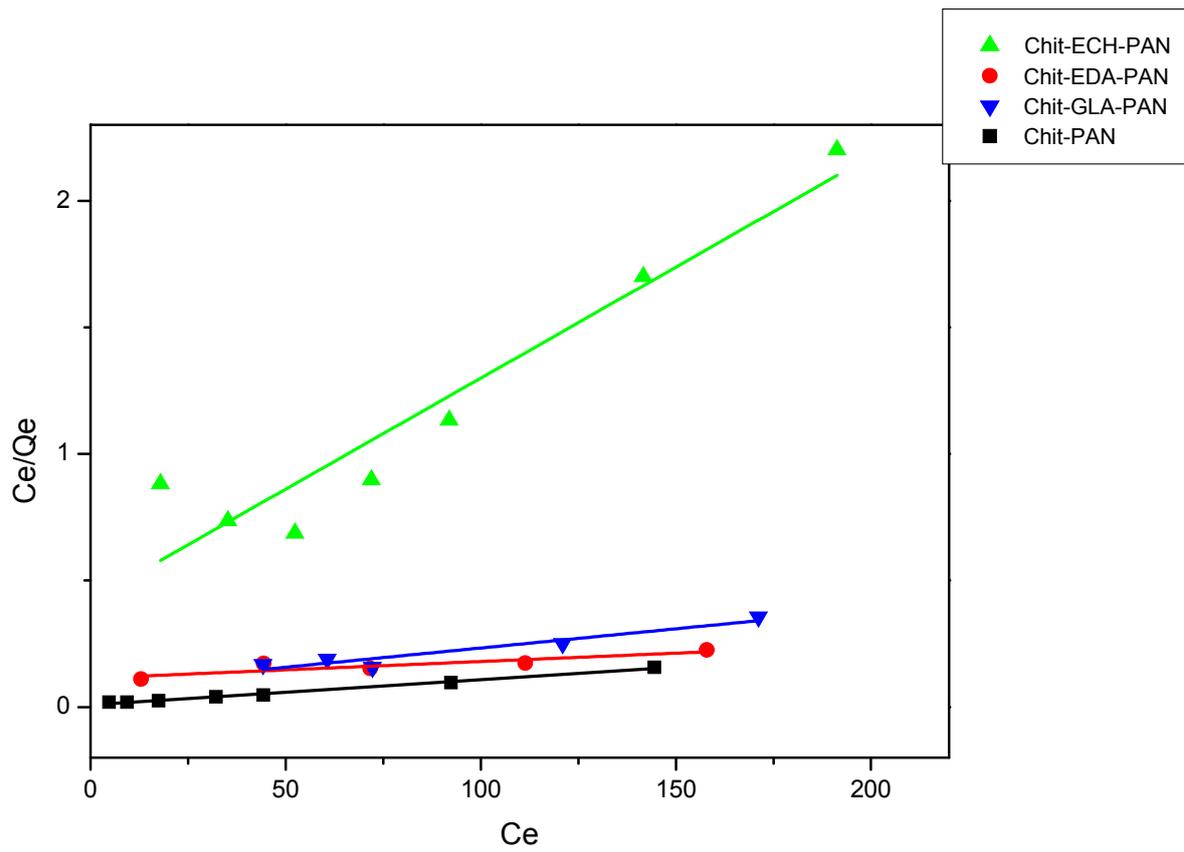


Figure 16 : modèle de Langmuir pour l'isotherme de biosorption de l'AR42 par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN.

Colorants	4R			AR42		
	qe (mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>	qe (mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>
Chit-ECH-PAN	238	0.017	0.93	114	0.02	0.90
Chit-EDA-PAN	714	0.016	0.99	1515	0.005	0.89
Chit-GLA-PAN	35.33	1.28	0.99	658	0.018	0.99
Chit-PAN	854.7	0.194	0.99	1006	0.116	0.99

**Tableau 1:** Paramètres du modèle de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du 4R et AR42 par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN.

## 2. *Modèle de Freundlich*

Les résultats de modélisation de l'isotherme de biosorption du 4R et AR42 par les composites selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur les figures 16 et 17. Les paramètres K et n ainsi que le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> établis à partir de la courbe de modélisation sont regroupés dans le tableau 2 (Annexe I).

D'après les figures 17 et 18 ainsi que le tableau 2, le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour décrire l'isotherme de biosorption des deux colorants par les composites dans tout le domaine de concentrations étudiées.

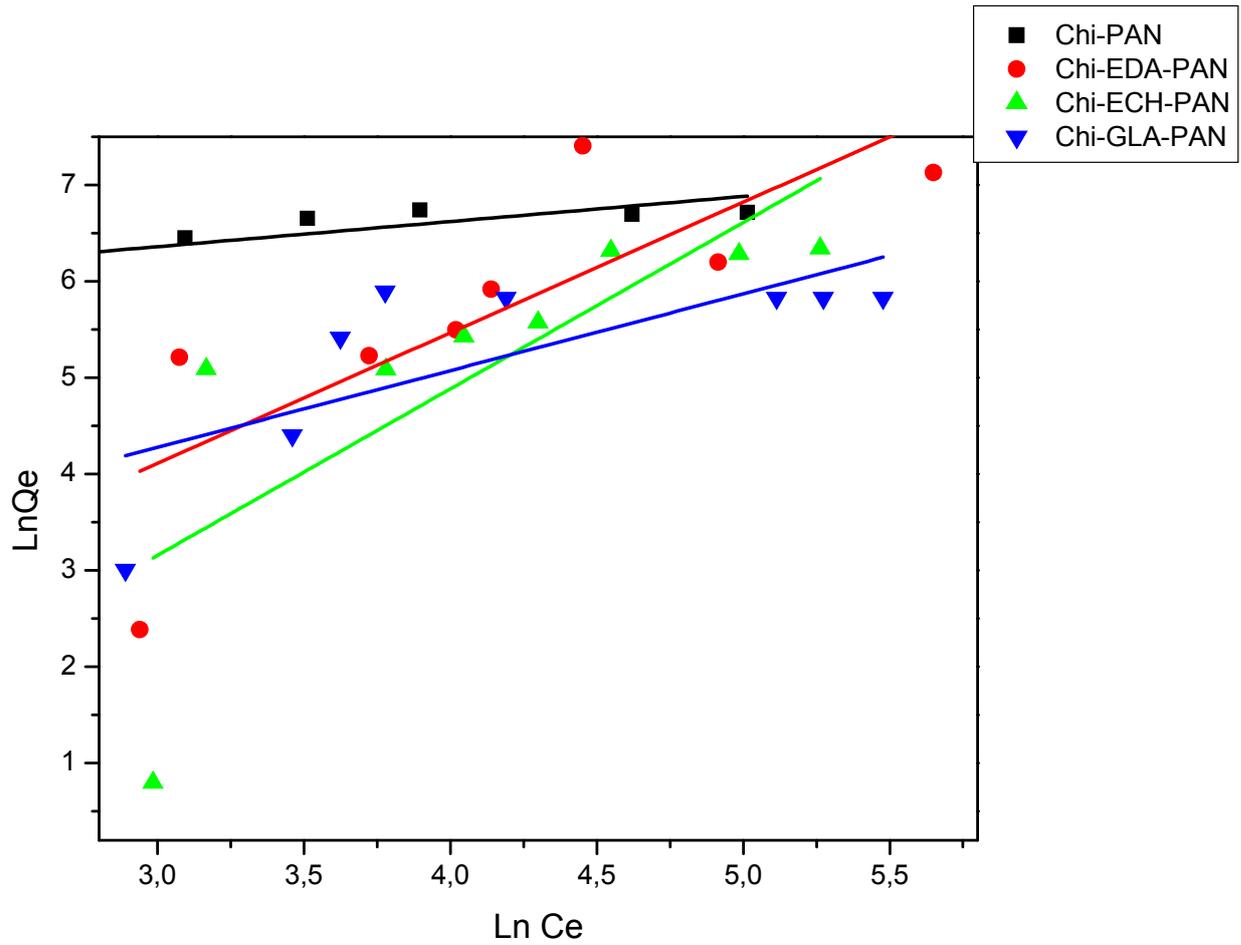
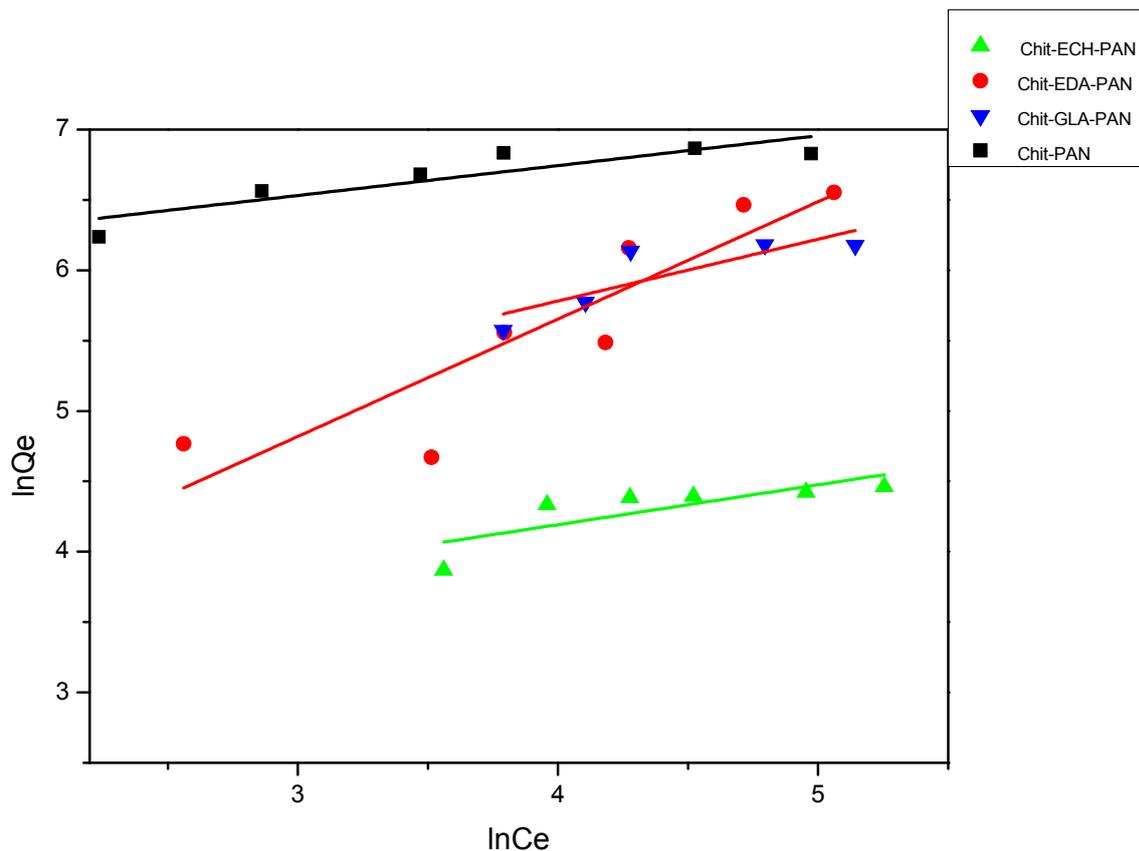


Figure 17 : modèle de Freundlich pour les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN par 4R.



**Figure 18 :** modèle de Freundlich pour les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN par AR42.

**Tableau 2:** Paramètres du modèle de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du 4R et AR42 par les composites Chit-PAN, Chit-EDA-PAN, Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN.

Colorants	4R			AR42		
	R <sup>2</sup>	n	K	R <sup>2</sup>	n	K
Chit-EDA-PAN	0.57	1.35	9.95	0.77	0.83	7.69
Chit-ECH-PAN	0.82	0.68	7.29	0.71	0.56	8.27
Chit-GLA-PAN	0.45	0.79	8.12	0.64	0.42	5.98

Chit-PAN	0.85	0.26	9.74	0.75	0.21	4.11
----------	------	------	------	------	------	------

### 3. Détermination des constantes de vitesse

La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [160]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

- Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_v$ ) est donnée par la relation suivante [161] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_v t}{2.3}$$

-Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse ( $K'$ ) est donnée par la relation suivante [161] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$q_e$ : quantité du colorant adsorbé par le biosorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_t$ : quantité du colorant adsorbé par le biosorbant à un temps  $t$  (mg/g).

$K_v$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K'$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ( $\text{g}\cdot\text{min}/\text{mg}$ ).

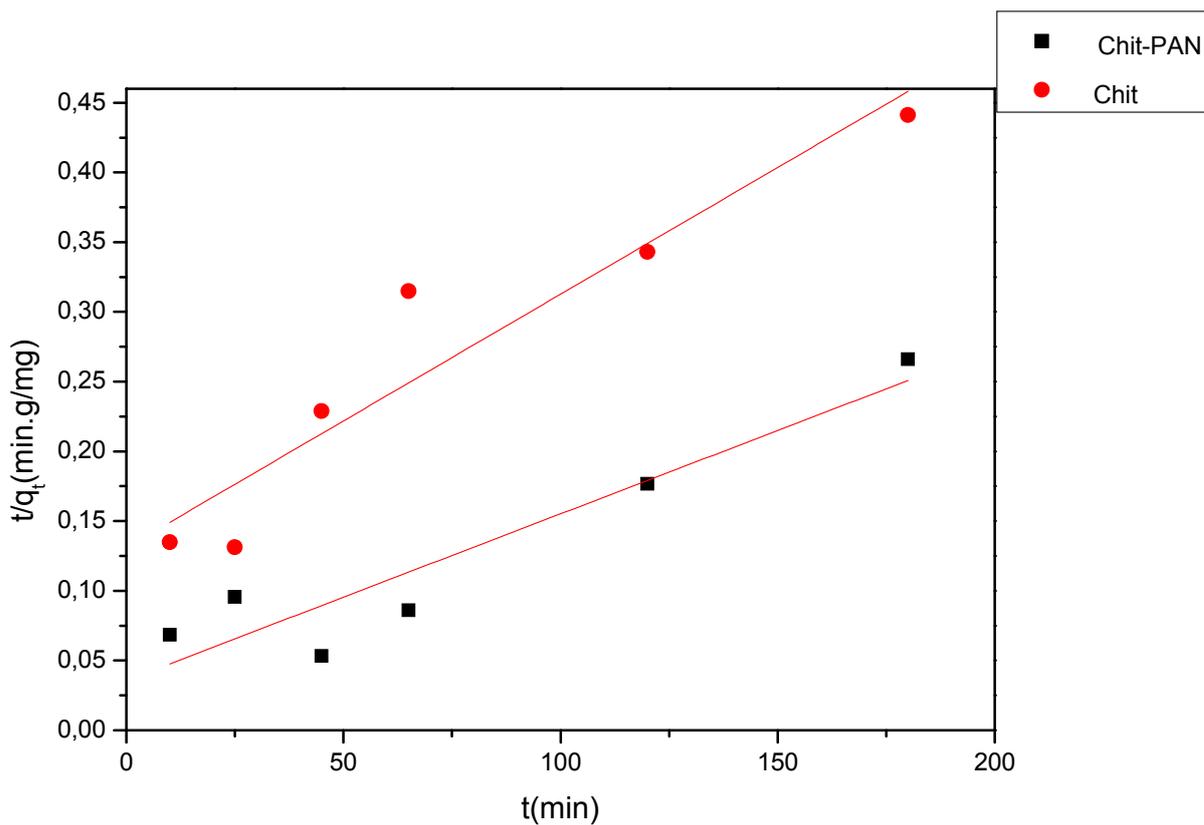
$t$  : temps de contact (min).

Les constantes de vitesse d'adsorption des colorants 4R et AR42 sur le Chit et le composite Chit-PAN pour le premier ordre, pseudo second ordre sont déterminées graphiquement en portant :

-  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour la détermination de  $K_v$ , pour le premier ordre.

-  $t/q_t$  en fonction du temps pour la détermination de  $K'$ , pour le pseudo second ordre.

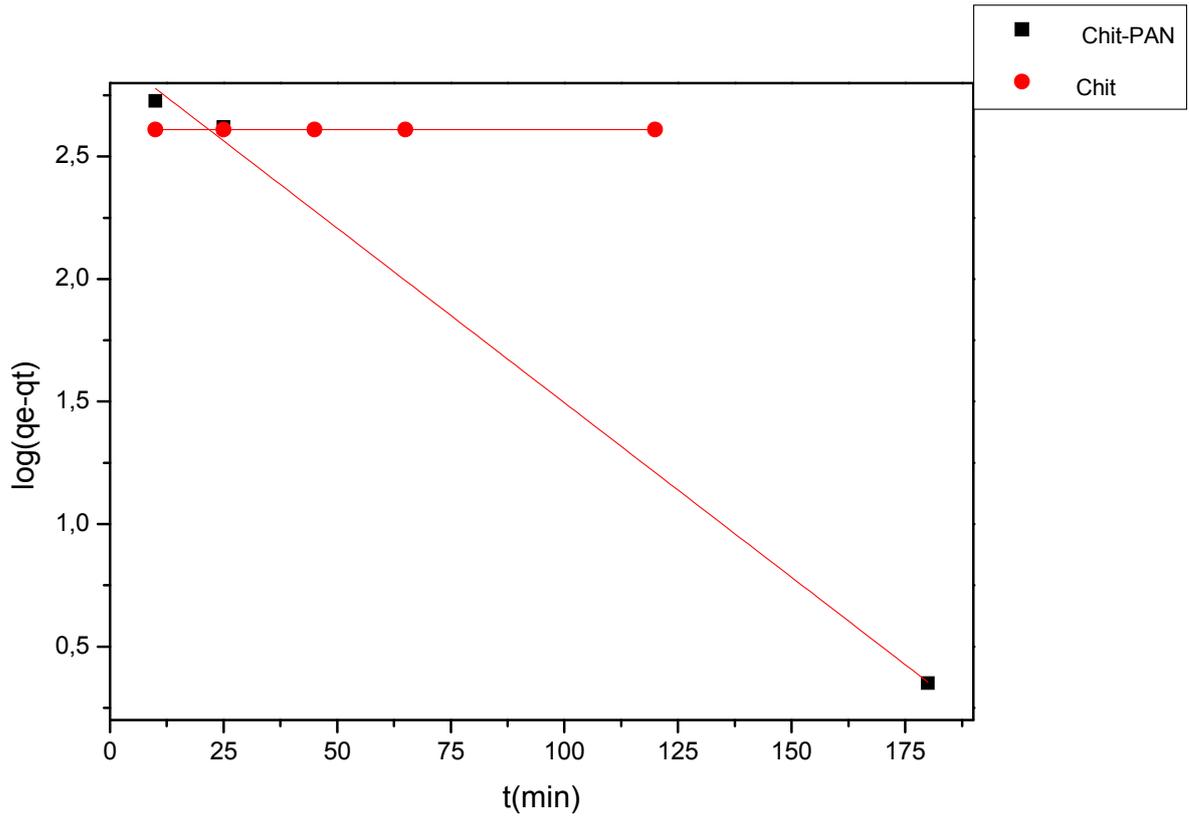
Les résultats ainsi obtenus par les composites Chit-PAN et Chit pour 4R et AR42 sont présentés sur les figures 19 et 20, ainsi que pour AR42 sont présentés sur les figures 21 et 22 pour le pseudo second ordre et le premier ordre.



**Figure 19** : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du 4R par le composite Chit-PAN et Chit.

**Tableau 3** : constantes de vitesse du pseudo second ordre pour 4R.

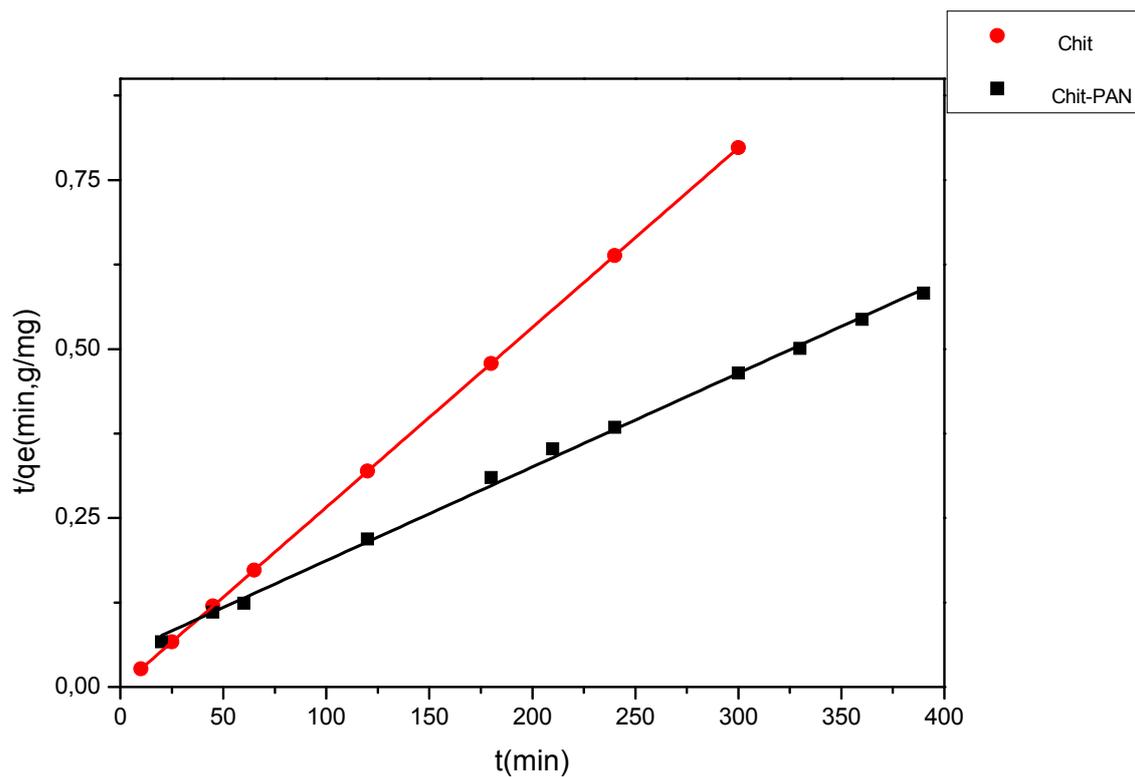
4R	R <sup>2</sup>	K	q <sub>e</sub>
Chit-PAN	0.86	3.39	833.33
Chit	0.88	1.27	549.45



**Figure 20 :** Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du 4R par le composite Chit-PAN et Chit.

**Tableau 4 :** constantes de vitesse du premier ordre pour 4R.

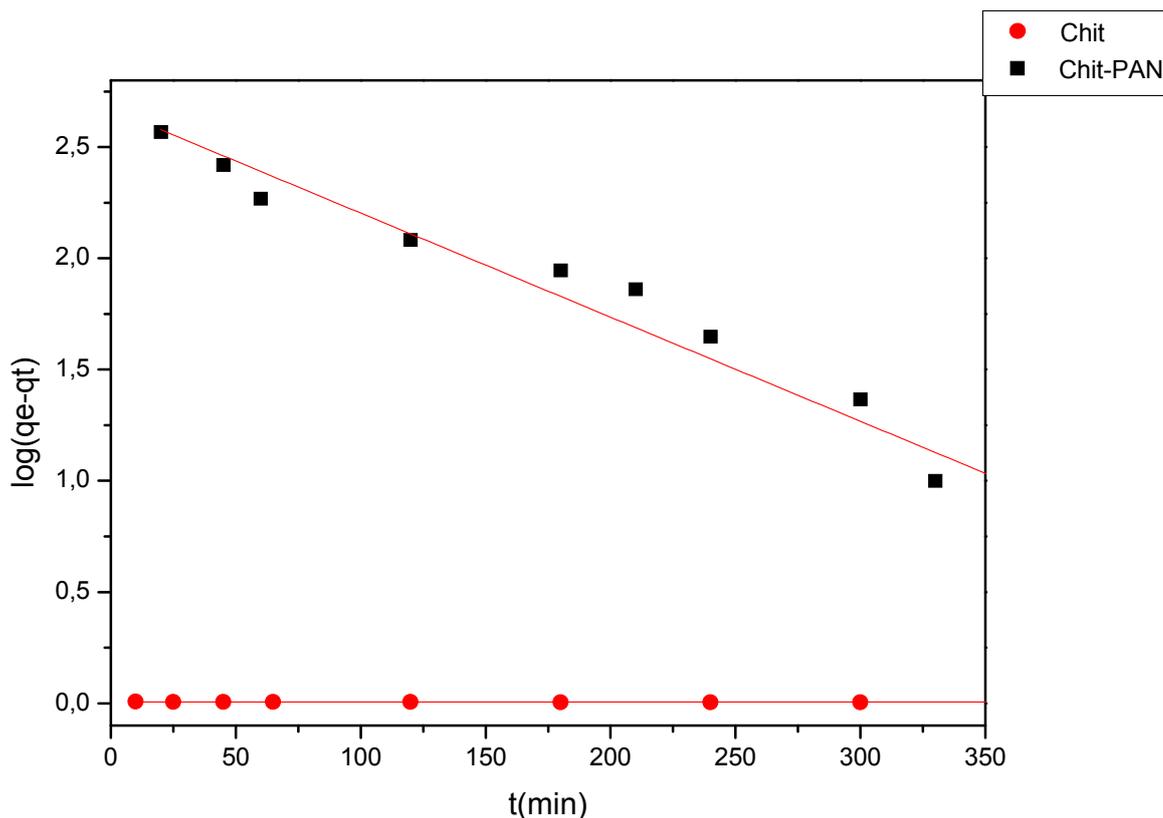
4R	$R^2$	$K_v$	$q_e$
Chit-PAN	0.99	0.045	833
Chit	0.85	$1.3 \cdot 10^{-5}$	407



**Figure 21** : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption de l'AR42 par le composite Chit-PAN et Chit.

**Tableau 5** : constantes de vitesse du pseudo second ordre pour AR42.

AR42	R <sup>2</sup>	K	q <sub>e</sub>
Chit-PAN	0.99	2 10 <sup>-5</sup>	719.4
Chit	1	6.3 10 <sup>-6</sup>	376



**Figure 22 :** Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d’adsorption de l’AR42 par le composite Chit-PAN et Chit.

**Tableau 6 :** constantes de vitesse du premier ordre pour AR42.

AR42	$R^2$	$K_v$	$q_e$
Chit-PAN	0.95	0.005	467.73
Chit	0.49	4.62	1.01

D’après les résultats montrés sur le tableau 5 et 6, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est plus fiable pour déterminer l’ordre des cinétiques d’adsorption du AR42 par les composites étudiées et représente un bon coefficient de corrélation ( $R^2=0.99$ ,  $R^2=1$ ). Les valeurs de la quantité adsorbée du colorant à l’équilibre par les composites montrées sur le tableau 7, on remarque que la valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifié encore que les cinétiques de biosorption

du AR42 par les composites sont de pseudo second ordre. Ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation montrés sur le tableau 3 et 4 pour le 4R, on remarque que le modèle du premier ordre  $R^2 = 0.99$ ,  $R^2 = 0.90$  est le plus adapté pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du 4R ce qui a été confirmé par l'approche de la quantité adsorbée entre la valeur expérimentale et la valeur calculé par le modèle (tableau 7).

**Tableau 7 :** Comparaison de la quantité absorbée des colorants à l'équilibre par les composites étudiées entre l'expérience et les modèles utilisés.

composites	4R			AR42		
	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	q <sub>e</sub> cal (mg/g) pseudo second ordre	q <sub>e</sub> cal (mg/g) Premier ordre	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	q <sub>e</sub> cal (mg/g) pseudo second ordre	q <sub>e</sub> cal (mg/g) premier ordre
Chit-PAN	679	833.33	833	669	719.4	467.73
Chit	408	549.45	407	376	376	1.01

## **XI-Etude des paramètres de l'adsorption du Chit-PAN par la méthode RSM**

Le choix des paramètres est basé sur les résultats réalisés sur l'adsorption du colorant 4R par le composite Chit-PAN dans les conditions classiques. Dans le but d'optimiser ces paramètres et d'étudier leur influence et leurs interactions sur le taux d'adsorption, nous avons utilisé un plan d'expérience de type factoriel  $3^3$  où 3 représente le nombre de niveaux de variation de chaque facteur et n=3 en exposant signifie le nombre de ces facteurs.

### *1. Domaine expérimental*

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Avant d'organiser les essais d'adsorption qui nous permettront de répondre aux questions, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Compte tenu des résultats des expériences préliminaires précédentes, nous avons été conduits à choisir la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un intervalle de pH allant de 2 à 10, le temps de contact de 10 à 180 min et la concentration initiale en colorant de 20 à 200 mg/l (annexe III, tableau 8).

**Tableau 8 :** statistiques descriptives des variables dans la conception factorielle.

Variables	Notation	minimum	maximum	moyenne	Ecar-type
Quantité adsorbée à l'équilibre	Y	2.0833	3046	1301.45	1079.17
Temps	X <sub>1</sub>	10	180	95	69.83
Ph	X <sub>2</sub>	2	10	6	3.28
Concentration du colorant	X <sub>3</sub>	20	200	110	73.94

L'analyse présentée dans cette partie a été menée à l'aide du logiciel Minitab 16.0. La matrice d'expérience retenue pour cette étude est une matrice grille de trois facteurs, le temps de contact (X<sub>1</sub>), la concentration initiale du colorant (X<sub>2</sub>) et le pH (X<sub>3</sub>) à trois niveaux de variation pour chaque facteur ; soit une série de 81 expériences (tableau 9).

**Tableau 9 :** Résultats des expériences réalisées.

Ordre de tri	temps	pH	concentration du colorant	Quantité adsorbée à l'équilibre
1	10	2	20	188.33
2	95	2	20	144
3	180	2	20	133.5
4	10	6	20	180
5	95	6	20	149
6	180	6	20	253
7	10	10	20	47
8	95	10	20	57.33

## *Chapitre IV : Résultats et Discussions*

---

9	180	10	20	147
10	10	2	110	1597.5
11	95	2	110	1584.16
12	180	2	110	1523.33
13	10	6	110	1545.16
14	95	6	110	1517.16
15	180	6	110	1638.66
16	10	10	110	1300.83
17	95	10	110	1551.16
18	180	10	110	436.66
19	10	2	200	2657.66
20	95	2	200	2993.5
21	180	2	200	2968.83
22	10	6	200	3007.83
23	95	6	200	2998.66
24	180	6	200	2982.16
25	10	10	200	37.16
26	95	10	200	2068.5
27	180	10	200	2512.5
28	10	2	20	176.33
29	95	2	20	163
30	180	2	20	126.66
31	10	6	20	188.16
32	95	6	20	146
33	180	6	20	181
34	10	10	20	58.33
35	95	10	20	67.66

## *Chapitre IV : Résultats et Discussions*

---

36	180	10	20	85.16
37	10	2	110	1596.5
38	95	2	110	1565.66
39	180	2	110	1543.33
40	10	6	110	1548.16
41	95	6	110	1535.83
42	180	6	110	1534.66
43	10	10	110	1318.33
44	95	10	110	1545
45	180	10	110	751.83
46	10	2	200	2674
47	95	2	200	2990.33
48	180	2	200	2992.16
49	10	6	200	3013
50	95	6	200	3003.83
51	180	6	200	3046
52	10	10	200	82.5
53	95	10	200	2052
54	180	10	200	2604.16
55	10	2	20	126.66
56	95	2	20	58
57	180	2	20	69.33
58	10	6	20	193.33
59	95	6	20	139.83
60	180	6	20	125.33
61	10	10	20	2.83
62	95	10	20	36.83

63	180	10	20	38.83
64	10	2	110	1323.83
65	95	2	110	1588.18
66	180	2	110	1585.1
67	10	6	110	1608.83
68	95	6	110	1527.5
69	180	6	110	1436.83
70	10	10	110	1300.83
71	95	10	110	704.5
72	180	10	110	1274.16
73	10	2	200	2657.66
74	95	2	200	1973.66
75	180	2	200	1874.83
76	10	6	200	2592.71
77	95	6	200	2803.88
78	180	6	200	2854.35
79	10	10	200	37.16
80	95	10	200	2068.5
81	180	10	200	2604.16

Les expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales décrites dans les parties précédentes, la masse du composite chit-PAN est fixée initialement à 3 mg, les pH des solutions sont ajustés par l'ajout de la solution HCl (0,1N). Le taux d'adsorption du colorant par le composite chit-PAN de chaque expérience est mentionné dans le tableau 9.

Le modèle mathématique s'écrit :

$$Y=1721.83+115.98*X_1-260.82*X_2+1127.20*X_3-105.25*X_1^2-367.31*X_2^2-158.01*X_3^2+179.18*X_1*X_2+213.35*X_1*X_3-251.97*X_2*X_3$$

Les signes négatifs précédant les coefficients signifient que la quantité adsorbée ( $Q_e$ ) diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernés. Cela veut dire que la quantité adsorbée diminue avec  $X_2$  (pH) et augmentent quand  $X_1$  (le temps) et  $X_3$  (la concentration) augmentent. L'effet des interactions de deux paramètres pH et le temps de contact  $X_1X_2$  et  $X_1X_3$  et  $X_2X_3$  agissent dans le même sens que le paramètre le temps de contact et de la concentration initial du colorant. Car ils font augmenter la quantité adsorbée. Les paramètres significatifs affectant le processus ont été étudiés par les valeurs t et Pr du tableau ANOVA.

**Tableau 10** : Tableau ANOVA pour les paramètres du modèle et les coefficients standard du 4R.

Source	valeur	erreur standard	t	Pr > t
<b>Constant</b>	1721.838	120.849	14.248	< 0.0001
<b>X<sub>1</sub></b>	115.987	55.942	2.073	0.042
<b>X<sub>2</sub></b>	-260.828	55.942	-4.662	< 0.0001
<b>X<sub>3</sub></b>	1127.209	55.94	20.150	< 0.0001
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	-105.250	96.895	-1.086	0.281
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	-367.318	96.895	-3.791	0.000
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	-158.010	96.895	-1.631	0.107
<b>X<sub>1</sub>.X<sub>2</sub></b>	179.181	68.515	2.615	0.011
<b>X<sub>1</sub>.X<sub>3</sub></b>	213.351	68.515	3.114	0.003
<b>X<sub>2</sub>.X<sub>3</sub></b>	-251.977	68.515	-3.678	0.000

**Tableau 11** : ANOVA des coefficients normalisés du colorant 4R.

Source	Val eur	Erreur standard	t	Pr >t	Borne inférieur (95%)	Borne supérieur e (95%)
<b>X<sub>1</sub></b>	0.088	0.043	2.073	0.042	4.441	227.532
<b>X<sub>2</sub></b>	-0.199	0.043	-4.662	<0.0001	-372.374	-149.283
<b>X<sub>3</sub></b>	0.858	0.043	20.15	<0.0001	1015.663	1238.754
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	-0.046	0.043	-1.086	0.281	-298.453	87.952

## Chapitre IV : Résultats et Discussions

$X_2^2$	-0.161	0.043	-3.791	0.000	-560.52	-174.115
$X_3^2$	-0.069	0.043	-1.631	0.107	-351.212	35.193
$X_1.X_2$	0.111	0.043	2.615	0.011	42.566	315.796
$X_1.X_3$	0.133	0.043	3.114	0.003	76.736	349.966
$X_2.X_3$	-0.157	0.043	-3.678	0.000	-388.592	-115.362

Les tableaux 10 et 11 présentent les détails de l'ANOVA et l'état des paramètres significatifs pour l'adsorption de 4R par le composite chit-PAN. Ces coefficients indiquent le changement en écart-type de la réponse pour chaque augmentation d'un écart-type de la variable indépendante.

### 2. Analyse de la variance : analyse de la régression et de lack fit

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test de Fisher la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (au modèle), avec la somme des carrés du résidu [162,163].

Le test de Fisher F permet de tester si les variances de deux populations sont égales, il permet donc de comparer pour un risque fixé à l'avance [162].

Le test de Fisher est donné par deux hypothèses :

- L'hypothèse nulle  $H_0$  : les deux moyenne des carrés sont de même grandeur, et donc la régression n'est pas significative.
- L'hypothèse  $H_1$  : la moyenne des carrés dus à la régression est significativement plus grande que la moyenne des carrés dus aux résidus, donc la régression est globalement significative.

**Tableau 12** : Analyse de la variance : analyse de la régression et du lack of fit.

source	ddl	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr>F
modèle	9	81170169.17	9018907.68	53.0368	<0.0001
erreur	71	11998603.83	168994.42		
Lack of fit	69	11605435.55	168194.71	0.856	0.683
Erreur pure	2	393168773	196484.13		
Totale corrigé	80	93168773	/		

Selon le tableau 12 L'analyse de la régression de la variable « Quantité absorbée à l'équilibre » a montré qu'on doit rejeter l'hypothèse selon laquelle le modèle est nul  $H_0$  (excepté la constante) (la probabilité d'obtenir, sous l'hypothèse nulle, la valeur de F supérieure à celle observée est presque nulle). Le modèle étudié est donc meilleur que le modèle nul.

Pour l'analyse du Lack of fit on ne rejette pas l'hypothèse selon laquelle le modèle est bien ajusté (la probabilité pour que l'erreur pure soit du même ordre que l'erreur du modèle est de 0,683). Le modèle est donc bien ajusté.

### *3. Qualité descriptive du modèle*

En présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est le cas dans l'analyse des résultats d'essais provenant d'un plan d'expériences, il faut impérativement éviter l'utilisation du coefficient de détermination  $R^2$  pour pouvoir comparer la qualité descriptive de différents modèles, car la valeur théorique se situe dans un intervalle très large. L'analyse de la qualité descriptive nécessite l'utilisation d'un coefficient de détermination ajusté  $R^2$  ajusté, il permet de nous montrer comment le modèle mathématique décrit le phénomène d'adsorption et quel est le degré de rapprochement par rapport aux valeurs réelles mesurées.

On estime que le rapport  $R^2$  ajusté varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien. S'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses mesurées. Selon le tableau 13 le coefficient de détermination  $R^2$  est égal à 0.871 et le coefficient de détermination ajusté  $R^2$  ajusté est égal à 0,855. Le coefficient de détermination  $R^2$  quantifie la variabilité de la réponse expliquée par le modèle étudié. Le coefficient de détermination  $R^2$  ajusté a la même signification que celui  $R^2$  avec la prise en compte du nombre des degrés de liberté, c'est-à-dire du nombre de variables indépendantes. Plus la valeur de  $R^2$  ajusté est proche de 1, plus la qualité du modèle est satisfaisante ; On peut dire que le modèle obtenu décrit convenablement le phénomène.

Tableau 13 : les coefficients du modèle

Observation	81
ddl	71
R <sup>2</sup>	0.871
R <sup>2</sup> ajusté	0.855

4. La régression linéaire

La droite de régression de Y par rapport à X introduit l'hypothèse que les valeurs de Y dépendent de celles de X, c'est-à-dire postulent que la connaissance des valeurs de X permet de prévoir les valeurs de Y. Il s'agit donc d'un modèle de prévision et l'objectif est de minimiser l'erreur de prévision c'est-à-dire la distance entre les valeurs  $Y_i$  observées et les valeurs  $Y_i^*$  estimés ou prédites par la relation  $Y^* = aX + b$ . Les résidus seront donc la distance à la droite par rapport à l'axe Oy.

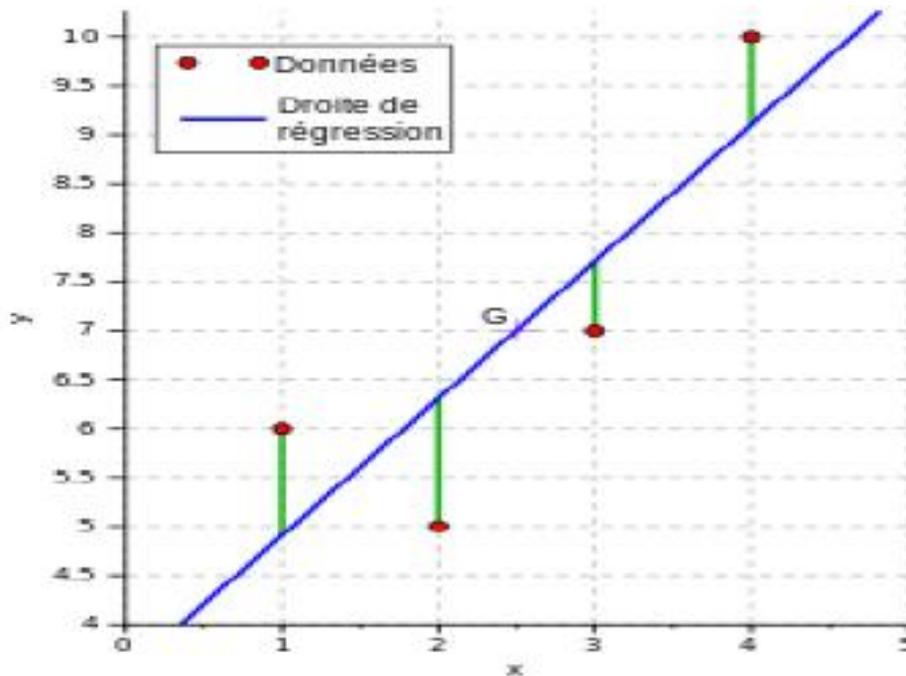


Figure 23 : Droite exprimant la régression de Y par rapport à x

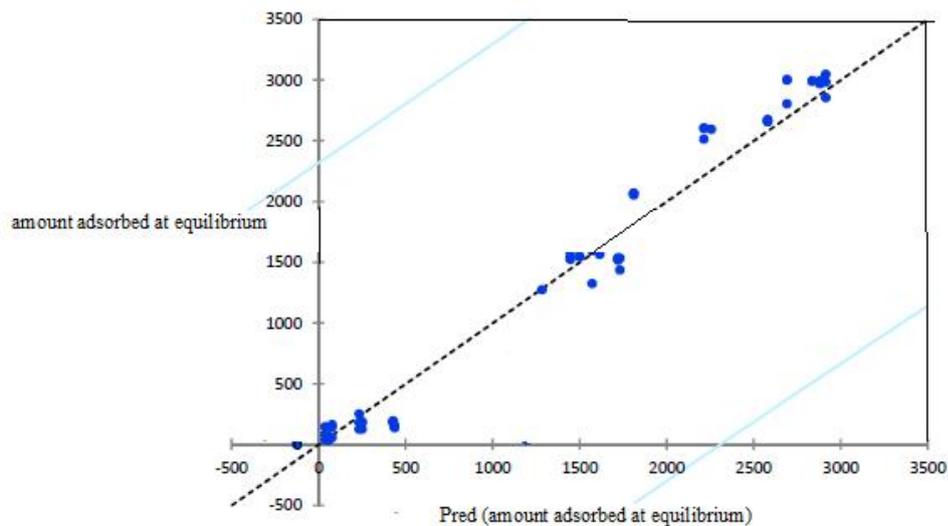
Comme on souhaite obtenir un ajustement global qui soit optimal, il faut définir un critère général définissant la qualité d'ajustement de l'ensemble des valeurs à la droite proposée. Mais ce critère est à l'évidence discutable car des résidus positifs et négatifs peuvent se compenser (réponse y sous-estimées ou surestimées par le modèle) et l'on pourrait obtenir un ajustement optimal, alors même que la droite ne passerait pas par tous les points du nuage.

Selon la figure 23, la majorité des points sont agglomérés près de la droite, tandis que quelques points sont un peu dispersés autour de la droite. Ce graphe est très représentatif puisqu'il présente deux types de valeurs, l'une étant les valeurs expérimentales mesurées et représentées par le nuage des points, et l'autre des valeurs théorique prédites tirées du modèle mathématique, et représentées par la droite linéaire.

La déviation de ces points par rapport à la droite représente l'écart calculé ou le résidu. L'estimateur descriptif de qualité du modèle « $R^2$ » est de 0,871, alors que la valeur de l'estimateur descriptif ajusté de qualité du modèle « $R^2$  adj » est de l'ordre de 0,855. Notre premier indicateur de généralisation est l'estimateur descriptif du modèle  $R^2$  ajusté, qui est ajusté pour le nombre de variables incluses dans l'équation de régression. Ce terme est utilisé pour estimer le retrait attendu en  $R^2$  :

$$R^2 - R^2 \text{ adj} = 0.016$$

D'autre part, la déviation résiduelle standard (RSD) ou l'erreur standard de l'estimation est exigé pour évaluer l'écart-type de la pente et l'intercepte. En outre, l'erreur standard est essentiel pour évaluer l'intervalle de prédiction (l'écart de y) et l'incertitude du résultat (la déviation de x).



**Figure 24** : Représentation des valeurs observées par expériences et prédicés par le modèle.

Le pourcentage maximal d'élimination du colorant est de 94% pour 4R avec les conditions optimaux suivants : le temps de contact est  $t = 25$  min,  $pH = 2$  et la concentration initiale du colorant est de  $22,34$  mg / L.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

L'objectif défini au début de ce travail était d'élaborer d'une part des composites à base du Chitosane et de Chitosane modifié, par greffage : Chit-PAN, par réticulation : Chit-ECH-PAN, Chit-GLA-PAN et Chit-EDA-PAN et par incorporation de nanoparticules de MgO : Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG avec un temps de calcination de 2h et 5h. D'autre part appliquer ces matériaux à l'élimination des colorants 4R et AR42 sous l'influence de plusieurs paramètres, ceci dans le but de définir des conditions optimales d'élimination.

Les résultats obtenus par le FTIR ont montré : un pic intense situé à  $1538\text{ cm}^{-1}$  pour le composite Chit-EDA-PAN qui peut éventuellement confirmer la réticulation du Chitosane par l'EDA, une bande large à  $1064\text{ cm}^{-1}$  pour le composite Chit-ECH-PAN confirme la réticulation du Chitosane par l'ECH, une bande d'absorption large est apparue à  $1654\text{ cm}^{-1}$  pour le composite Chit-GLA-PAN est due à la réticulation du Chitosane par le GLA. Le déplacement de la bande  $1166\text{ cm}^{-1}$  vers un nombre d'onde inférieur pourrait être attribué à la liaison d'hydrogène entre le Chitosane et le groupe imine de la chaîne greffée du PAN.

Les pics de diffraction obtenus par les composites Chit-EDA-PAN, Chit-GLA-PAN, Chit-ECH-PAN sont déplacés vers les angles inférieurs par rapport au composite Chit-PAN, ceci confirme le processus de réticulation du Chitosane par l'épichlorhydrine, l'éthyldiamine et le glutaraldéhyde.

En comparant les thermogrammes ATG des composites étudiés, nous constatons d'une part que 33 % en poids du composite Chit-GLA-PAN ne se décompose pas et d'autre part une dégradation totale du composite Chit-PAN à partir  $600^{\circ}\text{C}$ . Nous pouvons conclure que la réticulation du Chit-PAN par le GLA a permis de modifier les propriétés du composite en le rendant plus stable thermiquement.

Les clichés obtenus par le MEB ont montré que la surface des composites réticulés sont poreux et que les pores sont plus nombreux dans le composite Chit-EDA-PAN par rapport aux composites Chit-ECH-PAN et Chit-GLA-PAN et que la surface du composite Chit-PAN est lisse ce qui indique que la polyaniline est bien dissoute dans la matrice.

L'analyse thermogravimétrique ATG des nanoparticules de MgO a montré que le composite NPsMgO-Chit-EG est le plus stable thermiquement. Cette amélioration est attribuée à la haute résistance thermique et la stabilité du MgO ainsi que l'homogénéité de la distribution des nanoparticules de MgO.

## Conclusion générale

---

Les images de MEB ont montré que le composite Chit-MgO-NaOH est plus poreux que les composites Chit-MgO-EG 2h et Chit-MgO-EG 5h.

La quantité maximale du colorant biosorbé à l'équilibre par le composite Chit-NPsMgO-NaOH est environ 700 mg/g, cette dernière est supérieure à celle des composites Chit-NPsMgO-EG 5h et Chit-NPsMgO-EG 2h ; donc le NaOH est un bon solvant.

La biosorption du colorant AR42 est obtenue par le composite Chit-PAN avec une quantité maximale de 1600 mg/g, par contre la quantité maximale du 4R biosorbé par le composite Chit-EDA-PAN est de 800 mg/g. Une augmentation de la concentration initiale en colorant favorise la biosorption sur les deux colorants.

L'isotherme de biosorption du 4R et AR42 par les composites étudiés, est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir dans tout le domaine de concentrations étudiées. Le modèle de pseudo second ordre est la plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de l'AR42 cependant le premier ordre est le plus fiable pour le 4R avec un bon coefficient de corrélation.

Le processus d'adsorption du 4R par le composite Chit-PAN a été modélisé et analysé par la méthode de surface de réponse RSM. Le tableau ANOVA fournit des identifications importantes sur les variables. La valeur du coefficient de détermination  $R^2$  (0.871) et la valeur du coefficient de détermination ajusté  $R^2$  (0.855) montre que le modèle représente d'une manière satisfaisante la relation réelle entre les trois paramètres principaux de la réponse, ainsi un bon pourcentage de retrait du colorant a été trouvé sur la base de la méthodologie optimisée.

L'analyse de la régression a montré que le modèle étudié est meilleur que le modèle nul ainsi qu'il est bien ajusté. Le pourcentage maximal d'élimination du 4R est de 94% (temps de contact 25 min, pH= 2 et concentration du colorant 22,34 mg / L). De plus, une validation du modèle a été effectuée pour l'élimination du colorant afin de déterminer la corrélation entre la valeur expérimentale et la valeur prédite.

## **Conclusion générale**

---

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes d'application des composites utilisées pour traiter des effluents liquides réels, d'étude d'autres méthodes de caractérisations physico-chimiques tels que l'analyse de la surface par la spectroscopie de photoélectron (XPS), d'étude d'autres techniques de modification du chitosane à fin d'améliorer la capacité de rétention des colorants, et enfin une étude approfondie sur les nanoparticules.

# **Références bibliographiques**

## *Références bibliographiques*

---

- [1] Rana, T, Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, VS., Pereira, Ben M.J. Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, (2004) 18, 1-7.
- [2] F.Harrelkas. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat (2008) Université Marrakech.
- [3] Tae-Young Kim A., Seung-Shik Park A., Sung-Yong. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2012) 18, 1458–1464.
- [4] Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* (2005) 30, 38-70.
- [5] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. A review: *Bioresource Technology* (2006) 97, 1061- 1085.
- [6] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents. A Review: *Separation and Purification Technology* (2004) 38, 43-74
- [7] Renault F., Morin-Crini N., Badot P.M., Crini G. Non-Conventional Sorbents for Dye Removal. *Sorption Processes and Pollution* (2010) 7,187-205
- [8] Adam O., Badot P.M. Degiorgi F., Crini G. Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2009) 72, 441-449.
- [9] Achiba W. B., Gabteni N., Lakhdar A., Laing G. D., Verloo M., Jedidi N., Gallali T. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture. Ecosystems and Environment* (2009) 130, 156-163.
- [10] Joannon, A. Coordination spatiale des systèmes de culture pour la maîtrise de processus hydrologiques. Cas du ruissellement érosif dans les bassins versants agricoles du Pays de Caux, Haute Normandie (2004) PhD thesis, Agroparistech.
- [11] AlSabahi E., Abdul Rahim S., Zuhairi W. Y. W., Al Nozaily F., Alshaebi F. The characteristics of leachate and groundwater pollution at municipal solid waste landfill of Ibb city, Yemen. *American Journal of Environmental Sciences* (2009) 5, 256-266.
- [12] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005).

- [13] Alemayehu T. Heavy metal concentration in the urban environment of Addis Ababa, Ethiopia. *Soil and Sediment Contamination* (2006) 15, 591-602.
- [14] Merot, A. and Bergez, J. IRRIGATE: a dynamic integrated model combining a knowledge-based model and mechanistic biophysical models for border irrigation management. *Environmental Modelling & Software* (2010) 25, 421-432.
- [15] Lionel C.F. *Agriculture, qualité de l'air et environnement : une mise en perspective globale* (2016).
- Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, indicateurs environnementaux pour l'agriculture (2001) 3, édition OCDE, Zurich, Suisse.
- [16] Graindorge J., Landot E. *La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités* (2007) Territorial Editions.
- [17] Arambourou H. *Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de stockage décantation des eaux pluviales urbaines : cas de la galerie de stockage décantation Tolbiac- Masséna*. Paris, Cereve-ENPC. Rapport de Master SAGE-SGE: (2008) 70.
- [18] Blanchoud H., Moreau-Guigon E., Farrugia F., Chevreuil M. and Mouchel J. M. Contribution by urban and agricultural pesticide use to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of the Total Environment* (2007) 375, 168-179.
- [19] Bchitou R. *Le suivi des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du moyen Sebou : Elaboration d'un plan d'expérience afin d'éliminer le chrome*. Thèse d'Etat, (2001) Université Mohammed V-Agdal Rabat.
- [20] Simpson W.S., Crawshaw W.H. Chapter 5: Wool chemistry, *Wool: Science and technology* Woodhead publishing limited, (2002).
- [21] Pielesz A. Characteristics of azo-dye binding sites on wool- fiber keratin. *Journal of Applied Polymer Science* (2004) 91, 2629-2634.
- [22] Pielesz A., Weselucha-Birczynska A. The identification of structural changes in the keratin of wool fibre dyed with an azo dye using the Raman and Fourier transform infrared spectroscopy methods. *Journal of Molecular Structure* (2000) 555, 325-334.
- [23] Gokarneshan N. A Review of Some Significant Insights on Nano Finishing of Protein Fibres. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology Research* (2018).

## *Références bibliographiques*

---

Jocic D., Vilchez S., Topalovic T., Navarro A., Jovancic P., Julia M.R. Chitosan / acid dye interactions in wool dyeing system. *Carbohydrate Polymers* (2005) 60, 51-59.

[24] Benguella B., Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen ( 2009).

[25] Guivarch E. Z. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat (2004) Université de Marne-La-Vallée.

[26] Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air : les risques croisés, *Environnement, Risques Santé* (2002) 1, 42-9.

[27] Capon M., Courilleu V. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique (1999).

[28] Zhenwang L., Zhenluc L., Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15th world conference on non-destructive testing (2000) 15-21.

[29] Khou J. l'accrochage des colorants sur les supports textiles (2009).

[30] Marzec A., The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites (2014).

[31] Zollinger H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition (2004).

[32] DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes (2000).

[33] IARC (International Agency for research on cancer). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human (1982) 29 Lyon, France.

[34] Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H. *Mutation Research* (2000) 465, 11-26.

[35] BOUGUERIA H., Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux. THÈSE de Doctorat de l'Université de Constantine (2014).

[36] Combes R.D., Haveland-Smith R.B. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* (1982) 98, 101-243.

## *Références bibliographiques*

---

- [37] Cho B.P., Yang T., Blankenship L.R, Moody J.D., Churchwell M., Beland F.A, Culp S.J. Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chemical Research in Toxicology* 16 (2003) 285-94.
- [38] Suizhou R.J.G., Guoqu Z., Guoping S. Decolorization of triphenylmethane, azo, and anthraquinone dyes by a newly isolated *Aeromonas hydrophila* strain. *Applied Microbiology Biotechnology* (2006) 72, 1316-1321.
- [39] Culp S.J., F.A. Beland F.A., Heflich R.H. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green. *Mutation research* (2002) 506-507, 55-63.
- [40] Ng T.Y., Datta T.D., Kirimli B.I., Urol J. Labor force statistics derived from the current population survey: *Adatabook* (1976) 116, 132–133
- [41] Maarifi G., Dianoux L., Mounira K. Chelbi A. Les paralogues de SUMO et la réponse interféron (2016) 32, 141-143.
- [42] Goffette B. Couleurs de polymères chargés pour un environnement lumineux : Application à la recherche par le design de matériau à changement chromatique (2013).
- [43] U.S. Environmental Protection Agency. Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry EPA (1996) 625, 96-004.
- [44] Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere* (2004) 55, 35-43.
- [45] Kumar R. A Review: chitin and chitosan application M.N.V. *Reactive and Functional Polymers* (2000) 46, 1-27.
- [46] Struszczyk M.H. Biomaterials recived by biotechnological methods. *polymery* (2002) 47,396.
- [47] Chebli D. Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de Doctorat en Génie chimique, Soutenue publiquement le 18/02/2012, Université de Ferhat Abbes-Sétif 1.

- [48] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon* (2004) 42, 3057-3069.
- [49] Taghi Taghizadeh M., Abdollahi R., Sadeghpour Orang N. Sonophotocatalytic Degradation of Chitosan in the Presence of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System, *Journal of Polymers and the Environment* (2012) 20,208–216.
- [50] Su R., Besenbacher F., Hutchings G. Chapter 4 Alternative Materials to TiO<sub>2</sub>, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016 J. C. Colmenares, Y.-J. Xu (eds.), *Heterogeneous Photocatalysis, Green Chemistry and Sustainable Technology*.
- [51] Choumane F.Z. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Thèse de Doctorat soutenue le 19 mars 2015, Université de Tlemcen.
- [52] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* (2004) 60, 69-84.
- [53] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* (2006) 31,603-632.
- [54] Peretz S., Cinteza O. Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 319 (2008) 165-172.
- [55] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process biochemistry* (2005) 40, 997-1026.
- [56] Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* (2008) 33, 399-447.
- [57] Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals (2008) 118, 83-98.
- [58] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* ((2008) 157, 220–229.
- [59] Pino G.H., Mesquita L.M.S., Torem M.L., Pinto G.A.S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powde. *Minerals Engineering* (2006) 19, 380–387.

- [60] Park D., Lim S.R., Yun Y.S, Park J.M. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere* (2007) 70, 298–305.
- [61] Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials* (2006) 135,171–179.
- [62] Bhatnagar A., Minocha A.K. Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2010) 76,544–548.
- [63] Kailas L., Atif M., Prasad B., Mishra I.M. Batch adsorption of zinc on tea factory waste. *Desalination* (2009) 244, 66–71.
- [64] Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Mandal S., Das S.K. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials* (2009) 163, 1254–1264.
- [65] Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* (2008) 158, 499–506 (2008).
- [66] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* (2010) 177, 70–80.
- [67] Hameed B.H., Ahmed A.A. Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* (2009) 164, 870–875.
- [68] Adriana S., Leandro S., Mauro E. Ferreira A. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* (2009) 249, 267– 272.
- [69] Unuabonah E.I., Adie G.U., Onah L.O., Adeyemi O.G. Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted *Carica papaya* seeds. *Chemical Engineering Journal* (2009) 155, 567–579.

- [70] Ncibi M.C., BenHamissa A.M., Fathallah A., Kortas M.H., Baklouti T., Mahjoub B., Seffen M. Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha*. *Journal of Hazardous Materials* (2009) 170, 1050–1055.
- [71] Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D. Biosorption of heavy metals. *Research. Journal of Chemical Environmental* (2003) 7, 71–79.
- [72] Hashem A., Abdel-Halim E.S., El-Tahlawy K.F., Hebeish A. Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid. *Adsorption Science Technology* (2005) 23, 367–380.
- [73] Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A., Gomez Pineda E. A. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology* (1999) 68, 95-100.
- [74] Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F., Toro L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling *Chemical Engineering Science* (2003) 58, 4709–4717.
- [75] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* (2008) 157, 220–229.
- [76] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H. Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2007) 14, 131-135.
- Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* (2008) 158, 499–506.
- [77] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon* (2004) 42, 3057-3069.
- [78] An H. K., Park B. Y., Kim D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research* (2001) 35, 3551-3556.

- [79] Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* (2008) 158, 499–506.
- [80] Demirbas A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion Management* (2000) 41, 633–646.
- [81] Theander O., Overand R.P., Mile T.A., Mudge L.K. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Applied Science Publisher, New York, (1985).
- [82] Demirbas A., Kucuk M.M. Delignification of *Ailanthus altissima* and spruce *orientalis* with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure, *Cellulose Chem. Technol.* (1993) 27, 679–686.
- [83] Mohan D., Pittman JR. C. U., Steele P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* (2006) 297, 489-504.
- [84] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y., “Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads”, *Dyes and Pigments* (2004) 60, 69-84.
- [85] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* (1999) 37, 1215-1221.
- [86] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., “Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research* (1998) 33, 335-342.
- [87] Sigg L., Berha P., Stumm W. *Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* (1999) 567.
- [88] Marchat D. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique –Étude cinétique et thermodynamique thèse de doctorat (2005) Université de Limoges.
- [89] Clare A S. Marine natural products antifoulants:status and potential. *Biofouling* (1996) 9, 211-229.
- [90] Fusetani N. Biofouling and antifouling. *Natural Product Reports* (2004) 21, 94- 104.

## *Références bibliographiques*

---

- [91] Armstrong E., Boyd K.G., Burgess J.G. Prevention of marine biofouling using natural compounds from marine organisms. *Biotechnology Annual Review* (2000) 6,221-241.
- [92] Burgess J. G., Boyd K.G., Armstrong E., Jiang Z., Yan L., Berggren M., May U., Pisacane T., Granmo A., Adams D.R. The development of a marine natural product-based antifouling paint. *Biofouling* (2003) 19, 197-205.
- [93] Hellio C., De La Broise D., Dufossé, L., Le Gal, Y., Bourgougnon N. Inhibition of marine bacteria by extracts of macroalgae: potential use for environmentally friendly antifouling paints. *Marine Environmental Research* (2001) 52, 231 -247.
- [94] Diers J. A., Pennaka H.K., Peng I. Bowling, J.I., Duke S.O., Hamann, M.T. Structural activity relationship studies of Zebra Mussel antifouling and antimicrobial agents from Verongid sponges. *Journal of Natural Products* (2004) 67, 2127- 2120.
- [95] Henrikson A. A., Pawlik I.R. A new antifouling assay method: results from field experiments using extracts of four marine organisms. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* (1995) 194, 157-165.
- [96] Mizobuchi S., Shimidzu N., Katsuoka M., Adachi K., Miki W. Antifouling substances from a Palauan octocoral *Sinu/aria* sp. *Fisheries Science* (1994) 60, 345-346.
- [97] Callow M. E., Callow E. Marine biofouling: a sticky problem. *Biologist* (2002) 49, 1-5.
- [98] Mathur N.K., Narang C.K. Chitin and chitosan versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education* (1990) 67, 938-942.
- [99] Yokoi R, Aratake T., Nishio S., Hirose R., Hayashi S., Takasaki Y. Chitosan Production from Shochu Distillery Wastewater by Funguses. *Journal of Fermentation and Bioengineering* (1998) 85, 246-249.
- [100] Nwe N., Stevens W.F. Production of fungal chitosan by solid substrate fermentation followed by enzymatic extraction. *Biotechnology Letters* (2002) 24, 131-134.
- [101] Amiali M. caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Thèse en sciences des aliments (1999) université Laval (Canada).
- [102] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* (2006) 31, 603-632.
- [103] Jeuniaux C., Voss-Foucart M.F., Bussers J.C. La production de chitine par les crustacés dans les écosystèmes marins. *Aquatic Living Resources* (1993) 6 , 331-341.

- [104] Brine C.J., Sandford P.A., Zikakis, J.P. Advances in Chitin and Chitosan Elsevier Applied Science (1992) 685.
- [105] Kobelke D.N. Products from Crustacean Wastes. Chitin production. Technology Development. Journal of Food Technology (1990) 5, 114-121.
- [106] Muzzarelli R.A.A., Peter M.G. The Chitin Handbook in: Grottoammare (Ed.) Atec, Haly (1997), 528.
- [107] Chatelet C., O.Damour O., Domard A. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. Biomater (2001) 22, 261-268.
- [108] Shahidi F., J.K.V.Arachi J.K.V., Jeon Y.J. Food applications of chitin and chitosan. Trends Food Sci. Tech (1999) 10, 37-51.
- [109] No H.K., Lee S.H., Park N.Y., Meyers S.P. Comparison of physicochemical binding and antibacterial properties of chitosans prepared without and with deproteinization process. Journal of Agricultural and Food Chemistry (2003) 51, 7659-7663.
- [110] Eikenes M., Alfreden G., Christensen B.E., Militz H., Solheim H. Comparison of chitosans with different molecular weight as possible wood preservatives. Journal of Wood Science (2005) 51, 387-394.
- [111] Methacanon P., Prasitsilp M., Pothsree T., Pattaraarchachai J. Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution, Carbohydrate Polymers (2003) 52, 119-123.
- [112] Tan S.C., Tan T.K., Wong S.M, Khor E. The chitosan yield of zygomycetes a optimum harvesting time. Carbohydrate Polymers (1996) 30,239-242.
- [113] Rungsardthong V., Wongvuttanakul N., Kongpien N., Chotiwaranon P. Application of Fungal chitosan for clarification of apple juice. Process Biochemistry (2005).
- [114] Anthonsen M.W., Varum K.M., Smidsrod O. Solution properties of chitosans: conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation, Carbohydrate Polymers (1993) 22, 193-201.
- [115] Pa J.H., Yu T.L. Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions, Macromolecular Chemistry and Physics (2001) 202, 985-991.
- [116] Rinaudo M., Pavlov G., Desbrières J. Influence of acetic concentration on the solubilization of chitosan. Polymer (1999) 40, 7029-7032.

- [117] Hudson S.M., Jenkins D.W. chitin and chitosan in: EPST. Mark MF. ed. New York : Wiley (2003) 569.
- [118] Sandford P.A. Commercial sources of chitin and chitosan their utilization in : advances in chitin science. KM. Varum ; A. Domard ; O. Smidsrod ; eds. Trondheim : UTNU 6.2003.35.
- [119] Berth G., Dautzenberg H., Peter M.G. Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. Carbohydrate polymers (1998) 36, 205-218.
- [120] Amiali M. Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) thèse en sciences des aliments, université Laval (1999) (Canada).
- [121] Heras, A., Rodriguez N.M., Ramos V.M., 2001. Carbohydr polym (2001) 44,1.
- [122] Muzzarelli R.A.A., Emmanueili M., Mariotti S. Carbohydr Res (1982) 107,199.
- [123] Xie W.N., Xu P.X., Wang WW., Lu Q. P. Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. Biorganic Med Chem let (2001) 11,169.
- [124] Al Mardini F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat (2008) Université de Poitiers.
- [125] Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science (1974) 47, 755-765.
- [126] Hinz C. Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma (2001) 99, 225-243.
- [127] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement. Applied Geochemistry (2007) 22, 249-275.
- [128] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Hazardous Materials (2007) 147, 381-394.
- [129] Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. Journal of Hazardous Materials (2008).
- [130] Kennedy L. J., Vijaya J.J., Ayalvizhi K., Sekaran G. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. Chemical Engineering Journal (2007) 132, 279-287.

- [131] McKay G. Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption* (1998) 4, 361-372.
- [132] COOK D., Newcombe G., Sztajn bok. The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research* (2001) 35, 1325- 133.
- [133] Kumar A., Kumar S., Gupta D.V. Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Hazardous Materials* (2007) 147, 155-166.
- [134] Dascalescu L., Medles K., Das S., Younes M., Mihalcioiu A. Using Design of Experiments and Virtual Instrumentation to Evaluate the Tribocharging of Pulverulent Materials in Compressed – air Devices, Conf, Rec, IEEE/IAS Ann. Meet., Berkeley (2006).
- [135] Azddine K. Utilisation des cendres volantes pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction, Ecole Hassania des travaux publics 2003.
- [136] Mustapha R .Méthodologie des surfaces de réponse pour l'analyse en fiabilité des plates-formes pétrolières offshore fissurées 10/10/2016.
- [137] Casin p. Analyse des données et des panels de données. Ed, Deboeck, université perspective Marketing (1999).
- [138] Vivier S. Stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechnique modélisés par éléments finis. Université Lille1 -Sciences et Technologies (2002).
- [139] Bonnet J.P., Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, (2004) p40.
- [140] Janaki V., Vijayaraghavan K., Oh B.T., Shanthi K., Lee K.J., Ramasamy A.K. Synthesis, characterization and application of cellulose/polyaniline nanocomposite for the treatment of simulated textile effluent, *Cellulose* 2 (2013) 1153-1166.
- [141] Zhu H.Y., Jiang R., Xiao L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 522–526.
- [142] Kyzas G.Z., Lazaridis N.K. Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 32–39.

- [143] Janakia V., Byung-Taek O., Shanthic K., Kui-Jae L., A.K. Ramasamy A.K. Seralathan Kamala-Kannanb. Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. (2012) 162, 974-980.
- [144] Banele V., Phumlani T., Poslet M., Jane C. N., Lucky M. S., Richard M. M. Effects of Precipitation Temperature on Nanoparticle Surface Area and Antibacterial Behaviour of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO Nanoparticles (2013) 4, 365-373.
- [145] Zhen-X. T., Xiu-J. F., Zhi-L. Z., Ting Z., Xin-Yi Z., Lu-E S. Nanosize MgO as antibacterial agent: preparation and characteristics 29 (2012) 775-781.
- [146] Ozacar M., Sengil I.A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource technology*, vol. 96, pp (2005) 791-765.
- [147] Howard, W. T. M. *Biomimetic materials and design: biointerfacial strategies, tissue engineering, and targeted drug delivery*. New York, Marcel Dekker, Chap.10, (2002) 679 p.
- [148] Zemmouri H. Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole Nationale polytechnique, Alger, Algérie (2008).
- [149] Keong Jun, H., Sook Kim, J., Kyoon No, H. et Meyers, S.P. Chitosan as a Coagulant for recovery of proteinaceous Solids from tofu Wastewater. *J. Agric. Food Chem*, 42 (1994) 1834-1838.
- [150] Blanchette M. Mémoire Synthèse Et Caractérisation De Nanoparticules De Fluorures D'yttrium Et De Fluorure De Gadolinium Pour Des Fins D'imagerie Médicale (2014) 38-122 université de Laval Canada.
- [151] Yavuz, A.G., Uygun, A., Bhethanabotla, V.R., Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. *Carbo. Polym.* 75 (2009) 448-453.
- [152] Aly, R.O., Implementation of chitosan inductively modified by c-rays copolymerization with acrylamide in the decontamination of aqueous basic dye solution. *Arabian. J. Chem.* 10 (2017) S121-S126.
- [153] Ghani, A.S., Young, H.C., Conductive Polymer Based on Polyaniline-Eggshell Powder (PANI-ESP) Composites. *J. Phy. Sci.* 21 (2010) 81-97.

- [154] Tiwari T., Singh V. Synthesis and characterization of electrical conducting chitosan-graft-polyaniline, *EXRESS Polym. Lett.* 1 (2007) 308–317.
- [155] Elanchezhian S.S.D., Sivasurian N., Meenakshi S. Recovery of oil from oil-in water emulsion using biopolymers by adsorptive method, *Int. J. Biol. Macromol.* 70 (2014) 399-407.
- [156] Karthikeyan M., Kumar K.K.S., Elango K.P0 Batch sorption studies on the removal of fluoride ions from water using eco-friendly conducting polymer/bio-polymer composites. *Desalin.* 267 (2011) 49–56.
- [157] Karthik R., Meenakshi S. Facile synthesis of cross linked-chitosan-grafted polyaniline composite and its Cr (VI) uptake studies. *Inte. J. Biol. Macromol.* 67(2014) 210–219.
- [158] Bengrine Asma. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, *Mémoire de Magistère, Université Tlemcen* (2011).
- [159] Crini G., Robert C., Gimbert F., Martel B., Adam O., De Giorgi F., et al. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: batch studies. *J Hazard Mater* 153 (2007) 96-106.
- [160] Lagergren S., about the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [161] Gandhi N., Sirisha D., Chandra Sekha K. B., Adsorption of Fluoride (F-) from Aqueous Solution by Using Pineapple (*Ananas comosus*) Peel and Orange (*Citrus sinensis*) Peel Powders. *International Journal of Environmental Bioremediation Biodegradation* 4 (2016) 55-67.
- [162] Herwig U., Klumpp E., Narres H.D., Schwuger M.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18 (2001) 211–222.
- [163] Cases J.M., Villieras F., Michot L. Les phénomènes d'adsorption d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse, connaissance des propriétés structurales, textures et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331 (2000) 763-773.

# **Annexes**

## Annexes

**Tableau 1 :** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du AR42; masse chitosane-PAN= 10 mg

[rouge]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150	200
A (10 <sup>-2</sup> )	2.52	3.81	2.02	2.65	3.12	3.8	14.6	34.43	41.9	52.7	84	37.8	69.6
Qe (mg/g)	44	91	145	193	242	291	316	32	354	379	406	404	363

**Tableau 2 :** effet du pH sur l'adsorption du AR42, masse chitosane-PAN= 10 mg, C<sub>0</sub>= 150 mg/l

A	0.005	0.032	0.108	0.563	1.102	0.428	0.488	0.549
pH	1	2	3	4	5	6	7	8
Qe (mg/g)	748.85	742.68	725.29	621.22	497.94	359.33	303.52	247.71

**Tableau 3 :** effet du temps de contact sur l'adsorption du AR42, masse chitosane-PAN= 10 mg, C<sub>0</sub>= 150 mg/l, pH=4

A	0.596	0.448	0.341	0.302	0.959	0.803	0.563	0.638	0.51	0.458
t (min)	0	10	25	45	65	120	180	270	570	960
Qe(mg/g)	204	340	438	473	530	566	621	604	633	645

**Tableau 4 :** effet de la température sur l'adsorption du AR42, masse chitosane-PAN= 10 mg, C<sub>0</sub>= 150 mg/l, pH=4, t= 3h

300K	A (10 <sup>-2</sup> )	2.52	2.65	14.60	52.78	84.57	37.80	69.60
	Qe (mg/g)	44	193	316	379	406	404	363
310K	A(10 <sup>-2</sup> )	8.4	9.6	41.9	59	106.6	36.6	63.3
	Qe (mg/g)	30	178	257	365	356	415	420
230K	A	0.118	0.103	0.58	0.604	0.304	0.434	0.343
	Qe (mg/g)	23	176	217	361	321	352	372

## Annexes

**Figure 5 :** effet des composites chit-PAN, chit-PAN-EDA, chit-PAN-ECH, chit-PAN-GLA sur l'adsorption de l'AR42

chitosane seul	A	0.783	0.777	0.771	0.768	0.76	0.746	0.741	0.74	0.74	0.741
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	300	1020
	Qe(mg/g)	33	38	44	47	54	66	71	72	72	71
Chit- PAN	A	0.816	0.86	0.785	0.747	0.671	0.736	0.765	0.593	0.6	0.508
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	300	1020
	Qe(mg/g)	72	35	98	129	192	138	114	25	251	328
Chit- PAN- EDA	A	0.722	0.669	0.662	0.606	0.567	0.977	0.266	0.158	0.130	0.120
	t (min)	0	10	25	45	90	120	180	240	300	1080
	Qe(mg/g)	89	137	180	195	231	526	689	713	720	722
Chit- PAN- ECH	A	0.596	0.448	0.341	0.302	0.959	0.803	0.563	0.638	0.51	0.458
	t (min)	0	10	25	45	90	120	180	270	570	960
	Qe(mg/g)	204	340	438	473	530	566	621	604	633	645
Chit- PAN- GLA	A	0.889	0.697	0.635	0.623	0.513	0.509	0.558	0.493	0.226	0.259
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	300	1020
	Qe(mg/g)	546	590	604	607	632	633	622	637	698	690

**Figure 6 :** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du 4R

[colorant]	20	40	60	80	100	150	200	250
A	0.064	0.053	0.05	0.075	0.068	0.587	0.749	
Qe (mg/g)	94	195	295	393	494	701	937	

**Figure 7 :** effet du pH sur l'adsorption du 4R

A	0.185	0.086	0.048	0.056	0.1	0.102	0.149	0.149
pH	1	2	3	4	5	6	7	8
Qe (mg/g)	581	668	705	698	659	656	614	614

## Annexes

**Figure 8 :** effet du composite chit-PAN-EDA sur l'adsorption des colorants

rouge	A	0.816	0.86	0.785	0.747	0.671	0.736	0.765	0.593	0.6	0.508
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	3000	1020
	Qe(mg/g)	72	35	98	129	192	138	114	257	251	328
jaune	A	0.845	0.843	0.809	0.766	0.710	0.705	0.703	0.662	0.602	0.49
	t (min)	0	10	25	45	65	120	180	240	300	1020
	Qe(mg/g)	48	49	78	113	160	164	166	200	250	343

**Figure 9 :** effet du composite chit-PAN-ECH sur l'adsorption des colorants

rouge	A	0.722	0.669	0.622	0.606	0.567	0.977	0.266	0.158	0.130	0.120
	t (min)	0	10	25	45	90	120	180	240	300	1080
	Qe(mg/g)	89	137	180	195	231	526	689	713	720	722
jaune	A	0.813	0.803	0.783	0.612	0.541	0.415	0.329	0.303	0.3	0.179
	t (min)	0	10	25	45	65	120	180	240	300	970
	Qe(mg/g)	74	83	99	241	300	405	476	498	500	601

**Figure 10 :** effet du composite chit-PAN-GLA sur l'adsorption des colorants

Rouge	A	0.596	0.448	0.341	0.302	0.959	0.803	0.563	0.638	0.51	0.458
	t (min)	0	10	25	45	65	120	180	270	570	960
	Qe(mg/g)	204	340	438	473	530	566	621	604	633	645
jaune	A	0.883	0.89	0.771	0.716	0.63	0.586	0.587	0.407	0.23	0.231
	t (min)	0	10	25	45	90	120	180	240	300	1020
	Qe(mg/g)	16	10	109	155	226	263	262	411	558	558

**Figure 11 :** effet du biosorbant sur le AR42

Ch-PAN	0.005	0.01	0.002	0.03	0.04	0.05
A	0.391	0.563	0.178	0.449	0.636	0.571
Qe(mg/g)	784	621	354	215	151	123

## Annexes

**Figure 12 : effet du biosorbant sur 4R**

Ch-PAN	0.005	0.01	0.002	0.03	0.04	0.05
A	0.783	0.587	0.091	0.065	0.081	0.103
Qe(mg/g)	1369	701	371	248	185	148

**Figure 13 : caractérisation du biosorbant**

pH0	1.06	1.922	3.098	4.122	5.184	5.96	7.3	8
pHf	1.586	6.072	7.86	7.93	7.564	7.65	7.556	7.75
Ph	0.526	4.15	4.762	3.808	2.38	1.69	0.256	-0.25

**Figure 14 : effet de la concentration de l'AR42**

[rouge]	10	30	70	150	200
A	0.084	0.098	0.133	0.199	0.526
Qe(mg/g)	30	127	319	704	897

**Figure 15 : étude cinétique des concentrations de l'AR42**

	t (min)	0	10	25	45	65	120	180	240	300
100mg/l	A	0.38	0.18	0.151	0.15	0.142	0.137	0.118	0.092	0.071
	Qe(mg/g)	152	458	465	465	467	468	473	478	483
150mg/l	A	0.801	0.631	0.777	0.617	0.366	0.267	0.099	0.053	0.05
	Qe(mg/g)	17	172	572	608	666	688	727	737	738
200mg/l	A	0.808	0.589	0.695	0.554	0.518	0.467	0.412	0.407	0.398
	Qe(mg/g)	260	461	364	493	881	893	905	906	908

## Résumé

L'objectif de ce travail était d'élaborer des composites à base du Chitosane et du Chitosane modifier et du Chitosane au quel sont intégrés des nanoparticules de MgO, afin de tester le meilleur composite pour l'adsorption de deux colorants anioniques 4R et AR42 et l'étude de l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, aux colorants et aux biosorbants sur la cinétique de biosorption à partir des solutions synthétiques. Dans un premier temps, nous avons procédé à la préparation des composites à base de chitosane soit par polymérisation de la polyaniline ensuite il a été greffé ou réticulé par les différents agents de réticulations tel que Chit-PAN, Chit-PAN-GLA Chit-PAN-EDA, Chit-PAN-ECH soit par les nanoparticules de MgO tel que : Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG avec un temps de calcination de 2h et 5h. Les composites obtenues ont été analysées par des méthodes spectroscopiques telles que FTIR, DSC, DRX, MEB et ATG, nous avons étudié la cinétique de biosorption du AR42 et 4R par les composites élaborés. Le processus d'adsorption du 4R par le composite Chit-PAN a été modélisé et analysé par la méthode RSM. La biosorption du Chit-PAN est meilleur pour les deux colorants. Le composite Chit-NPsMgO-EG avec un temps de calcination de 5 h est beaucoup mieux que le composite Chit-NPsMgO-EG avec un temps de calcination de 2 h.

**Mots clés:** biosorption, colorant, chitosane, polyaniline, réticulation, nanoparticule, RSM.

## Abstract

The objective of this work is the development of composites based on Chitosan and Chitosan modifying and Chitosan to which are integrated nanoparticles of MgO, in order to test the best composite for the adsorption of two anionic dyes 4R and AR42 and the study of the influence of various parameters related to the reaction medium, dyes and biosorbents on the kinetics of biosorption from synthetic solutions. Initially, we proceeded to the preparation of the chitosan-based composites either by polymerization of the polyaniline, then it was grafted or cross-linked by the different crosslinking agents such as Chit-PAN, Chit-PAN-GLA Chit-PAN-EDA, Chit-PAN-ECH is by the nanoparticles of MgO such as: Chit-NPsMgO-NaOH, Chit-NPsMgO-EG with a calcination time of 2h and 5h. The composites obtained were analyzed by spectroscopic methods such as FTIR, DSC, DRX, MEB and ATG, we studied the biosorption kinetics of AR42 and 4R by the elaborated composites. The 4R adsorption process by the Chit-PAN composite was modeled and analyzed by the RSM method. The biosorption of Chit-PAN is better for both dyes. The Chit-NPsMgO-EG composite with a 5 hour calcination time is much better than the Chit-NPsMgO-EG composite with a 2 hour calcination time.

**Key words:** biosorption, dye, chitosan, polyaniline, crosslinking, nanoparticle, RSM.

الهدف من هذا العمل هو تطوير المركبات التي تعتمد على تعديل الشيتوزان و الشيتوزان المتغير والشيتوزان  
تأثير AR42 4R مع أكسيد المغنيزيوم المحاليل الاصطناعية .  
البيولوجية حركة  
البداية الشيتوزان طريق بولي انلين تطعيمها ربطها طريق  
Chit-PAN Chit-PAN -AEDA Chit-PAN-GLA Chit-PAN-ECH هي الجسيمات النانوية MgO  
Chit-NPsMgO-EG Chit-NPsMgO-NaOH : تحميص 2 h 5 h . تحليل  
التحليل الطيفي FTIR DSC DRX MEB ATG حركة البيولوجي AR42 R4  
تصميم عملية R4 Chit-PAN وتحليلها طريقة RSM. تشفير Chit-PAN  
Chit-NPsMgO-EG تحميص 5 بكثير Chit-NPsMgO-EG تحميص ساعتين .  
الكلمات الرئيسية: حيوي, الشيتوزان ، بولي انلين ، جسيمات متناهية الصغر, RSM .